



Bilan de l'ozone troposphérique en Afrique : Apport du programme AMMA-Chimie

Marielle Saunois

► To cite this version:

Marielle Saunois. Bilan de l'ozone troposphérique en Afrique : Apport du programme AMMA-Chimie. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00421963

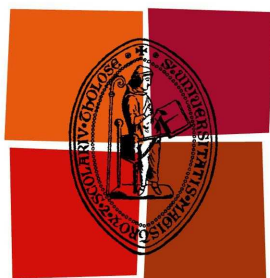
HAL Id: tel-00421963

<https://theses.hal.science/tel-00421963>

Submitted on 5 Oct 2009

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Physique- Chimie de l'Atmosphère

Présentée et soutenue par SAUNOIS Marielle
Le 25 juin 2009

Titre :

*BILAN DE L'OZONE TROPOSPHERIQUE SUR LE CONTINENT AFRICAIN :
APPORT DU PROGRAMME AMMA-CHIMIE*

JURY

Frank ROUX Président
Didier HAUGLUSTAINÉ Rapporteur
Robert VAUTARD Rapporteur
Kathy LAW Examineur
Claire REEVES Examineur
Céline MARI Directrice de thèse
Valérie THOURET Co-directrice de thèse

Ecole doctorale : Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace

Unité de recherche : Laboratoire d'Aérodynamique

Directeur(s) de Thèse : Céline MARI et Valérie THOURET

Rapporteurs : Didier HAUGLUSTAINÉ & Robert VAUTARD

Merci !

Je vais profiter de ces quelques lignes pour exprimer toute ma gratitude aux personnes qui m'ont entourée de près ou de loin durant ces trois dernières années participant ainsi à la réalisation de ce manuscrit. Et ça risque d'être long...

Je tiens à remercier tout particulièrement mes encadrantes Céline et Valérie pour leur appui scientifique, leur suivi attentif de mes travaux sans oublier leur grande disponibilité. Durant ces trois années, j'ai eu le plaisir de passer de la modélisation à l'analyse de données en faisant quelques détours par la campagne de terrain en Afrique et les multiples conférences et réunions ici et ailleurs. Celles-ci ont été maintes fois opportunes pour de fructueuses rencontres. Merci de m'avoir fait vivre tous ces côtés de la recherche dans un cadre serein et riche aussi bien scientifiquement que humainement. Je devrais sans doute insister sur le côté humain (le côté scientifique vous est depuis longtemps acquis!!;-)). Ca joue beaucoup dans les périodes de doute et de stress, et vous m'en avez épargnées énormément. Merci à toutes les deux pour votre gentillesse, vos encouragements, votre reconnaissance et votre ouverture d'esprit. Un grand merci aussi à Jean-Pierre Cammas pour son accueil dans l'équipe, son encadrement lors de mes débuts au LA (stage de M2 et début de thèse) et ses commentaires/avis toujours aussi lumineux.

Je remercie Robert Vautard et Didier Hauglustaine pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse et pour l'attention qu'ils y ont consacrée. Merci à Frank Roux d'avoir présidé mon jury de thèse et aussi à Kathy Law et Claire Reeves d'avoir été examinatrices de ma thèse.

Une thèse, c'est 3 ans, mais c'est aussi et surtout un labo, un bureau et un ordi!! Merci donc à Robert Delmas puis Frank Roux de m'avoir accueillie au LA. Mille (je pourrais aussi dire 10 mille, 100 mille car je ne compte plus les fois où j'ai crié à l'aide) mercis à Laurent, Jérémy, Serge, Juan, Didier et Jacqueline pour tout ce qui a trait à un logiciel, une ligne de commande, un script en bashrc... bref merci à eux d'avoir fait en sorte que la bête sur laquelle j'ai travaillé a pu être domptée à toutes heures du jour!! Merci aussi à ceux qui travaillent à la logistique et en particulier à Gisèle, Karine, Marie-Isabel, Monique et Serge.

Ici, quelques lignes dédiées aux personnes avec lesquelles j'ai travaillé aux travers de diverses études. Merci à Philippe Peyrillé et Jean-Philippe Lafore pour le "don" et le relais du modèle 2D Mésio-NH. Merci à Jean-Pierre Pinty et Andreas Volz-Thomas pour leurs commentaires et appuis pour l'écriture de mon premier papier. Merci à Claire Reeves pour la fructueuse collaboration en basse tropo. Merci à Bastien pour tes connaissances africaines indéniables et à Brice pour les discussions sur les modèles et comment ils s'en sortent (ou pas) avec l'ozone et ses précurseurs dans les tropiques (vaste sujet donc). Et merci à tous ceux du labo avec lesquels j'ai échangé quelques mots (ou plus) de sciences et que je n'énumère pas ici (pardon).

Une partie de ma thèse s'est déroulée hors des frontières françaises, traversons donc

l'Atlantique pour remercier Daniel J. Jacob pour m'avoir accepté et accueilli dans son groupe pour travailler sur GEOS-Chem pendant 3 mois. Merci à tous ceux qui m'ont aidé lors de mon séjour d'une manière ou d'une autre : Philippe, Bob et Jack pour l'info, Jennifer Logan pour nos discussions, et puis aussi Monika, Chris, Lin, Moeko, Lee, Jenny pour mes débuts sur GEOS-Chem, les données sat' et leurs traitements et puis Brenda, Hiroshi et Anne ... Restons hors de frontières de France, faisons un détour par Cotonou (merci Valérie!;-)) : un grand merci à Armand pour son accueil et ses idées de plats extra-ordinaires au sens propre (le serpent "sauce feuilles", les escargots méga! et l'agouti entre autres). Merci à Armand et Philippe pour les lancements réussis de ballons et les soirées passées en leur compagnie, au rythme africain, et en partie à lutter contre le palu à l'aide de la bière (en lotion évidemment). Merci à Marielle (oui toutes les femmes blanches à Cotonou s'appellent Marielle), Nick et les garçons pour leur accueil.

Mes trois ans de thèse ont aussi été l'opportunité d'enseigner à l'Université Paul Sabatier. Merci à J.-F. Georgis, F. Auclair, S. Coquillat et A. Lopes pour m'avoir permis de travailler avec vous et merci aussi aux autres moniteurs avec qui j'ai partagé cette expérience (Yannick, Guillaume, Léa).

Un grand merci à tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires et en particulier à Amandine, Nath', Oliv', Jérôme, Marc, Carlos, Hannah, Nelly, Lola, Julien, Marine, Joël...

Pour la petite histoire de "Comment je suis passée de Paris à Toulouse" : merci à François Ravetta, Claire Granier, Guy Brasseur et puis bien sûr Pierre qui m'a donné une raison de me déraciner et Jean-Pierre Cammas qui m'a proposé un super sujet de stage et de thèse.

Il y a une vie après le bureau (et oui!). Merci à celles qui l'ont animée à Boston (Alexia, Anne, Maria, Rynda, Sally, Katherine, ...). Merci aussi à ceux avec qui j'ai partagé des moments de détente via le sport Lucie et les filles, et puis les incondtionnels des terrains de bad' de l'OBC. Merci à tous les potos que j'ai rencontré ou retrouvé à Toulouse (Pierre, Delph, Steph, Guy, Karine, Pierre T, Xav' et Claire, Nico, Amandine & Antoine, Oliv' et Nath, Carlos, Marc, Damien). Merci aux copains d'avant et de toujours pour votre amitié et vos encouragements : Caro, Jo, Raph', Matthieu, Benoît, Sandy & Vincent, Jihad...

Un remerciement tout particulier à mon vélo : fidèle parmi les fidèles durant plus de 3 ans.

Spéciales dédicaces à "Evidemment" Amandine (the best officemate ever!!), à Nico (fidèle au SO, pour les soirées, les restos du midi, les randos et ton soutien), à Damien (mes soirées sans Jack B. auraient été un peu fade!), et à ceux qui ont subi mes mails et moi au quotidien pendant ces quelques années (Pierre, A&A et Nico entre autres).

Je remercie du plus profond du coeur ma famille pour son inconditionnel soutien et encouragement. Et puis aussi pour votre formidable adaptation à mes déplacements des 5 dernières années (France, Allemagne et USA) et donc à vos destinations de vacances!!;-)



Table des matières

Introduction	11
I Prologue	15
1 L’ozone troposphérique : ses sources et ses puits	17
1.1 Sources d’ozone troposphérique	18
1.1.1 Source stratosphérique et échanges stratosphère-troposphère	18
1.1.2 La production photochimique d’ozone dans la troposphère	19
1.2 Précurseurs d’ozone : sources naturelles et anthropiques	22
1.2.1 Les oxydes d’azote	23
1.2.2 Le méthane	24
1.2.3 Le monoxyde de carbone	24
1.2.4 Les composés organiques volatiles (COVs)	25
1.3 Les puits de l’ozone	27
1.3.1 La destruction photochimique	27
1.3.2 Le dépôt sec	28
1.4 Bilan de l’ozone à l’échelle globale	29
2 Les programmes d’observation : MOZAIC et AMMA	33
2.1 Le programme MOZAIC	34
2.1.1 Historique	34

2.1.2	La qualité des mesures	35
2.1.3	La couverture des mesures	35
2.2	Le programme AMMA	36
2.2.1	AMMA : génèse et objectifs	36
2.2.2	Les mesures aéroportées du FAAM BAe-146 et les radiosondages ozone à Cotonou	38
3	L'Afrique, sa dynamique atmosphérique et ses sources de gaz en trace	43
3.1	Circulation atmosphérique de l'Afrique	44
3.1.1	La dynamique de grande échelle, les cellules de Hadley	44
3.1.2	Les vents de surface et les jets d'altitude	45
3.1.3	Convection et MCSs	48
3.1.4	La mousson de l'Afrique de l'Ouest : une vision 2D	48
3.2	L'Afrique, une région source importante de gaz en trace	49
3.2.1	La végétation	49
3.2.2	Les émissions de NO par les sols	50
3.2.3	Les NO _x par les éclairs	51
3.2.4	Les feux de biomasse	51
3.2.5	Les sources anthropiques	53
II	Etude de la distribution de l'ozone en Afrique de l'Ouest : une approche bidimensionnelle	55
4	L'ozone dans la haute troposphère : influence des sources en surface, des éclairs et de la dynamique de grande échelle	61
4.1	Introduction	62
4.2	Résumé de l'article 1	63
4.3	Article 1 : OZONE MERIDIONAL GRADIENT IN THE WAM UT	65
4.3.1	Introduction	66
4.3.2	MOZAIC data	67

TABLE DES MATIÈRES

4.3.3	Model description	68
4.3.4	Results	71
4.3.5	Bidimensional ozone budget in the WAM system	73
4.3.6	Ozone meridional gradient in the WAM system	74
4.3.7	Conclusion	75
4.4	Conclusions et perspectives	82
5	L’ozone dans la basse troposphère : influence du couvert végétal et de la dynamique des basses couches	85
5.1	Introduction	86
5.2	Résumé de l’article 2	87
5.3	Article 2 : OZONE DISTRIBUTION IN THE AFRICAN LOWER TROPOSPHERE	89
5.4	Conclusions et perspectives	111
III	Caractérisation des masses d’air à Cotonou et transport inter-hémisphérique des feux de biomasse	113
6	Caractéristiques des profils verticaux d’ozone à Cotonou, Bénin	115
6.1	Présentation générale des radiosondages à Cotonou	116
6.1.1	Introduction	117
6.1.2	Résumé de l’Article 3	117
6.1.3	Conclusion	120
6.1.4	Article 3 : OVERVIEW OF COTONOU OZONE SOUNDINGS	120
6.2	Evènement extrême de pollution pétrochimique en décembre 2005	139
6.2.1	Contexte et présentation du cas d’étude	139
6.2.2	Modélisation de la composition chimique des masses d’air	143
6.2.3	Conclusion	146
6.3	Regards sur les feux de biomasse pendant les saisons humides 2005 et 2006	148
6.3.1	32 profils verticaux en saison humide	148

6.3.2	Observations spatiales de CO	149
6.3.3	Variabilité des intrusions et circulation atmosphérique	151
7	Modélisation du transport inter-hémisphérique des feux de biomasse	157
7.1	Modélisation à l'aide de modèles de chimie-transport	159
7.1.1	Présentation des modèles de chimie-transport	160
7.1.2	Comparaison de modèles, GEOSChem et MOCAGE	161
7.1.3	Signatures chimiques des feux de biomasse dans GEOSChem	164
7.1.4	Conclusion	171
7.2	Etude lagrangienne	172
7.2.1	Présentation du modèle Flexpart	172
7.2.2	Prévision du transport du panache	173
7.3	Conclusion	177
	Conclusions et perspectives	181
	Références bibliographiques	185

Introduction

L'ozone (O_3) est un constituant minoritaire de l'atmosphère dont le rapport de mélange varie de 10 ppbv (10^{-9} mole.mole $^{-1}$ d'air) à 10 ppmv (10^{-6} mole.mole $^{-1}$ d'air) environ. Malgré ces concentrations infimes, l'ozone fait partie de ces gaz soulevant un fort intérêt depuis quelques décennies, depuis que les études et les suivis de la composition chimique de l'atmosphère montrent de fortes variations provoquées par diverses activités humaines. En particulier, des études comparatives entre des mesures d'ozone faites au début du XIXe siècle et les mesures actuelles montrent une augmentation notable de la concentration de surface en ozone. L'ozone, formé et présent majoritairement dans la stratosphère, y joue le rôle important de filtre contre le rayonnement ultra-violet, protégeant ainsi la biosphère terrestre. Dans la troposphère, la molécule d'ozone est radiativement active dans l'infrarouge cette fois, et participe à l'effet de serre additionnel calculé entre le pré-industriel et la période actuelle. Cet effet est maximum dans la haute troposphère, proche de la tropopause. De plus, l'ozone joue un rôle clef dans la capacité oxydante de l'atmosphère, capacité à "nettoyer" l'atmosphère des gaz réactifs tels que les dérivés du carbone et de l'azote, car sa photolyse est la source dominante de radical hydroxyl OH, le principal agent "nettoyant" de l'atmosphère. La molécule d'ozone est elle-même oxydante ; en forte concentration, elle est toxique et a des effets nocifs sur les voies respiratoires, de façon générale, elle affecte les être vivants et la biosphère.

L'ozone n'est pas directement émis par des processus naturels ou par des activités humaines. Dans la troposphère sa production photochimique nécessite l'intervention de divers gaz en trace tels que des composés carbonés (monoxyde de carbone, méthane, hydrocarbures) et des composés azotés (oxydes d'azote, NO_x). Ceux-ci, dits précurseurs d'ozone, sont émis dans l'atmosphère par la végétation, les sols ou des processus de combustion (biomasse, fossile).

Les régions tropicales sont un terrain de jeu d'excellence pour l'ozone et la photochimie en général. Tout d'abord, le fort rayonnement et les hautes températures des tropiques sont deux facteurs activant la photochimie. De plus, les régions tropicales sont d'importantes régions sources de précurseurs d'ozone notamment à travers les émissions des feux de biomasse (feux de savanne, feux de forêt), et aussi par la végétation, l'activité électrique et les sols. Les émissions anthropiques participent à une forte pollution urbaine locale dans les grandes villes. Aussi, la dynamique tropicale modulée par l'activité convective des régions

tropicales assure une redistribution particulière des gaz en trace, *via* le transport convectif et la circulation de grande échelle.

Les campagnes africaines précédentes (TROPOZ I, décembre 1987; DECAFE, juin 1988; TROPOZ II, janvier 1991; FOS/DECAFE, janvier 1991; TRACE-A, 1990-1992; STARE et SAFARI, 1992; EXPRESSO, 1996; SAFARI 2000) ont souligné l'importance des sources de composés atmosphériques dans les régions équatoriales et notamment en Afrique. En particulier, les feux de biomasse conduisent à des épisodes de pollution régionale importante durant les saisons sèches. L'ensemble de ces campagnes se sont inscrites dans un cadre temporel et/ou spatial réduit, ne fournissant pas de vision large sur le plan régional, saisonnier ou pluri-annuel. Les données MOZAIC récoltées entre 1997 et 2004 en Afrique Equatoriale ont permis d'établir une première climatologie de la distribution verticale de l'ozone dans cette région tropicale jusqu'alors peu renseignée.

Durant les trente dernières années, l'Afrique de l'Ouest, et particulièrement la région du Sahel, a connu l'une des plus grandes sécheresses à l'échelle d'une région au XX^e siècle. La mousson africaine, source vitale de pluie dans les régions du Sahel, joue également un rôle important à l'échelle globale. L'Afrique de l'Ouest est en effet l'une des principales sources de chaleur à l'échelle continentale et influence de ce fait la circulation atmosphérique planétaire. La dynamique atmosphérique de l'Afrique de l'Ouest et la mousson en particulier consiste en un système couplé océan-surface-atmosphère particulièrement complexe. Lancé en 2001 par des chercheurs français, le programme AMMA (Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine) vise à mieux connaître les mécanismes de la mousson de l'Afrique de l'Ouest (MAO) pour mieux prévoir ses variations et ses répercussions sur le climat local, régional et global mais aussi sur les populations.

Parmi les multiples disciplines abordées dans le programme AMMA, la chimie atmosphérique a fait l'objet du déploiement de diverses plateformes de mesures. Au sein de ses objectifs scientifiques, figurent des problématiques liées à l'ozone et ses précurseurs.

A l'échelle globale, l'Afrique de l'Ouest est une région source importante de gaz en trace précurseurs d'ozone et d'aérosols; elle contribue donc significativement à la capacité oxydante de l'atmosphère, au bilan global de l'ozone troposphérique et à la production d'aérosols (aérosols organiques secondaires). Un fois émis ces gaz peuvent être transportés sur de longues distances du fait de la convection profonde (qui permet une élévation des gaz et particules émis en surface jusque dans la troposphère libre) et des circulations de grandes échelles (cellules de Hadley, Jet d'Est Africain, ...). Les émissions en Afrique peuvent donc affecter les concentrations des oxydants et le climat à l'échelle globale.

D'un point de vue régional, la composition chimique des masses d'air des flux associés à la MAO (Harmattan, flux de mousson, Jet d'Est Africain...) nécessite d'être caractérisée (variations saisonnières, annuelles) et la contribution relative des différentes sources évaluée. La compréhension du mélange de ces flux au niveau de la Zone de Convergence Inter Tropicale (ZCIT) fait partie des questions posées dans AMMA.

Les gaz en trace émis par le sol ou la végétation dépendent des types de végétation et sols, et sont particulièrement sensibles aux précipitations et à la température (entre autres

facteurs). Comprendre la réponse de la végétation et des sols au cycle de la mousson est donc un point primordial si l'on souhaite incorporer des taux d'émissions plus réalistes dans les modèles photochimiques.

La convection profonde permet un transport rapide des constituants en trace entre la couche limite et la troposphère libre. Les processus d'entraînement et de déentraînement associés à la convection profonde déterminent la fraction de l'air venant de la couche limite qui va effectivement atteindre la troposphère libre. Le temps de vie de certains gaz (comme les NO_x par exemple) augmente avec l'altitude, ce qui permet à ces gaz d'être transportés sur de longues distances (transport inter-continental) et la production d'ozone et d'autres oxydants est plus efficace à haute altitude. Une des questions clefs de AMMA est de comprendre le rôle de la convection profonde sur le bilan des principaux agents oxydants (HO_x) de la troposphère et de l'ozone troposphérique en Afrique de l'Ouest. La convection profonde est aussi une source importante en NO_x , ceux-ci jouant un rôle clé dans la production de l'ozone, ainsi qu'un puits pour certains constituants : par lessivage ou bien par interaction avec les surfaces des cristaux de glace. Déterminer la source de NO_x produits dans les nuages convectifs et comprendre le lien entre la micro-physique des nuages et le développement des cellules convectives font partie des objectifs de la campagne AMMA.

Les travaux de thèse détaillés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du programme AMMA et apportent des éléments de réponses à certaines des questions posées concernant le bilan de l'ozone troposphérique en Afrique de l'Ouest. La présente étude réunit le programme AMMA (les radiosondages ozone à Cotonou, Bénin et ses campagnes aéroportées ponctuelles) avec le programme de mesures continues MOZAIC pour mieux répondre aux objectifs scientifiques pré-cités.

Le manuscrit est organisé en trois parties comme suit :

- Une première partie, Prologue, est consacrée à la présentation des diverses briques nécessaires à la construction des travaux scientifiques développés ensuite. Le premier chapitre pose les éléments essentiels à la compréhension de la formation et de la destruction de l'ozone dans la troposphère, détaillant les processus participant à son bilan global. Le second chapitre rappelle les grandes lignes des deux programmes de mesures, MOZAIC et AMMA, et les caractéristiques des mesures sur lesquels repose cette étude. Le chapitre 3 s'attache aux particularités de la dynamique de l'Afrique et de ses sources en précurseurs d'ozone ainsi qu'à l'impact de ceux-ci sur le bilan de l'ozone.
- La seconde partie s'articule autour d'une approche bidimensionnelle (latitude - altitude) de la dynamique et de la chimie de l'Afrique de l'Ouest durant la période de mousson. Elle est basée sur l'utilisation de simulations numériques à méso-échelle dont les résultats, confrontés aux observations, servent à expliquer la distribution méridienne de l'ozone. Elle est découpée en deux chapitres, chacun faisant référence à un article publié ou soumis dans une revue scientifique. En particulier le chapitre 4 s'attache à déterminer les rôles relatifs de la convection profonde (en tant que

moyen de transport des gaz mais aussi en tant que producteur de NO_x en altitude), des sources en surface et de la circulation de Hadley sur la distribution de l'ozone en haute troposphère. Ce chapitre fait l'objet d'un article publié en 2008 dans la revue *Journal of Geophysical Research*. Dans le chapitre 5, les sources par la végétation et les sols, les interactions surface-atmosphère et l'influence du transport par le flux de mousson sont étudiées dans le but de mieux appréhender et comprendre la distribution de l'ozone dans la basse troposphère en Afrique de l'Ouest. L'article correspondant à ce chapitre est soumis au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* et est actuellement publié dans la partie discussion de celui-ci, *ACP Discussion*.

- La dernière partie s'articule essentiellement autour de l'analyse des radiosondages effectués à Cotonou au Bénin durant 26 mois dans le cadre de AMMA. Le chapitre 6 est consacré à la présentation générale de ces mesures et à la compréhension des variations saisonnières des profils verticaux d'ozone sur le côte guinéenne, à Cotonou, Bénin. La première partie du chapitre 6 reprend les points essentiels abordés dans un article soumis à ACP sur la présentation générale des radiosondages à Cotonou. Un cas d'étude de pollution pétrochimique est ensuite exposé. A la fin de ce chapitre, la signature du transport interhémisphérique (sud/nord) de la pollution émise par les feux de biomasse durant l'été boréal est soulignée. Le chapitre 7 est consacré à la modélisation de ce transport inter-hémisphérique des feux de biomasse entre les hémisphères sud et nord et son impact sur l'ozone en Afrique de l'Ouest. La modélisation de ce phénomène à l'aide de modèles de chimie transport (CTMs) est tout d'abord abordée afin de rendre compte des capacités des CTMs à reproduire les signatures enregistrées à Cotonou. Les limites des CTMs vis-à-vis de cette étude sont discutées. Pour étudier plus en détail les processus de transport et leur variabilité, une approche lagrangienne à plus fine échelle est finalement décrite.

Première partie

Prologue

Chapitre 1

L’ozone troposphérique : ses sources et ses puits

Sommaire

1.1	Sources d’ozone troposphérique	18
1.1.1	Source stratosphérique et échanges stratosphère-troposphère . . .	18
1.1.2	La production photochimique d’ozone dans la troposphère	19
1.2	Précurseurs d’ozone : sources naturelles et anthropiques . . .	22
1.2.1	Les oxydes d’azote	23
1.2.2	Le méthane	24
1.2.3	Le monoxyde de carbone	24
1.2.4	Les composés organiques volatiles (COVs)	25
1.3	Les puits de l’ozone	27
1.3.1	La destruction photochimique	27
1.3.2	Le dépôt sec	28
1.4	Bilan de l’ozone à l’échelle globale	29

Dans ce premier chapitre les différents processus aussi bien physiques que chimiques conduisant à la formation et à la destruction de l'ozone troposphérique sont présentés, de façon non exhaustive. L'intérêt particulier des régions tropicales est souligné le long de ce chapitre. Nous verrons que la photochimie de l'ozone fait intervenir de nombreux composés de l'atmosphère dont les sources et les implications dans la formation de l'ozone sont détaillées dans la section 1.2. Ce chapitre est clos par un bilan de l'ozone à l'échelle globale (Sect. 1.4) dans lequel le rôle clef des tropiques et l'ensemble des processus (production/destruction photochimique, dépôt, transport horizontal/vertical) sont rappelés.

1.1 Sources d'ozone troposphérique

Contrairement à d'autres gaz, l'ozone n'est émis ni directement par des processus naturels ni par les activités humaines. Il résulte uniquement de réactions photochimiques. La stratosphère contenant 90% de la quantité globale d'ozone est le principal réservoir de l'ozone troposphérique.

1.1.1 Source stratosphérique et échanges stratosphère-troposphère

La formation de l'ozone dans la stratosphère a lieu au dessus de 30 km, où les radiations ultra-violettes de longueurs d'onde λ inférieures à 242 nm dissocient l'oxygène moléculaire, libérant un atome d'oxygène (O) dans son état fondamental (R.1.1) qui ensuite réagit rapidement avec O_2 en présence d'une tierce molécule stable, notée M, pour former de l'ozone (R.1.2). La molécule M représente N_2 ou O_2 ou toute autre molécule capable d'absorber l'excès d'énergie vibrationnelle et par conséquent de stabiliser la molécule d'ozone ainsi formée. Cette réaction libère de l'énergie sous forme de chaleur correspondant à l'énergie de la liaison O- O_2 , ce qui explique le gradient positif de température observé dans la stratosphère. Cette dernière réaction est la seule réaction aboutissant à la formation de l'ozone aussi bien dans la stratosphère que dans la troposphère. L'ozone formé est ensuite dissocié par des radiations de longueurs d'ondes comprises entre 240 et 320 nm (R.1.3) et réagit aussi avec un atome d'oxygène O (R.1.4) pour former de nouveau du dioxygène et de l'oxygène atomique.



Ce mécanisme de la production d'ozone dans la stratosphère a été proposé par Chapman en 1930. Il rend compte d'un maximum vers 25-30 km de la concentration d'ozone mais a finalement été jugé insuffisant car cette théorie sur-estimait d'un facteur 2 les concentrations

d’ozone. Des cycles catalytiques de destruction de l’ozone via les HO_x ($=\text{OH} + \text{HO}_2$) [Bates et Nicolet, 1950] et via les NO_x ($=\text{NO} + \text{NO}_2$) [Crutzen, 1970] doivent être pris en compte pour comprendre la chimie stratosphérique de l’ozone. L’influence des CFCs sur la destruction de l’ozone a été mise en évidence à partir du milieu des années 1970 [Stolarski et Cicerone, 1974; Molina et Rowland, 1974; Rowland et Molina, 1975].

L’ozone stratosphérique est transporté au travers de la tropopause lors des dites "intrusions stratosphériques" [Danielsen, 1968]. Ces filaments d’air stratosphérique apportent de l’air sec et riche en ozone dans la troposphère. Ces phénomènes ont essentiellement lieu aux moyennes latitudes durant le printemps. Cette source naturelle d’ozone dans la troposphère est assez incertaine. Elle a été estimée à environ $475 \text{ Tg}(\text{O}_3) \text{ an}^{-1}$, mais elle varie entre 340 et $790 \text{ Tg}(\text{O}_3) \text{ an}^{-1}$ selon les modèles [European Commission, 2003]. Dans les régions subtropicales, les foliations de tropopause ou les filaments d’air stratosphériques peuvent intervenir suite aux ondulations des courants-jets subtropicaux comme ceux observés pendant la campagne TROPOZ II dans les Antilles [Gouget et al., 1996], ou bien au dessus de l’Océan Atlantique équatorial vers l’Afrique du Sud [Leclair De Bellevue et al., 2006].

Dans les tropiques, les intrusions stratosphériques sont plus rares. Par contre, les échanges de la troposphère vers la stratosphère conditionnent la distribution de la vapeur d’eau dans la stratosphère et par suite influe sur la chimie stratosphérique (distribution des espèces solubles dans la glace, concentration des HO_x et destruction de l’ozone via la formation de nuages stratosphérique polaires). Les mécanismes d’échange sont toujours en cours de débat, entre les partisans d’un transport lent à grande échelle [Folkins et al., 1999] et ceux partisans d’un transport rapide et irréversible associé à la convection profonde particulièrement active dans les tropiques au niveau de la Zone de Convergence Inter-Tropical (ZCIT ou ITCZ en anglais) [Ricaud et al., 2007]. Ce dernier phénomène a été mis en évidence par [Danielsen, 1993] et de récentes observations appuient cette théorie sans pour autant trancher sur la question de la possible hydratation ou déshydratation consécutive de la stratosphère [Sherwood et Dessler, 2002; Dessler, 2002; Corti et al., 2008; Chaboureau et al., 2007]. Récemment, Fueglistaler et al. [2009] ont proposé une revue de la tropopause tropicale (TTL) dans laquelle ils présentent les observations de diverses grandeurs dynamiques et chimiques et discutent les processus dynamiques, radiatifs et chimiques entrant en jeu dans la TTL.

1.1.2 La production photochimique d’ozone dans la troposphère

Cycle photochimique de NO_2 , NO et O_3 Comme mentionné dans le paragraphe précédent, la seule réaction formant de l’ozone qui a lieu dans l’atmosphère est la réaction (R.1.2) entre un atome d’oxygène et une molécule de dioxygène. Cependant, comme seul le rayonnement solaire au delà de 290 nm environ pénètre dans la troposphère, O_2 ne peut plus être la source de l’atome d’oxygène car il n’absorbe que les radiations de longueurs d’onde plus courtes que cette limite. Dans la troposphère, la source de O est alors fournit

par la photolyse de NO_2 à des longueurs d'onde inférieures à 424 nm (R.1.5), la formation de l'ozone s'ensuit selon la même réaction (R.1.2).



Une fois formé, O_3 réagit avec NO pour régénérer NO_2 selon R.1.6.



De ces trois dernières réactions un équilibre dynamique chimique s'établit entre NO_2 , NO et O_3 . Ce cycle de bilan nul conduit à une rapide conversion entre NO et NO_2 , cela justifie de regrouper dans une même famille les oxydes d'azote : $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$.

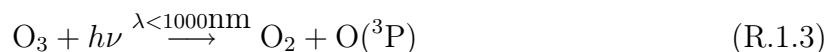
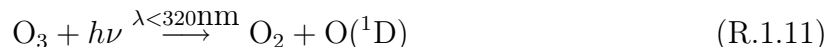
Mécanismes conduisant à la production nette d' O_3 La production nette de l'ozone a lieu dès lors que la reconversion de NO en NO_2 ne met pas en jeu l'ozone mais un autre composé tel que les radicaux hydroperoxyl (HO_2) ou les radicaux peroxy (RO_2 , où R représente une chaîne organique). Les réactions de ces radicaux avec NO forment NO_2 ainsi que de nouveaux radicaux (le radical hydroxyle (OH) et les radicaux RO respectivement) et ceci, sans consommer d' O_3 (réactions R.1.7 et R.1.8).



Ces radicaux (HO_2 et RO_2) résultent de l'oxydation des composés carbonés tels que le monoxyde de carbone (CO), le méthane (CH_4) et d'autres hydrocarbures dont nous parlerons par la suite et que nous notons de façon générique RH .



Le principal agent oxydant de la troposphère est le radical hydroxyle OH . Nous avons vu que la photolyse de l'ozone libérait un atome d'oxygène soit dans son état fondamental (noté O ou $\text{O}(^3\text{P})$) ou dans un état excité (noté $\text{O}(^1\text{D})$).



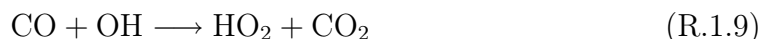
Environ 90% de $\text{O}(^1\text{D})$ est ramené dans l'état fondamental $\text{O}(^3\text{P})$ par collisions avec les molécules d'azote et d'oxygène (R.1.12). L'ensemble des atomes d'oxygène dans l'état fondamental se recombine rapidement avec O_2 pour former O_3 (R.1.2). Les 10% restant des

atomes $O(^1D)$ réagissent avec la vapeur d'eau présente dans la basse troposphère sous un rapport de mélange de l'ordre de 10^4 ppmv (1%), pour former 2 radicaux hydroxyle OH (R.1.13).

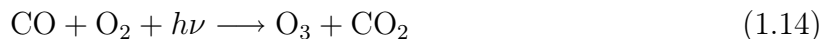


La principale source de OH est la photolyse de l'ozone. La suite de réactions écrites ci-dessus de R.1.11 à R.1.13 forme environ 0.2 radicaux OH par molécule d' O_3 photolysée. D'autres sources telles que la photolyse des aldéhydes et des peroxydes contribuent aussi à la production de OH ainsi que les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures RH par OH lui-même.

La production photochimique nette de l'ozone résulte donc de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et des hydrocarbures (RH) en présence d'oxydes d'azote selon la suite de réaction suivante :



aboutissant au bilan :



Dans ce cycle, ni NO ni NO_2 n'est consommé, les NO_x sont des catalyseurs de la production photochimique de l'ozone. Cet ensemble de réaction peut se répéter jusqu'à ce que le cycle soit rompu lors de la perte d'une de ces molécules dans une réaction de terminaison, comme par exemple la réaction entre OH et NO_2 formant de l'acide nitrique HNO_3 ,



Dans le cycle présenté ci-dessus ou ceux obtenus en considérant un hydrocarbure RH (pouvant décrire par exemple n'importe quel composé organique volatil, COV), les radicaux OH, RO, HO_2 et RO_2 apparaissent aussi comme des catalyseurs. En particulier HO_2 est le radical qui se propage dans la chaîne. La propension de l'atmosphère à la formation de l'ozone est de fait essentiellement proportionnelle à la longueur de la chaîne de ce cycle, c'est-à-dire aux nombres de radicaux libres qui vont se propager avant terminaison de la chaîne par une réaction de type R.1.15. Par conséquent l'efficacité de la production de

l'ozone correspond à l'équilibre entre la propagation du radical libre dans le cycle et le taux des réactions de terminaison de la chaîne. Dans le cas d'une atmosphère riche en NO_x (*i.e.*, $[\text{NO}_x]/[\text{COVs}]$ grand), la compétition a lieu entre la réaction R.1.9 et la réaction de terminaison R.1.15. Dans une atmosphère pauvre en NO_x (*i.e.*, $[\text{COVs}]/[\text{NO}_x]$ grand), les réactions de terminaison dominantes sont les réactions entre les radicaux peroxy (RO_2) avec eux-même ou entre eux pour former des peroxydes. La formation de l'ozone est alors déterminée par la compétition entre les réactions entre NO et les radicaux peroxy (type R.1.7) et les réactions de terminaison des radicaux peroxy. La production de l'ozone est donc directement dépendante de la concentration en NO_x .

La production de l'ozone peut être évaluée grâce aux modèles globaux incluant des schémas décrivant les réactions photochimiques. Par exemple, *Horowitz et al.* [2003] ont étudié la production de l'ozone à l'échelle globale à l'aide du modèle MOZART-2. Ils ont estimé que 75% de la production globale ($5258 \text{ Tg}(\text{O}_3) \cdot \text{an}^{-1}$) de l'ozone troposphérique a lieu dans les tropiques et essentiellement dans les basses couches de la troposphère (couche limite continentale) et dans la haute troposphère. Cette variabilité spatiale est liée à la distribution des précurseurs d'ozone (et donc leurs sources) et en particulier celle des oxydes d'azotes.

La production de l'ozone a été présentée ci-dessus à partir de l'oxydation du CO car elle met en jeu assez peu de réactions. Par contre la chaîne débutant par l'oxydation d'un composé organique volatile est plus complexe. Dans les modèles, les schémas chimiques incluent ces réactions avec plus ou moins de détail selon l'étude faite et son objectif. Aujourd'hui, les réactions en phase gazeuse des composés organiques autre que le méthane avec OH, NO_3 et O_3 (réactions non détaillées ici) sont plutôt bien comprises. Par contre les produits formés à partir de ces réactions, le détail des mécanismes réactionnels et leur impact sur la chimie troposphérique sont moins bien connus [*Atkinson et Arey*, 2003; *Mellouki et al.*, 2003]. Le mécanisme détaillé de l'oxydation de l'isoprène par exemple fait intervenir de nombreuses réactions impliquant des centaines de produits et composés intermédiaires et des incertitudes subsistent, en particulier sur la chimie dans des conditions de très faibles concentrations de NO_x [*Fan et Zhang*, 2004].

1.2 Précurseurs d'ozone : sources naturelles et anthropiques

Comme nous venons de le voir, la production nette de l'ozone résulte de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et des hydrocarbures (RH) en présence d'oxydes d'azote. Certains de ces gaz sont émis en surface ou en altitude par des processus naturels ou anthropiques développés dans cette section.

1.2.1 Les oxydes d’azote

Les oxydes d’azote NO_x sont essentiellement émis sous la forme de monoxyde d’azote NO. Une fois dans l’atmosphère, NO est rapidement converti en NO_2 comme vu précédemment. Dans la troposphère, 75% des émissions de NO_x proviennent de sources anthropiques due à la combustion d’énergies fossiles et de biomasse. Les processus de nitrification/dénitrification des sols sont aussi une source importante de NO_x favorisée par l’utilisation d’engrais. A côté de ces sources de surface, il existe deux autres sources de NO_x se situant en altitude, l’une due aux émissions des avions et l’autre liée à l’activité électrique. La chaleur le long des éclairs permet de dissocier les molécules d’oxygène et d’azote qui se recombinent en NO. Cette source bien que faible en quantité relative est cependant importante car la durée de vie des NO_x augmente avec l’altitude, inférieure à 1 jour dans les basses couches, elle atteint ~ 4 jours vers 10 km d’altitude. Etant donnée la courte durée de vie des NO_x dans la troposphère, leur distribution est très hétérogène à l’échelle du globe et reflète en général la localisation des régions sources. Ce temps de vie est principalement contrôlé par l’oxydation de NO_2 en HNO_3 via OH (R.1.15), ce puits étant plus important dans les basses couches. Le temps de vie de l’acide nitrique est plus long que celui des NO_x de telle sorte que ces concentrations sont 5 à 10 fois supérieures à celles de ces derniers loin des sources. Le principal puits de HNO_3 est son lessivage par les précipitations du fait de sa grande solubilité. S’il n’est pas déposé au sol, HNO_3 peut être un réservoir pour les NO_x et régénérer ceux-ci soit par photolyse soit par oxydation avec OH. Un autre composé peut servir de réservoir de NO_x , le peroxy acétyle nitrate (PAN, $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$), produit de l’oxydation de NO_2 avec l’acétaldéhyde (CH_3CHO). Le PAN ne se dépose pas sur les surfaces, et sa principale destruction est une décomposition thermique qui régénère NO_2 . Sa durée de vie étant de quelques mois à 250 K, le PAN peut être transporté sur de longues distances une fois dans la haute et moyenne troposphère et ensuite se décomposer en NO_2 loin de sa source. Le transport à grande échelle du PAN joue donc un rôle important dans le cycle des oxydes d’azotes et donc dans l’impact de l’activité humaine sur la distribution globale des composés atmosphériques et plus seulement régionale.

Les régions tropicales jouent un rôle clef sur le bilan des oxydes d’azote. Elles sont non seulement une source importante de NO_x en surface par les feux de biomasse notamment. Mais étant fortement affectées par la convection, ces régions sont particulièrement sensibles à la source de NO par les éclairs. A cela, s’ajoutent les processus dynamiques liés à la convection : le transport rapide de la couche limite vers la haute troposphère où la durée de vie des NO_x est plus grande et le lessivage de HNO_3 , réservoir de NO_x , par les précipitations.

La modélisation des équilibres photochimiques sur-estime généralement le rapport $\text{HNO}_3 / \text{NO}_x$ dans les régions reculées de la troposphère. Cette différence entre l’état d’équilibre simulé et les observations a nourrit des spéculations sur un mécanisme manquant dans la chimie et permettant de convertir HNO_3 en NO_x dans la haute troposphère [Chatfield, 1994; Haughustaine et al., 1996; Tabazadeh et al., 1998,]. Il a été montré que cette différence résultait en premier lieu de la convection et des éclairs, via le transport rapide d’air

riche en NO_x venant de la couche limite, la production de NO par l’activité électrique et enfin le lessivage de HNO_3 par les précipitations. Ces processus perturbent le système chimique avant que l’état d’équilibre ne soit atteint [Jaeglé *et al.*, 1998; Bertram *et al.*, 2007]. Reproduire correctement les concentrations d’oxydes d’azote et de leur réservoirs et les rapports HNO_3/NO_x ou PAN/NO_x dans les modèles numériques globaux est sensible, non seulement du fait des incertitudes sur les sources, mais aussi à cause de la convection (sa paramétrisation) et des incertitudes sur le lessivage convectif de HNO_3 , en particulier par la glace [Staudt *et al.*, 2003; von Kuhlmann *et Lawrence*, 2006].

1.2.2 Le méthane

Le méthane, gaz majoritairement biogénique, est rejeté lors des processus de décomposition bactérienne de la matière organique dans des conditions d’anaérobie (surfaces inondées et inondables, surface couverte de déchet). Le méthane est aussi émis lors de pertes et de dégazage des installations charbonnières, pétrolières et gazières ainsi que lors de la combustion de la biomasse. Il possède un temps de vie long (≈ 8 ans), ce qui fait de lui le composé carbonné le plus important après le CO_2 avec un rapport de mélange actuel de l’ordre de 1,75 ppm dans l’hémisphère Nord et 1,65 ppm dans l’hémisphère Sud, cette différence étant due à des sources prédominantes au nord où il peut s’accumuler pendant un an (temps nécessaire au transport entre les deux hémisphères). Son principal puits est l’oxydation par les radicaux hydroxyles (87%), les puits secondaires étant sa destruction dans la stratosphère et son absorption microbienne dans les sols [Seinfeld *et Pandis*, 2006]. Une fraction non détruite s’accumule dans l’atmosphère à raison de $+22 \text{ Tg}(\text{CH}_4)\text{an}^{-1}$ [Seinfeld *et Pandis*, 2006].

1.2.3 Le monoxyde de carbone

L’oxydation du méthane par OH contribue avec le même ordre de grandeur que les processus technologiques de combustion et industriels, la combustion de la biomasse et l’oxydation des hydrocarbures non méthaniques à la source de CO. Malgré de grandes incertitudes, environ 2/3 du CO est émis directement et 1/3 est produit dans l’atmosphère. Comme pour le méthane son principal puits est l’oxydation par OH. Celle-ci étant plus rapide que celle du méthane, les taux de CO sont plus faibles dans l’atmosphère, de l’ordre de 90 ppbv [Delmas *et al.*, 2005] et le temps de vie du CO est de l’ordre de 2 mois. La variabilité spatiale du CO est plus grande que celle du méthane mais plus petite que celle des NO_x . Sa concentration peut être 5 à 10 fois plus élevée proche des sources que dans des régions reculées (océaniques par exemple). Sa relative longue durée de vie lui permet d’être transporté loin des sources, ce qui explique pourquoi il est souvent utilisé comme traceur des sources d’hydrocarbures (pollution anthropique ou feux de biomasse).

Les régions tropicales participent à environ 65% des émissions directes de CO et à

environ 75% de la production photochimique globale du CO dans la troposphère selon l’étude de *Horowitz et al.* [2003]. Les auteurs de cet article compare leur bilan de CO avec d’autres études et ils notent en particulier l’incertitude existant sur les émissions directes de CO et celles des composés organiques volatiles et leur influence sur le bilan global du CO. Par exemple l’oxydation de l’isoprène explique entre 9 et 16% de la quantité de CO troposphérique selon les inventaires d’émissions [*Pfister et al.*, 2008]. *Shindell et al.* [2006] montrent que la plupart des modèles globaux sous-estime les concentrations de CO, en particulier dans l’hémisphère nord et ils suggèrent que les émissions annuelles issues de la combustion d’énergie fossile en Asie de l’est et les émissions saisonnières des feux de biomasse en Afrique centrale sont grandement sous-estimées dans certains inventaires actuels.

1.2.4 Les composés organiques volatiles (COVs)

Le terme "composés organiques volatiles" (COVs ou VOCs en anglais) décrit l’ensemble des gaz organiques exceptés le CO et le CO₂. Les COVs jouent un rôle majeur dans la chimie de la troposphère aussi bien à l’échelle urbaine qu’à l’échelle rurale. A 90% d’origine naturelle, les COVs sont essentiellement émis par la végétation et majoritairement sous la forme d’isoprène (C₅H₈) et de terpènes (C₁₀H₁₆) [*Delmas et al.*, 2005]. Les 10% d’origine anthropique résultent des combustions fossiles et de biomasse à parts égales. Les COVs sont émis par la combustion fossile majoritairement dans l’hémisphère nord, cependant l’augmentation de la densité de population dans les pays en voie de développement associée à la généralisation de l’utilisation de véhicules accroît ces émissions dans l’hémisphère sud. En ce qui concerne les pays tropicaux, la combustion de la biomasse est une des principales sources de COVs avec la végétation dense des forêts et savannes. L’élimination de ces COVs de l’atmosphère s’effectue essentiellement par réaction d’oxydation avec OH ou O₃ de jour, ainsi que NO₃ de nuit. Leur réactivité avec OH, O₃ et NO₃ est très variable, ce qui explique des durées de vie s’échelonnant entre quelques heures et quelques jours et des distributions spatiales très hétérogènes. Les temps de vie photochimique des COVs sont petits devant le temps de vie du CO (2 mois) ou du méthane (10 ans). Alors que le méthane et le CO participent à la production d’ozone à l’échelle globale et régionale, les COVs ont un effet plutôt local sur celle-ci.

Les relations entre l’ozone et ses précurseurs ne sont pas linéaires. Deux régimes de la production d’ozone sont distingués : le régime sensible aux NO_x (la production d’ozone augmente avec la quantité de NO_x disponible et change peu avec l’augmentation de COVs) et le régime sensible aux COVs (la production d’ozone augmente avec les COVs et diminue avec les NO_x). La Figure 1.1 illustre ces deux régimes de la production d’ozone et souligne les difficultés rencontrées lors de la mise en place de politiques environnementales visant à la réduction d’ozone dans les régions polluées. Il est nécessaire de connaître le régime photochimique considéré afin que les mesures de réductions soient efficaces.

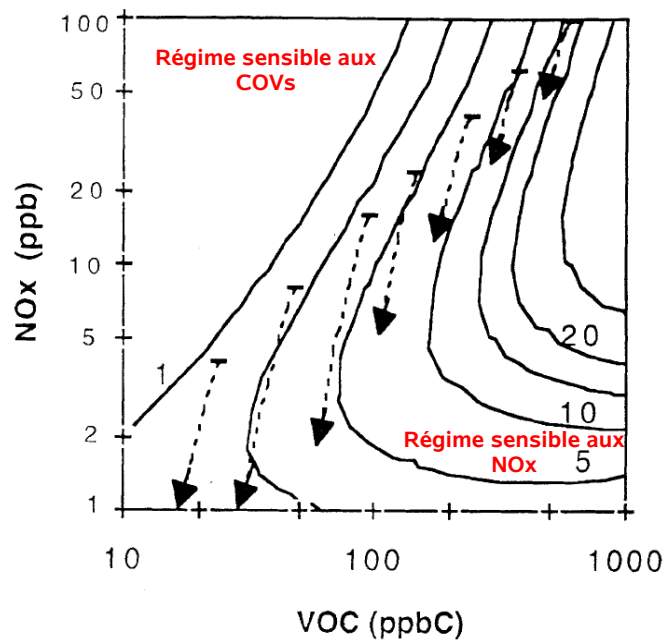


FIGURE 1.1 – Isoplèthes représentant le taux de production nette de l’ozone (1, 2.5, 5, 10, 15, 20, 30 ppbv/h) en fonction des concentrations en COVs (ppbC) et NO_x (ppbv) dans des conditions moyennes d’un jour d’été de ciel clair. Les Flèches noires montrent l’évolution des concentrations de COVs et NO_x dans une masse d’air sur une période de 8 h (entre 9 h et 17 h) à partir d’un rapport COVs/ NO_x de 6, avec une spéciation typique des centres urbains aux USA. Tiré de *Sillman* [1999].

1.3 Les puits de l'ozone

Nous avons pour le moment expliquer les processus de formation de l'ozone dans la troposphère ainsi que lister succinctement les différents gaz en trace dits "précurseurs d'ozone" car nécessaires à sa production photochimique. Nous allons à présent détailler les processus aboutissant à une perte nette d'ozone : la destruction photochimique et le dépôt sec sur les surfaces (sol, végétation).

1.3.1 La destruction photochimique

Le principal puits photochimique de l'ozone est l'ensemble des réactions (R.1.11), (R.1.12) et (R.1.13) lié à sa photolyse. Cette voie d'élimination dépendant de la quantité de vapeur d'eau, elle est donc plus efficace aux faibles latitudes (c'est-à-dire les tropiques) et altitudes, où le rayonnement est plus intense et l'humidité plus grande.

Nous avons vu aussi que la présence simultanée de radicaux et de NO favorisent la production nette d'ozone car les réactions (R.1.7) et (R.1.8) déplacent l'équilibre entre NO et NO₂ sans consommer d'ozone par réaction avec NO. Ceci reste valable tant que le rayonnement solaire permet la photodissociation de NO₂ et la production de OH. De nuit, la réaction de O₃ avec NO domine alors, ce qui conduit à une destruction nette de l'ozone. Ce processus est d'autant plus important que les concentrations de NO sont élevées, comme en ville (>100 ppbv), l'ozone étant alors consommé par NO. On parle de titration de l'ozone par NO.

A l'inverse en l'absence de NO, le radical HO₂ va réagir avec O₃ pour permettre la conversion de HO₂ en OH (R.1.15).



Lorsque la réaction R.1.16 remplace la réaction R.1.7, alors l'oxydation de CO (et des autres hydrocarbures) aboutit à la destruction de l'ozone. Nous voyons ainsi apparaître un niveau critique de NO_x qui décide du sort du radical HO₂. Le seuil de concentration en NO_x en dessous duquel O₃ est détruit et au dessus duquel il est produit dépend des concentrations locales de O₃ (et de la production en HO_x = OH + HO₂ en fait). La limite entre une production nette positive et négative correspond à la surface à un rapport de mélange d'environ 55 pptv en NO_x (Fig. 1.2). En haute troposphère, la production nette d'ozone est toujours positive, par contre elle tend vers une asymptote nulle en atmosphère peu polluée en NO_x. Cependant, dans le cas d'une atmosphère riche en NO_x, la production d'ozone varie non-linéairement avec la concentration en NO_x. Elle augmente jusqu'à atteindre un maximum (pour un rapport de mélange en NO_x de 200 ppt environ à 10 km d'altitude) pour ensuite diminuer. Par conséquent dans les régions très polluées en NO_x pour lesquelles la production d'ozone se situe au delà de ce maximum, une augmentation des NO_x entraîne une diminution de la production d'ozone.

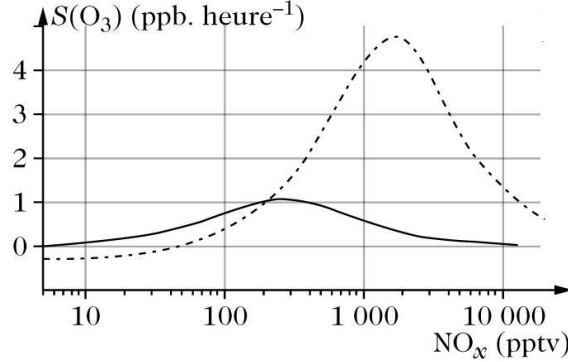


FIGURE 1.2 – Production photochimique nette de l’ozone en fonction des concentrations en NO_x . Cas de la couche limite continentale avec $P(\text{HO}_x) = 2.5 \cdot 10^6 \text{ molécules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ en trait tireté. Cas de la haute troposphère avec $P(\text{HO}_x) = 2.5 \cdot 10^4 \text{ molécules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ en trait plein. D’après Brune [2000] et tiré de Delmas *et al.* [2005].

La destruction photochimique de l’ozone a été évaluée par Horowitz *et al.* [2003] à l’aide du modèle MOZART-2. Ils ont estimé que 75% de la destruction photochimique ($4749 \text{ Tg}(\text{O}_3) \cdot \text{an}^{-1}$) de l’ozone troposphérique a lieu dans les tropiques et essentiellement dans les basses couches de la troposphère, où d’une façon générale, la photochimie est plus rapide et active. Le rôle des espèces halogénées réactives (comme Cl, Br) dans la chimie troposphérique fait l’objet de nombreuses études controversées et diverses observations semblent montrer l’existence de la destruction de l’ozone par les halogénés dans la couche limite continentale et pas seulement dans les régions polaires [Platt et Hönniger, 2003].

En dehors de la couche limite de surface, où les effets de surface sont importants, ou bien dans la couche limite maritime, l’élimination de l’ozone par la photochimie est son principal puits dans la troposphère. Cependant, au dessus des continents, la vitesse de dépôt sec de l’ozone est un ordre de grandeur plus grand qu’au dessus des océans, le dépôt sec de l’ozone entre en compétition avec la destruction photochimique et peut devenir le processus d’élimination dominant.

1.3.2 Le dépôt sec

Le dépôt sec des espèces gazeuses et des particules correspond à leur transport entre l’atmosphère et les surfaces en l’absence de précipitation, en fait à leur absorption ou adsorption au niveau de la surface sur le sol, la végétation, *etc.*... Ce processus dépend de trois facteurs principaux tels que le niveau de la turbulence atmosphérique (ce qui implique différents comportements entre le jour et la nuit), les propriétés chimiques de l’espèce et la nature de la surface. Une vitesse dite de dépôt sec, $v_d = \frac{F_c}{c(z)}$ avec F_c le flux vertical de l’espèce considérée et $c(z)$ la concentration de l’espèce à l’altitude z , est usuellement utilisée

pour paramétrer ce processus. En ce qui concerne l’ozone, v_d varie de 0.07 cm s^{-1} au dessus de l’océan à 0.4 cm s^{-1} en moyenne au dessus du continent. Cependant, les vitesses de dépôt continentales de l’ozone présentent une grande variabilité avec des valeurs faibles au dessus des régions désertiques (0.1 cm s^{-1}) et des valeurs élevées au dessus des forêts tropicales denses. Durant la campagne amazonienne Amazonian Boundary Layer Experiment (ABLE) 2B [Fan *et al.*, 1990], lors des travaux de Matsuda *et al.* [2006] sur une forêt tropicale en Thaïlande et durant la campagne LBA-EUSTACH à Rondonia au Brésil [Rummel *et al.*, 2007], les flux d’ozone ont été mesurés continument au dessus des forêts tropicales pendant la saison humide et des vitesses de dépôt pour l’ozone de l’ordre de $1.8\text{--}0.26 \text{ cm s}^{-1}$, $0.25\text{--}0.65 \text{ cm s}^{-1}$ et $0.3\text{--}1.5 \text{ cm s}^{-1}$ respectivement ont été calculées. La variabilité des vitesses de dépôt est entre autre fonction de l’heure du jour avec des valeurs plus fortes de jour que de nuit du fait d’une turbulence atmosphérique plus importante et d’une ouverture stomatale plus large favorisant l’absorption ou adsorption sur les surfaces végétales. Le dépôt sec d’ozone est son principal puits dans la couche limite atmosphérique (CLA) et peut entraîner une perte nette d’ozone de l’ordre de $-2.0 \text{ ppbv jour}^{-1}$ dans la CLA de la forêt amazonienne pendant la saison humide [Jacob *et Wofsy*, 1990].

1.4 Bilan de l’ozone à l’échelle globale

Les réactions photochimiques qui influencent le bilan de l’ozone ont été présentées dans les paragraphes précédents et nous avons vu le rôle important des oxydes d’azotes, catalyseurs de la formation de l’ozone et dont les niveaux peuvent déterminer une production nette positive ou négative de l’ozone. De plus, le dépôt sec de l’ozone est un puits essentiel dans la couche limite continentale en particulier dans les atmosphères tropicales. Faire un bilan de l’ozone sur l’ensemble de la troposphère ou sur des régions spécifiques nécessitent d’inclure le transport de celui-ci au sein de la troposphère ainsi que les échanges stratosphère-troposphère. La Figure 1.3.a présente les différents termes du bilan global de l’ozone troposphérique incluant, le transport, le dépôt sec et la production et la destruction chimique de l’ozone, $P(\text{O}_3)$ et $L(\text{O}_3)$. D’un point de vue global, les différents termes s’équilibrent car les concentrations d’ozone varient assez peu d’une année sur l’autre ($< \pm 2\%$ par an). Notons les fortes valeurs des termes $P(\text{O}_3)$ et $L(\text{O}_3)$, et leurs variabilités dont la principale cause est la variabilité des concentrations en NO_x avec des valeurs plus importantes au dessus des continents qu’au dessus des océans par exemple. Le transport venant de la stratosphère est fortement sensible d’un modèle à un autre comme souligné précédemment. Ici ce terme est sans doute légèrement surestimé impliquant une production chimique nette négative car le dépôt seul ne contre balance pas la source stratosphérique.

Ce bilan de l’ozone quasi-nul globalement ne révèle rien des disparités et particularités régionales. La coupe méridienne latitude-altitude de la moyenne zonale de la production photochimique nette de l’ozone (Fig. 1.3.b) montre que celle-ci est positive au voisinage de la surface et au-dessus de 7 km dans les régions tropicales, liée à de plus fortes valeurs de

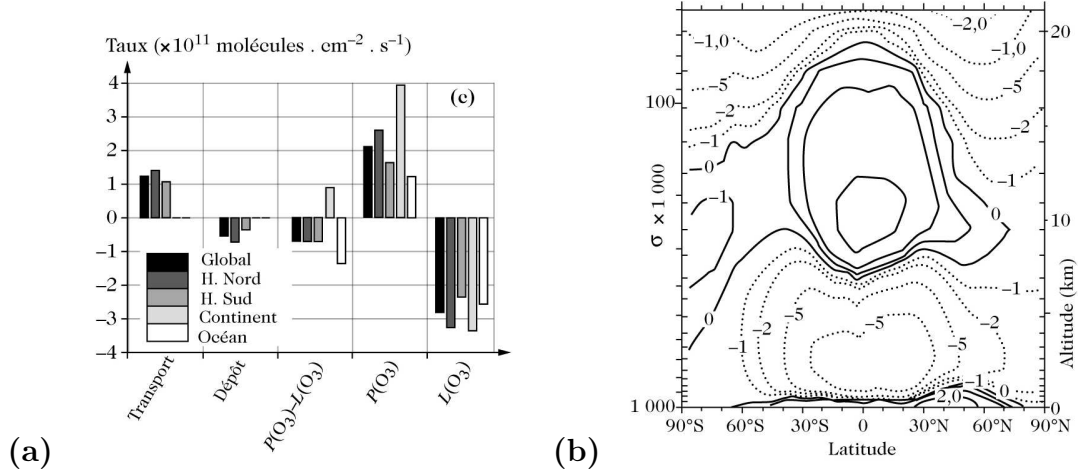


FIGURE 1.3 – (a) Bilan de l’ozone sur l’ensemble de la troposphère, les hémisphères nord et sud, les continents et les océans. Le terme de transport inclue le transport depuis la stratosphère et le transport inter-hémisphérique. La production chimique, la perte chimique et la production chimique nette sont notées $P(\text{O}_3)$, $L(\text{O}_3)$ et $P(\text{O}_3)-L(\text{O}_3)$. (b) Coupe méridienne latitude-altitude des moyennes zonales de la production photochimique nette d’ozone, $P(\text{O}_3)-L(\text{O}_3)$, exprimées en ppbv par jour. L’échelle de gauche représente la pression normalisée à sa valeur au sol. D’après *Crutzen et al.* [1999] et tiré de *Delmas et al.* [2005].

NO_x . Dans les basses couches de l’atmosphère, cette forte production est liée aux importantes émissions industrielles et automobiles dans l’hémisphère nord et aux fortes émissions dues à la combustion de la biomasse dans les régions tropicales. Les régions tropicales sont caractérisées par un fort ensoleillement permettant une photolyse importante de l’ozone. Associées à un taux d’humidité important favorisant la formation de radicaux OH, ces régions combinent donc des conditions favorables pour convertir NO en NO_2 sans consommer d’ozone. De plus l’activité convective forte dans les tropiques au niveau de la ZCIT implique à la fois un transport vertical rapide au sein des nuages convectifs des espèces de la surface vers la haute troposphère (comme les NO_x par exemple) et une production de NO_x par les éclairs directement en altitude. De la combinaison de ces deux processus résultent des concentrations en NO_x plus importantes dans la haute troposphère tropicale (par rapport à l’extra-tropicale) et donc une production de l’ozone accrue. Les régions tropicales jouent donc un rôle important dans le bilan global de l’ozone. Le bilan de l’ozone sur une région particulière, et en particulier tropicale comme l’Afrique, nécessite donc la connaissance des sources de gaz précurseurs d’ozone à la fois en surface et en altitude, la prise en compte des différents processus dynamiques tels que le transport advectif et convectif et le dépôt sec, et l’évaluation de la production photochimique nette de l’ozone.

Les échelles de temps du transport advectif varient de quelques semaines pour le transport horizontal zonal à 1-2 mois pour le transport horizontal méridien au sein d’un même

hémisphère. Le transport d’un hémisphère à un autre nécessite un an environ. Le transport advectif sur la verticale dans la troposphère libre est plus lent : il faut compter environ un mois pour qu’un mélange puisse s’effectuer entre la surface et la tropopause alors que le mélange turbulent facilite le transport dans la couche limite et le réduit à 1 à 2 jours. A ce transport advectif vertical lent, il faut ajouter le transport convectif en particulier lorsqu’on étudie les zones tropicales. La convection profonde s’accompagne de mouvements ascendants forts de quelques mètres par secondes à quelques 10 m.s^{-1} favorisant ainsi le transport des espèces de la surface jusque dans la haute troposphère en 0.5-1 heures. Ces mouvements ascendants sont équilibrés par des subsidences à plus ou moins grandes échelles.

Pour conclure, nous voyons que l’étude du bilan de l’ozone fait intervenir des échelles de temps et d’espace variant de quelques heures à un an et allant du local au régional puis global. Relier ces différentes échelles spatiales et temporelles et ces différents processus nécessite des études de modélisations numériques permettant de comprendre les distributions d’ozone observées et les contributions de chaque processus.

Chapitre 2

Les programmes d'observation : MOZAIC et AMMA

Sommaire

2.1	Le programme MOZAIC	34
2.1.1	Historique	34
2.1.2	La qualité des mesures	35
2.1.3	La couverture des mesures	35
2.2	Le programme AMMA	36
2.2.1	AMMA : genèse et objectifs	36
2.2.2	Les mesures aéroportées du FAAM BAe-146 et les radiosondages ozone à Cotonou	38

Le programme de recherche international sur la mousson africaine AMMA a servi de cadre aux travaux scientifiques présentés ci-après. La richesse de la présente étude est de réunir le programme AMMA et ses campagnes aéroportées ponctuelles avec le programme de mesure continu MOZAIC pour mieux caractériser le bilan de l'ozone en Afrique. Ce second chapitre présente le programme MOZAIC et deux plates-formes de mesures mises en place dans AMMA : les données aéroportées de l'avion de recherche britannique FAAM BAe-146 et les radiosondages d'ozone à Cotonou, Bénin.

2.1 Le programme MOZAIC

2.1.1 Historique

Le programme MOZAIC (Measurement of Ozone and water vapour by in-service Airbus airCRAFT, <http://mozaic.aero.obs-mip.fr/web/>) est issu d'une collaboration depuis 1993 entre les scientifiques européens et les industriels de l'aéronautique. Son objectif est de permettre une meilleure connaissance de l'atmosphère et de comprendre les modifications résultant de l'influence des activités humaines et en particulier de l'impact des avions subsoniques [Marenco *et al.*, 1998].

Les données expérimentales issues de MOZAIC sont nécessaires pour valider les modèles en particulier aux abords de la tropopause qui est une région de l'atmosphère encore mal comprise du fait du manque de données fiables et des contraintes apportées par les forts gradients dans cette région ainsi que les régions peu ou pas documentées par les sondages (Asie, Afrique par exemple).

Depuis août 1994, des appareils automatiques de mesure d'ozone et de vapeur d'eau embarqués sur cinq airbus A340 commerciaux effectuent des mesures régulières couvrant une large partie du globe. Entre 1994 et 2001, 17 600 vols ont été enregistrés. Depuis la fin de l'année 2001, des mesures de CO sont aussi opérationnelles sur les avions, ainsi que des mesures de NO_y sur un avion de la Lufthansa. Plus de 29 000 vols ont été réalisés entre le début du programme et novembre 2007, couvrant la majeure partie du globe (Europe, Amérique du Nord, Asie, Amérique du Sud et Afrique). 90% des mesures correspondent à l'altitude de vol des avions soit 9-12 km, le reste étant les mesures de montée et de descente au voisinage des 200 villes visitées par les avions MOZAIC.

Le programme MOZAIC a permis d'établir des climatologies quasi-globales des distributions à grande échelle d'ozone et de vapeur d'eau [Thouret *et al.*, 1998a,b] et des distributions verticales et temporelles en différents lieux continentaux au voisinage des aéroports desservis [Zbinden *et al.*, 2006] ainsi qu'une climatologie de l'ozone en UT/LS (Upper troposphere/lower Stratosphere) [Thouret *et al.*, 2006].

Le programme MOZAIC a été reconnu comme un service d'observation de l'atmosphère

par l'INSU/CNRS en 1997.

2.1.2 La qualité des mesures

Seules les mesures d'ozone et de vapeur d'eau ont été utilisées lors de cette thèse. Les mesures de CO et de NO_y ne sont donc pas détaillées ici ; le lecteur se reportera au site internet pour plus d'informations sur ces mesures.

Mesure d'ozone L'analyseur d'ozone est un appareil à absorption UV à double colonne (Thermo-Electron, Model 49-103). Une pompe Teflon KNF Neugerger est utilisée pour injecter dans l'analyseur l'air extérieur qui est à une pression de 150-200 mbar à altitude de croisière. Dans ces conditions, la limite de détection est de 2 ppbv et la précision est de $\pm[2 \text{ ppbv} + 2 \text{ \%}]$. Ceci correspond à la limite supérieure de l'erreur sur les mesures d'ozone, et l'étude de données MOZAIC a montré en fait de meilleures caractéristiques. Le traitement des données est réalisé par le Laboratoire d'Aérodologie, Toulouse.

Mesure de vapeur d'eau La mesure réalisée par un dispositif spécifique Vaisala-Aerodata associe la mesure de l'humidité relative à celle de la température de l'air extérieur. Avant installation sur l'A340 et toutes les 500 heures de vol, l'instrument est calibré avec précision dans une chambre de simulation du Forschungszentrum (Jülich, Allemagne). Les calibrations ont montré que le capteur d'humidité relative était fiable depuis le sol jusque dans la haute troposphère. L'incertitude rencontrée sur les mesures effectuées en 1995 est de $\pm 7 \text{ \%}$ entre 9 et 13 km d'altitude (et seulement de $\pm 4 \text{ \%}$ en moyenne troposphère) [Helten *et al.*, 1998].

2.1.3 La couverture des mesures

La répartition de la couverture des mesures n'est pas uniforme ; une majorité des vols a lieu entre l'Europe et l'Amérique du Nord (45%). Cependant l'échantillonnage de l'Afrique a commencé en 1997 offrant une base de donnée considérable : plus de 2000 vols ont été réalisés jusqu'en juillet 2005 au niveau de l'Afrique Equatoriale. MOZAIC constitue ainsi une base de donnée unique au niveau de l'Afrique Equatoriale. La distribution géographique est moins importante que les données des satellites, mais ces données in-situ présentent un intérêt majeur pour compléter et valider les données des satellites. Sauvage *et al.* [2005] et Sauvage [2004] ont dédié leur analyse des données MOZAIC à l'Afrique Equatoriale, offrant pour la première fois une climatologie annuelle des profils d'ozone et de CO dans cette région.

Les données MOZAIC recueillies à altitude de croisière (9-12 km) au dessus de l'Afrique de l'Ouest font l'objet du chapitre 4, dans lequel la distribution méridienne d'ozone est

discutée.

2.2 Le programme AMMA

La genèse et les principaux objectifs scientifiques de AMMA (Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine) sont présentés dans cette section. A la fin de cette section sont détaillées les deux sources de mesures utilisées dans ce travail de thèse : les sondages ozone à Cotonou, Bénin et les données aéroportées du FAAM BAe-146.

Il n'est pas fait ici une description détaillée du programme AMMA dans son ensemble. De plus amples informations peuvent être trouvées dans ISP AMMA [2005] et sur le site internet <http://science.amma-international.org/science/>.

2.2.1 AMMA : genèse et objectifs

L'Afrique de l'Ouest, et particulièrement la région du Sahel, a connu pendant les trente dernières années une sécheresse sévère et pratiquement continue. Elle est ainsi passée d'une période plutôt humide (dans les années 50s-60s) à une période sèche entre la fin des années 60s et le milieu des années 90s [Janicot, 1992].

Superposé à ce signal inter-décennal, les variations inter-annuelles marquées des décennies récentes ont eu comme conséquence des années extrêmement sèches, aggravant l'impact environnemental et socio-économique. Une telle variabilité soulève des questions importantes pour le développement durable de toute la région, notamment en ce qui concerne la dégradation des terres et la sécurité alimentaire et en eau.

La variabilité inter-annuelle et inter-décennale de la Mousson Africaine de l'Ouest (MAO) est bien documentée et a motivé beaucoup d'efforts de recherche dans les décennies récentes. Cependant des lacunes importantes demeurent dans notre connaissance de ce système couplé atmosphère-terre-océan. Ces lacunes résultent d'une part du manque d'observations appropriées (manques dans le réseau opérationnel standard et absence d'une surveillance continue de certains paramètres clefs), et d'autre part, des modèles numériques utilisés en prévision qui reproduisent mal les caractéristiques fondamentales - telles que le cycle journalier, saisonnier et annuel - des précipitations sur l'Afrique de l'Ouest et l'Atlantique Tropical. La MAO joue par ailleurs un rôle important dans le système climatique de notre planète, l'Afrique étant une de ses principales sources de chaleur d'origine continentale. Aussi la circulation méridionale et les circulations régionales associées affectent les autres régions tropicales ainsi que les moyennes latitudes (cellules de Hadley, jets d'altitude, formation des cyclones au dessus de l'Océan Atlantique). De plus, l'Afrique de l'Ouest est une région source importante pour les gaz précurseurs d'ozone et les aérosols troposphériques (voir chapitre 3 section 2). La dynamique atmosphérique en Afrique décrite dans le

chapitre suivant montre qu'un transport sur de longues distances des gaz en trace hors de l'Afrique de l'Ouest et même de l'Afrique est possible et s'accompagne alors d'un impact très significatif sur la capacité d'oxydation globale de l'atmosphère, le changement global du climat et le transport vers la stratosphère de certains gaz essentiels tels que la vapeur d'eau et les espèces chimiques entrant dans le cycle de l'ozone.

De ces constats est né le programme AMMA. Ce programme a été lancé en 2000 par un groupe de scientifiques français et visait à répondre à une large spectre de problématiques. Ses deux buts principaux sont :

- améliorer notre compréhension de la MAO et de son influence sur l'environnement physique, chimique et de la biosphère aux échelles régionales et globales
- produire les connaissances qui permettront de relier la variabilité du climat aux problèmes de santé, de ressources en eau et de sécurité alimentaire pour les nations de l'Afrique de l'Ouest et définir les stratégies de surveillance appropriées.

Pour atteindre ces buts, une approche multidisciplinaire de l'étude de la MAO est nécessaire, ce qui implique une forte collaboration internationale. AMMA fait le lien entre les observations, l'analyse des données et la modélisation numérique sur une large gamme d'échelles de temps et d'espace. Le projet porte sur les thèmes scientifiques suivants : dynamique de la mousson et interactions des échelles, cycle continental de l'eau, aérosols et chimie atmosphérique, alimentation, ressources en eau et en santé.

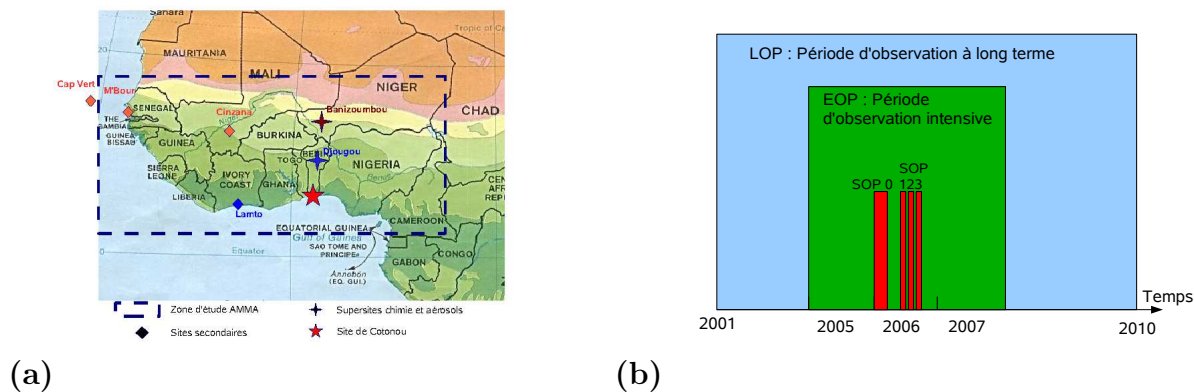


FIGURE 2.1 – (a) Localisation et sites "chimie et aérosols" et durée et (b) périodes d'observation de la campagne AMMA.

La zone d'étude de la campagne AMMA représentée sur la Figure 2.1-a englobe l'ensemble des pays situés entre la côte guinéenne et le désert du Sahara, et entre l'océan Atlantique et le frontière ouest du Tchad. AMMA visant à renseigner plusieurs échelles de temps et d'espace, la campagne s'est déroulée sur plusieurs années et a été subdivisée en :

- Une période d'observation à long terme (LOP for Long-term Observing Period) (2001-2010+) durant laquelle les observations historiques sont documentées pour l'étude de

la variabilité inter-annuelle à décennale de la MAO et des observations additionnelles sont recueillies, permet de documenter et d'analyser la variabilité interannuelle.

- Une période d'observation intensive (EOP for Enhanced Observing Period) de 3 ans (2005-2007) a été consacré à l'étude du cycle annuelle des conditions de surface et de l'atmosphère et aux effets "mémoire" de la surface à l'échelle de la saison.
- Des SOPs (Special Observing Periods, périodes d'observation spéciale) se sont focalisées sur l'observation détaillée de certains processus clefs de la MAO lors de la saison sèche de l'hiver 2005-2006 (SOP-0, Dry Season (Jan-Feb 2006)) et aussi lors de moments clefs de la saison humide de l'été 2006 ((i) SOP-1, début de la mousson (15 Mai-30 Juin), (iii) SOP-2, pic de la mousson (1 Juillet – 14 Août) and (iv) SOP-3, fin de la mousson (15 Août-15 Septembre)).

2.2.2 Les mesures aéroportées du FAAM BAe-146 et les radiosondages ozone à Cotonou

Diverses plateformes de mesures ont été mises en place lors de la campagne AMMA, aussi bien en surface (Fig. 2.1-a), qu'aéroportées. Seuls sont présentés ici les mesures aéroportées collectées lors de la période d'observation spéciale SOP2 (pic de la mousson 2006) à bord de l'avion de recherche britannique BAe-146 FAAM (Facility for Airborne Atmospheric Measurements) qui font l'objet du chapitre 5 et les radiosondages ozone par ballon sonde effectués durant deux ans à Cotonou pendant l'EOP et analysés dans les chapitres 6 et 7.

Les mesures à bord du BAe-146 FAAM L'avion de recherche britannique BAe-146 FAAM était basé à Niamey au Niger du 17 juillet au 17 août 2006. L'avion a volé dans la région située entre 4°N et 18°N, et entre 4°O et 6°E au dessus de l'Afrique de l'Ouest, essentiellement au dessus du Bénin et du sud-ouest du Niger, mais aussi au dessus du Mali, du Burkina Fasso et du Togo [*Reeves et al.*, 2009] (Figure 2.2). A la fois la couche limite et la troposphère libre ont été échantillonnées. Un résumé des mesures utilisées et de leurs caractéristiques dans le chapitre 5 est listé dans le Tableau 2.1.

Les radiosondages ozone sur le site de Cotonou Pendant plus de deux ans (décembre 2004-janvier 2007) des ballons sondes ont été lancés de la station météorologique de Cotonou au Bénin (voir Figure 2.1-a). Cette série de mesures expérimentales, à laquelle j'ai pu participer à la fin de l'EOP, a pour objectif l'étude de la distribution verticale de l'ozone. La fréquence des mesures à un sondage par semaine pendant l'EOP a été doublé pendant les périodes des SOPs. Au total, 98 profils d'ozone à la verticale de Cotonou ont été obtenus, constituant une base de donnée unique pour cette région.

Les mesures d'ozone sont effectuées avec des cellules électrochimiques (ECC, Electrochemical Concentration Cell, Figure 2.3) couplées à des sondes radio météorologiques classiques

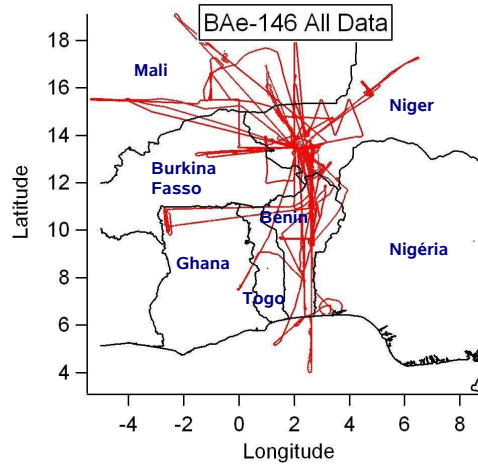
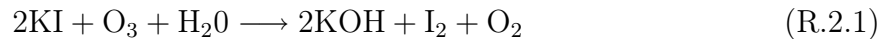


FIGURE 2.2 – Traces au sol des 26 vols effectués par le FAAM BAe-146 entre le 17 juillet et le 17 août 2006 superposées à la carte des pays de l’Afrique de l’Ouest .

(mesures de la température et de l’humidité). Dans le cadre d’AMMA, nous avons utilisé les sondes météorologiques RS80 fabriquées par Vaisala et des sondes ozone de type Science Pump 6A. La sonde ozone ECC a été développée par [Komhyr, 1967] et son principe de mesure est le suivant :

La sonde est constituée de deux demi-piles, faites en Teflon, l’une servant de cathode et l’autre d’anode. Les électrodes sont en platine et sont toutes deux immergées dans une solution d’iodure de potassium, à des concentrations différentes. Les deux demi-piles sont reliées par un pont ionique permettant le déplacement des ions en évitant le mélange des électrolytes de la cathode et de l’anode. Le senseur ECC n’a pas besoin de potentiel électrique extérieur mais il tire sa force électromagnétique de la différence de concentration de la solution de KI entre la cellule cathodique et la cellule anodique, 0.06 Mol/l (=1 KI) and ≈ 8.0 Mol/l (saturé en KI) respectivement. Une pompe en Teflon force l’ozone présent dans l’air ambiant à pénétrer dans la cellule cathodique qui contient la solution de KI la moins concentrée. Dès que l’air pénètre dans la solution cathodique, la réaction totale suivante a lieu :



Le diode I_2 formé augmente la concentration de celui-ci dans la cathode. Lorsque le circuit est fermé, les demi-réactions électroniques aux bornes des électrodes suivent :

A la cathode :



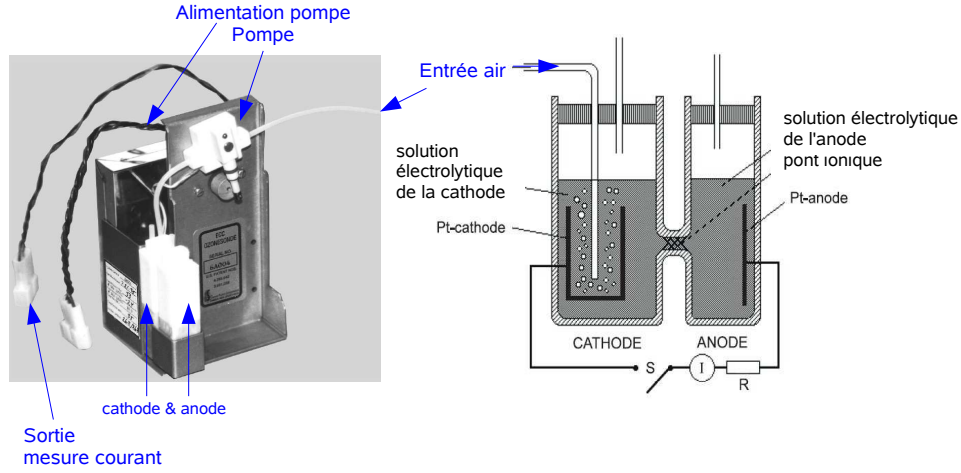


FIGURE 2.3 – Image et schéma de la sonde électrochimique ECC de type Science Pump 6A [Science Pump, 1999].

A l'anode :



La réaction rédox totale de la pile est alors :



Chaque molécule d'ozone provoque donc le passage de deux électrons dans le circuit externe. Le courant électrique mesuré est donc directement relié à la quantité d'ozone introduite à la cathode. La pression partielle d'ozone (P_3 en mbar) présent dans l'air ambiant est donnée par une formule (R.2.5) faisant intervenir le courant développé dans le circuit (I en μA), le courant zéro obtenu en absence d'ozone et du à d'autres oxydants (I_{bg} en μA , essentiellement du à O_2), la température de la pompe (T_p), le flux de la pompe (t , temps en secondes pour pomper 100 ml d'air) ainsi qu'un facteur de correction (C_{ef}) prenant en compte la perte d'efficacité de la pompe à haute altitude.

$$P_3 = 4.307 \cdot 10^{-4} \cdot (I - I_{bg}) \cdot T_p \cdot t \cdot C_{ef} \quad (\text{R.2.5})$$

L'ensemble de ces termes est source d'incertitude, en particulier, le coefficient de correction de la pompe est une des plus grande source d'incertitude sur le profil d'ozone [Komhyr, 1986; DeBacker et al., 1998]. L'incertitude totale sur les mesures d'ozone par cette technique a été évaluée sur une plage de 4 à 12% [Barnes et al., 1985; Beekmann et al., 1994;

Komhyr et al., 1995]. Plus récemment, *Newchurch et al.* [2003] ont montré que les cellules ECC ont une précision de l'ordre de 10% dans la troposphère sauf lorsque le rapport de mélange d'ozone est inférieur à 10 ppbv alors la précision est dégradée à 15%. Cependant de si faibles concentrations ont rarement été mesurées à Cotonou durant AMMA. *Thompson et al.* [2003a] ont montré une précision de 5% des sondes ozone par comparaison à des instruments Dobson indépendant, dans le cadre du réseau tropical SHADOZ (Southern Hemisphere ADditional OZonesondes, <http://croc.gsfc.nasa.gov/shadoz/>). Une comparaison avec des mesures faites par instrument UV sur les avions commerciaux de MOZAIC montre que les concentrations moyennes obtenues avec les sondes ECC sont 3 à 13% plus grandes que celles obtenues par MOZAIC dans la troposphère libre [*Thouret et al.*, 1998a].

Les mesures aéroportées de l'avion britannique sont essentiellement utilisées dans le chapitre 5, dans lequel la distribution méridienne d'ozone en basse troposphère est étudiée. Les radiosondages d'ozone obtenus à Cotonou sont analysés dans les chapitres 6 et 7.

Espèces/Paramètres	Référence	Technique	Temps de moyenne	Justesse	Fidélité	Limite de détection
O ₃		UV	3s	5%	1 ppbv	2 ppbv
CO	<i>Gerbig et al.</i> [1999]	VUV fluorescence	1s		1ppbv	2 ppbv
Oxygenates	<i>Murphy et al.</i> [2009]	PTR-MS	1-2 s	10-50%	10%	20-80 pptv
NO _x		TECO	1s	50 ppt	-	50 ppt
CH ₂ O	<i>Cardenas et al.</i> [2000]	Fluorometric	10s	30%	12%	50 pptv

TABLE 2.1 – Résumé des mesures utilisées dans le chapitre 5 effectuées à bord de l’avion de recherche FAAM BAe-146 durant AMMA.

Chapitre 3

L'Afrique, sa dynamique atmosphérique et ses sources de gaz en trace

Sommaire

3.1	Circulation atmosphérique de l'Afrique	44
3.1.1	La dynamique de grande échelle, les cellules de Hadley	44
3.1.2	Les vents de surface et les jets d'altitude	45
3.1.3	Convection et MCSs	48
3.1.4	La mousson de l'Afrique de l'Ouest : une vision 2D	48
3.2	L'Afrique, une région source importante de gaz en trace . . .	49
3.2.1	La végétation	49
3.2.2	Les émissions de NO par les sols	50
3.2.3	Les NO _x par les éclairs	51
3.2.4	Les feux de biomasse	51
3.2.5	Les sources anthropiques	53

Dans ce chapitre sont présentés la dynamique et les sources de précurseurs d'ozone en Afrique. Concernant la dynamique, l'accent est mis sur les caractéristiques utilisées par la suite dans le travail de thèse. En particulier, nous nous attachons à décrire la circulation de grande échelle liée aux cellules de Hadley et aux éléments clefs qui interviennent dans la circulation régionale de l'Afrique et plus particulièrement de la mousson de l'Afrique de l'Ouest (vents de surface et courants-jets d'altitude). A la fin de la première section, nous montrons une simplification de la circulation atmosphérique de la mousson dans un plan méridien (altitude-latitude) sur laquelle est basée les études présentées dans la partie 2 de ce manuscrit. La seconde partie de ce chapitre détaille les diverses sources de précurseurs d'ozone en Afrique par catégories, ainsi que leur potentiel impact sur la distribution de l'ozone.

3.1 Circulation atmosphérique de l'Afrique

La circulation atmosphérique de l'Afrique et en particulier celle de la mousson de l'Afrique de l'Ouest résultent d'un couplage complexe entre l'océan, l'atmosphère et le continent. Une première approche consiste à replacer ce système couplé à l'échelle planétaire puis à faire ressortir les spécificités régionales de l'Afrique, puis de l'Afrique de l'Ouest.

3.1.1 La dynamique de grande échelle, les cellules de Hadley

Le système climatique terrestre est le siège d'un déséquilibre énergétique entre les pôles et l'équateur. Un bilan radiatif montre que les régions polaires émettent plus d'énergie qu'elles n'en reçoivent alors que la situation est inversée à l'équateur. A ce bilan énergétique, déficitaire aux pôles et excédentaire près de l'équateur, s'ajoute un autre déséquilibre radiatif sur la verticale. Les basses couches absorbant la majeure partie du rayonnement solaire alors que ce sont les hautes couches qui émettent du rayonnement vers l'espace, le bilan radiatif est positif proche de la surface et négatif en altitude. En réponse à ces déséquilibres radiatifs sur l'horizontale et la verticale, le fluide atmosphérique se met en mouvement afin de rétablir un équilibre énergétique. La circulation méridienne verticale des cellules de Hadley permet de réduire ces gradients en apportant de l'énergie sous forme de chaleur latente et sensible dans les basses couches vers la zone équatoriale (flèches rouges, Figure 3.1). Dans cette zone, la convergence en surface associée au déséquilibre radiatif vertical favorise le développement de la convection nuageuse profonde qui transporte des masses d'air depuis la surface jusqu'au niveau de la tropopause (18 km). La zone équatoriale est ainsi sujette tout au long de l'année à des phénomènes de convection et est appelée Zone de Convergence Inter Tropicale du fait de la convergence dans les basses couches. Les branches supérieures des cellules de Hadley redistribuent l'énergie sur l'horizontale en transportant celle-ci sous la forme d'énergie potentielle (flèches bleues, Figure 3.1). Cette

circulation a lieu jusque vers 30°N lorsque la force du gradient de pression pôle-équateur et la force centrifuge s'équilibrent. Les limites nord et sud des cellules de Hadley sont marquées par les courants-jets subtropicaux, tels que le Jet d'Ouest SubTropical (JOST) vers 30°N, dont l'origine est purement dynamique (conservation du moment cinétique). A ces latitudes limites une subsidence se met en place provoquant un réchauffement et un assèchement par compression adiabatique des masses d'air et favorisant la formation des déserts subtropicaux tels que le Sahara.

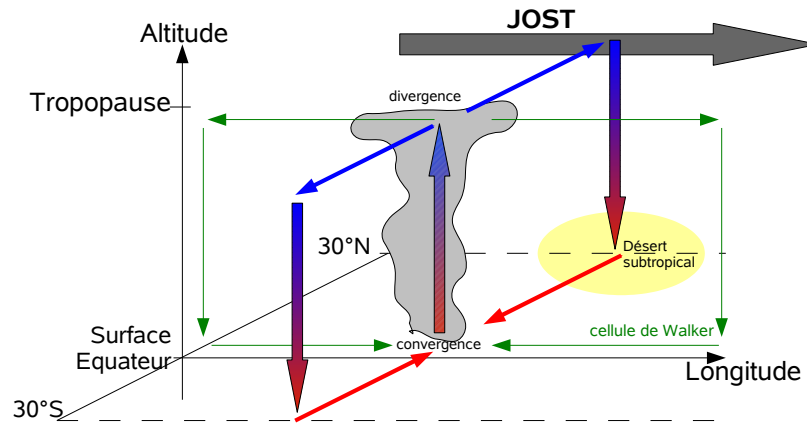


FIGURE 3.1 – Schéma de la cellule de Hadley et de Walker et des régimes de vents typiques associés (d'après *Peyrillé* [2005]).

Les cellules de Hadley ne rendent cependant compte que d'un écoulement moyen de la troposphère tropicale. Superposé à cet écoulement, les circulations zonales de Walker sont le fruit d'une forte variabilité zonale et temporelle due aux forts gradients zonaux des températures de surface de la mer (SSTs) et au chauffage diabatique et peuvent dominer localement la circulation méridienne de Hadley. La circulation de Walker est liée aux trois pôles majeurs de convection situés au dessus du Pacifique Ouest, de l'Amérique centrale et de l'Afrique centrale.

3.1.2 Les vents de surface et les jets d'altitude

Les vents de surface qui convergent vers la ZCIT sont nommés alizés ; alimentés par les anticyclones sub-tropicaux ils soufflent du nord-est dans l'hémisphère nord et du sud-est dans l'hémisphère sud. L'anticyclone centré sur le nord du maghreb donne naissance à l'**Harmattan**, apportant de l'air chaud et sec venant du Sahara tandis que les alizés du sud-ouest issus de l'anticyclone de Saint Hélène apportent un air humide venant du Golfe de Guinée (Figure 3.2). La zone de convergence entre ces deux flux de surface est appelée

le Front InterTropical (FIT ou ITF en anglais) ou encore la Discontinuité InterTropicale (ITD en anglais). Cet équateur météorologique est la marque au sol de la ZCIT.

Sur l'Afrique occidentale, la ZCIT se situe en moyenne annuelle le long de l'équateur. Cependant du fait de la rotation de la Terre autour du soleil et de son inclinaison, la zone de fort ensoleillement et par suite, la ZCIT et les anticyclones subtropicaux migrent du sud au nord entre janvier et juillet. La ZCIT migre de 5°S à 5°N entre l'hiver boréal et le printemps. A la fin du mois de juin, une migration brutale de la ZCIT a lieu de la position quasi-stationnaire à 5°N en mai-juin vers une autre position quasi-stationnaire à 10°N en juillet-août. Ce phénomène de migration brutale est appelé saut de mousson (*onset* en anglais) et a lieu vers le 24 juin en moyenne d'après l'étude faite par *Sultan et Janicot* [2000]. En 2006 lors de la campagne AMMA, le saut dynamique de la mousson s'est produit vers le 25 juin, cependant une période de transition marquée par une faible activité convective sur l'Afrique de l'Ouest a retardé l'arrivée des pluies sur le Sahel d'environ 10 jours (en comparaison à la moyenne sur la période 1979-2000) [*Janicot et al.*, 2008].

A partir du printemps, les alizés de l'hémisphère sud sont suffisamment forts pour traverser l'équateur et ensuite être déviés par la force de Coriolis, donnant naissance au **flux de mousson** sur les terres; celui-ci en provenance du Golfe de Guinée advecte de l'air frais et humide dans les basses couches. En juillet, le flux de mousson rencontre le flux d'Harmattan, sec et chaud, au niveau du FIT situé alors vers 20°N. Au nord du FIT, une zone de convection sèche intense se développe en réponse au fort chauffage radiatif net au niveau du sol par émission infrarouge et forme une dépression thermique (Heat Low) associée à un maximum de température et un minimum de pression.

En altitude, trois courants-jets sont notables au dessus de l'Afrique de l'Ouest. Vers 4-5 km d'altitude, le **Jet d'Est Africain (AEJ pour African Easterly Jet)** résulte du gradient méridien de température et d'humidité entre la Sahara et le Golfe de Guinée. Ce vent thermique se situe autour de 15°N en juillet et migre aussi du nord au sud entre l'été et l'hiver boréal (Fig. 3.2). Ce jet de moyenne atmosphère atteint une intensité moyenne de 15 m.s⁻¹ en juillet lorsqu'il est en phase de développement maximal, le gradient thermique étant aussi à son maximal. Cette région est le siège d'instabilités barotropes et baroclines dans lesquelles peuvent se développer des ondes d'est. Le **Jet d'Est Tropical (TEJ pour Tropical Easterly Jet)** est un jet de haute troposphère localisé vers 200 hPa qui s'établit en sortie de la zone de convection et est alimenté à grande échelle par la mousson indienne via la cellule de Walker. *Barret et al.* [2008] ont montré que durant l'été boréal les maxima de CO vers 25° dans la haute troposphère (à partir de 150 hPa) de l'Afrique de l'Ouest résultent du transport par le TEJ et par l'anticyclone de la mousson asiatique des masses d'air asiatiques polluées. Enfin s'ajoute, plus au nord et vers 12 km d'altitude, le **Jet d'Ouest SubTropical** dont il a été fait mention précédemment.

De la migration de la ZCIT résulte l'alternance des saisons sèches et humides en Afrique. En particulier, l'arrivée en juin-juillet de la ZCIT au dessus de l'Afrique de l'Ouest y marque le début de la saison des pluies alors que l'hémisphère sud subit la saison sèche et vis-versa

3.1 Circulation atmosphérique de l'Afrique

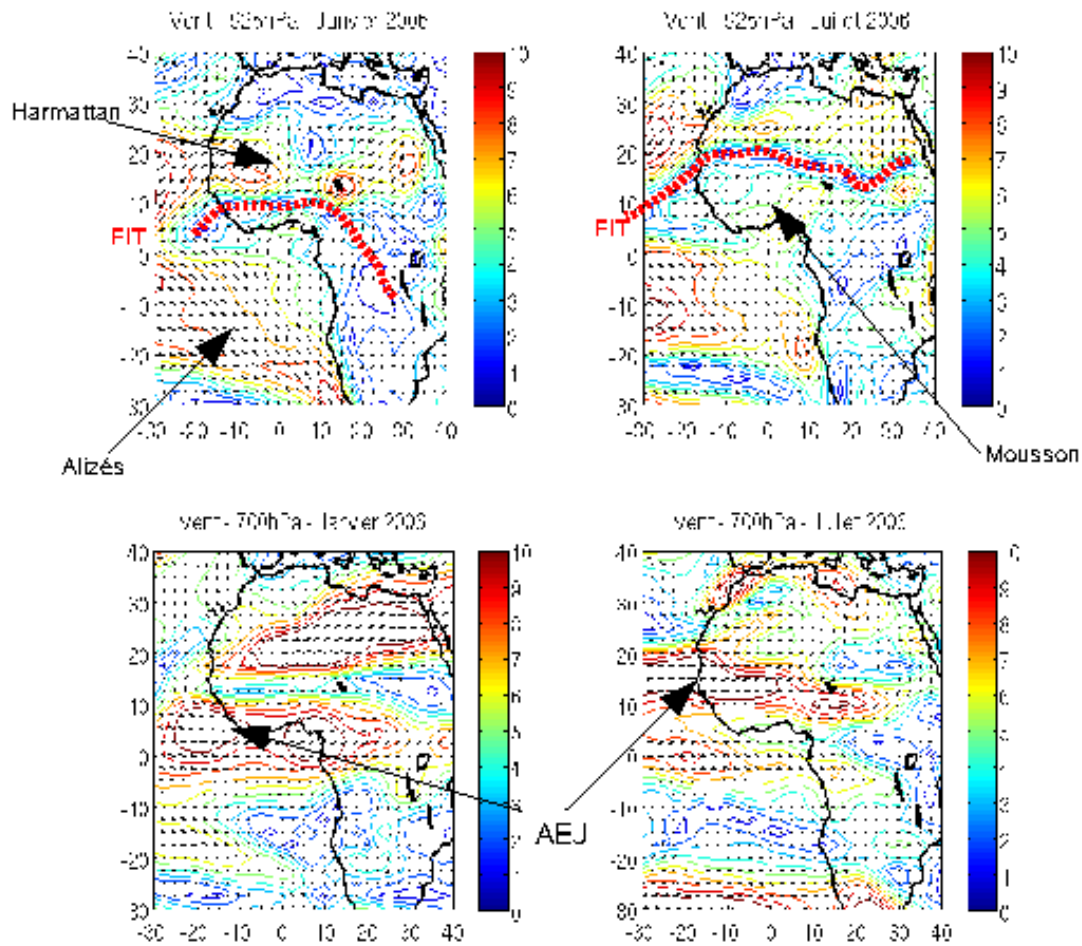


FIGURE 3.2 – Champs de vents moyen à 925 hPa et à 700 hPa en janvier et juillet 2006. Les isocontours colorés représentent les isolignes de vitesse moyenne du vent en m.s^{-1} . Réanalyses NCEP du NOAA/ESRL Physical Sciences Division, Boulder, Colorado, à partir du site web <http://www.cdc.noaa.gov/>.

aux mois de décembre-janvier, saison sèche de l'Afrique de l'Ouest .

3.1.3 Convection et MCSs

La saison des pluies du Sahel marque la localisation la plus au nord de la ZCIT. Dans cette région, la convection profonde est produite au sein de systèmes organisés de taille assez grande connus sous le nom de systèmes convectifs de méso-échelles (Mesoscale Convective System, MCS) [Chong *et al.*, 1987]. L'Afrique de l'Ouest est l'une des régions les plus soumises aux orages d'intensité extrême pendant l'été boréal [Zipser *et Yorty*, 2006]. L'intensité et la position des MCSs en Afrique de l'Ouest sont fortement influencées par l'AEJ [Mohr *et Thorncroft*, 2006]. Les deux influences essentielles de la convection sur le bilan de l'ozone sont le transport rapide des espèces entre la surface et la haute troposphère et la production de NO par l'activité électrique (voir Sect. 3.2.4 sur les éclairs). Un des objectifs de AMMA a été de caractériser l'impact de ces MCSs sur le bilan de l'ozone dans la haute troposphère et d'étudier l'évolution de la composition chimique des masses d'air convectives lors de leur déplacement vers l'ouest. En particulier, une partie des vols de l'avion de recherche français y a été dédiée. A ce propos, Ancellet *et al.* [2009] ont montré que la composition chimique des masses d'air convectives échantillonnées et leur origine dépendant à la fois de leur position latitudinale et du temps de vie du MSC. Le long de la côte, les masses d'air convectives sont caractéristiques des régions urbaines et industrielles alors qu'au dessus de zones plus continentales (plus au nord), elles sont influencées par les émissions biogéniques. Les auteurs soulignent qu'un temps de vie supérieur à 1.5 jours pour le MCS est une condition favorable à la production d'ozone car cela permet une formation plus importante de H₂O₂ (hydroperoxyde).

3.1.4 La mousson de l'Afrique de l'Ouest : une vision 2D

La région de l'Afrique de l'Ouest comprise entre 10°O et 10°E présente une forte symétrie zonale. En effet, la côte du Golfe de Guinée longe le cinquième parallèle de l'hémisphère nord et les gradients nord-sud des paramètres de surface sont accentués par le contraste entre l'océan et le continent. Les champs de température, de pression, d'humidité, d'albédo et de végétation présentent donc de forts gradients méridiens entre la côte du Golfe de Guinée et le Sahara, en même temps qu'une forte symétrie zonale (Figures 3.2 et 3.3-a), en particulier en période de mousson. Cette configuration géographique est unique, seule l'Australie présente de fortes similitudes (dans la distribution latitudinale de l'océan et du désert) mais à moindre échelle.

De ce constat, la circulation atmosphérique de l'Afrique de l'Ouest peut être vue et étudiée de façon simplifiée dans un plan altitude-latitude. Les travaux scientifiques de Peyrillé [2005] se sont articulés autour de cette vision bidimensionnelle et ont donné lieu à la construction d'un modèle dynamique reproduisant cette circulation. La Figure 3.3

3.2 L'Afrique, une région source importante de gaz en trace

représente la moyenne zonale de la circulation entre 10°O et 10°E en mettant en évidence les éléments clés de la mousson africaine détaillés ci-dessus. C'est autour de cette visualisation bidimensionnelle que s'articulera la seconde partie du manuscrit.

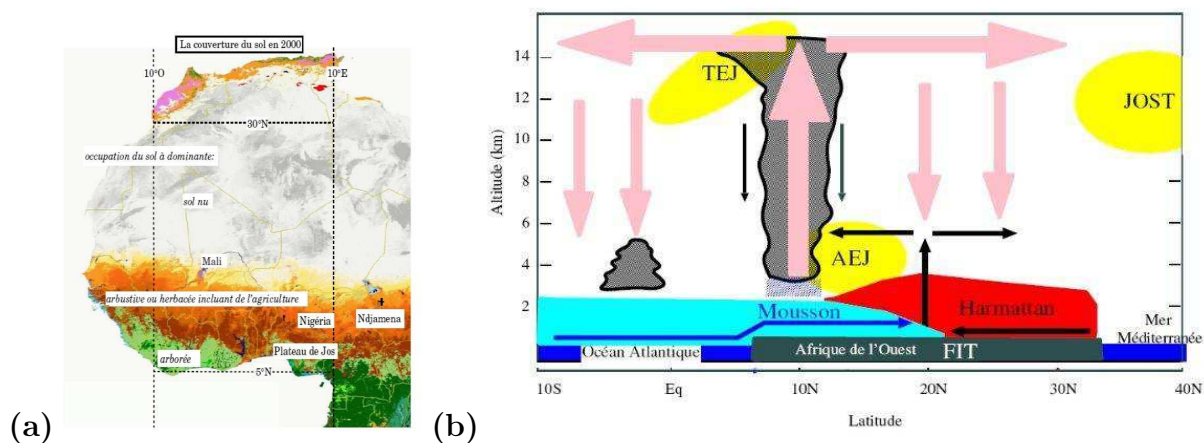


FIGURE 3.3 – (a) Carte de l'occupation des sols en Afrique de l'Ouest pour l'année 2000. (b) Schéma conceptuel représentant un moyenne zonale des éléments clefs de la mousson africaine pendant l'été boréal : circulation méridienne-verticale et vents zonaux dominants. (d'après Peyrillé [2005])

3.2 L'Afrique, une région source importante de gaz en trace

En Afrique, les sources majeures de polluants atmosphériques sont les feux de biomasses et les émissions naturelles (par les sols et la végétation). A ces deux sources s'ajoutent les éclairs, source de NO_x en altitude, et les émissions anthropiques de répartition géographique inégale mais qui affecte la pollution locale.

3.2.1 La végétation

La végétation libère de grande quantité de divers composés organiques volatiles (COVs) [Guenther et al., 1995; Kesselmeier et Staudt, 1999; Saxton et al., 2007] et contribue en part importante au rejet de COVs dans la troposphère. A l'aide de la modélisation numérique, on estime que les principales sources naturelles de composés organiques sont les bois, les cultures et les arbustes. Le flux annuel moyen d'isoprène, composé émis majoritairement, est estimé à 600 Tg(isoprène) par Guenther et al. [2006] et les forêts tropicales y contribuent pour près de la moitié. En Afrique, la forêt dense tropicale se situe essentiellement

en Afrique Centrale et dans une moindre mesure en Afrique de l'Ouest dans une bande comprise entre 10°S et 5°N. De part et d'autre de cette bande la savanne couvre une surface importante de la zone intertropicale. La densité de la végétation suit le fil des saisons avec un développement du couvert végétal entre la fin de la saison sèche (mars) et la fin de la saison des pluies (novembre) en Afrique de l'Ouest.

Différents facteurs influent sur les émissions de COVs tels que l'humidité et la température, ce qui implique un fort cycle diurne des émissions avec un pic au maximum d'ensoleillement [*Saxton et al.*, 2007].

Des mesures de terrain ont montré que les COVs biogéniques étaient responsables de la formation d'aérosols organiques secondaires [*Andreae et Crutzen*, 1997; *Kavouras et al.*, 1998, 1999] et de la formation de composés gazeux secondaires tels que l'ozone et le formaldéhyde (HCHO). Le rôle des émissions biogéniques par la végétation sur la formation de l'ozone a fait l'objet de diverses études de modélisation. Parmi celles-ci, *Wang et Eltahir* [2000] et *Pfister et al.* [2008] ont montré une augmentation de près de 8 ppbv d'ozone en Afrique de l'Ouest lorsque les émissions par la végétation sont prises en compte dans les modèles globaux. *Aghedo et al.* [2007] montrent que les émissions biogéniques ont une influence dominante sur l'ozone troposphérique.

3.2.2 Les émissions de NO par les sols

Nous avons vu que les oxydes d'azote (NO_x) catalysent la formation de l'ozone et donc influence la capacité d'oxydation de l'atmosphère. L'estimation des émissions de NO par les sols reste très incertaine. Ce sont des processus microbiens de nitrification et de dénitrification qui produisent ces émissions. Par conséquence, l'estimation des flux à une échelle supérieure à celle de ces processus nécessite de nombreuses simplifications et de fortes hypothèses. Ces émissions ont été étudiées dans les régions aussi bien tropicales (par exemple par *Serça et al.* [1998]) qu'extratropicales; le résultat de ces études montrent l'influence de facteurs environnementaux tels que la température et l'humidité de surface du sol et son contenu en azote [*Ludwig et al.*, 2001; *Pilegaard et al.*, 2006]. Durant la campagne AMMA, des émissions de NO sous forme de grandes bouffées (*pulses* en anglais) ont été observées sur les sols du Sahel ouest africain fraîchement humidifiés après une grande période de sécheresse (*Stewart et al.* [2008], et références dans cet article). En utilisant des données satellites, *Jaeglé et al.* [2004] ont montré que ces émissions de NO par les sols humidifiés peuvent augmenter de façon significative les concentrations de NO_x en Afrique de l'Ouest. Aussi des études faites dans le cadre de AMMA [*Stewart et al.*, 2008; *Delon et al.*, 2008] ont relié ces bouffées de NO par les sols humides à des augmentations de PAN et d'ozone durant la mousson de l'Afrique de l'Ouest.

3.2.3 Les NO_x par les éclairs

L'activité électrique associée aux systèmes convectifs dans la ZCIT (Fig. 3.4) [Christian *et al.*, 2003] est une source importante de NO dans la haute troposphère tropicale [Pickering *et al.*, 1996; Bond *et al.*, 2002; Labrador *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2007; Sauvage *et al.*, 2007c]. Cependant il existe une grande incertitude sur la quantification de cette source. La plupart des études faites depuis le milieu des années 1990 supposent que la meilleure estimation est de 5 Tg N an⁻¹ à l'échelle globale avec une incertitude qui s'étale entre 1 et 20 Tg N an⁻¹ [Schumann *et Huntrieser*, 2007]. Récemment, Höller *et al.* [2009] ont comparé les caractéristiques de l'activité électrique et la production de NO associée sur quatre sites (Allemagne, Brésil, Australie et Bénin) grâce à l'utilisation d'un réseau de détection des éclairs. Ils montrent que les caractéristiques régionales et temporelles sont fonction des effets orographiques (Allemagne, Brésil et Bénin), des circulations de brise de terre (Australie) et en particulier de l'évolution de la mousson (Australie, Bénin). L'efficacité de la production de NO par éclair varie d'une région à une autre ; celle-ci est plus faible sur les sites brésilien et nord africain. Aussi la contribution relative des éclairs intra-nuages et des éclairs nuage-sol diffèrent grandement entre les sites. Au Bénin, ce sont les éclairs nuage-sol qui dominent la production de NO, alors que ce sont les intra-nuages au Brésil et qu'en Allemagne et en Australie leurs contributions sont équivalentes.

Cette source de NO_x a une forte influence sur la distribution de l'ozone dans la moyenne et la haute troposphère [Martin *et al.*, 2000; DeCaria *et al.*, 2005] du fait d'un temps de vie des NO_x relativement long à ces altitudes. Au dessus de l'océan Atlantique tropical, 10-15 DU (Dobson Unit) de la colonne troposphérique d'ozone est attribué à l'activité électrique de la région [Martin *et al.*, 2002]. Récemment Aghedo *et al.* [2007] ont montré que les éclairs constituent la deuxième source de précurseurs qui contrôlent les concentrations d'ozone en moyenne et haute troposphère en Afrique.

3.2.4 Les feux de biomasse

En Afrique les feux de biomasse résultent des pratiques agricoles (nettoyage la savanne, renouvellement des pâturages, déforestation ou défrichement pour étendre les terrains agricoles, utilisation du bois comme combustible de chauffage,...) et ont lieu durant la saison sèche Jonquière *et al.* [1998], en décembre-janvier-février (DJF) en Afrique de l'Ouest et à partir de juin dans l'hémisphère sud de l'Afrique (Fig. 3.4). Ils contribuent en grande partie aux émissions globales de CO, VOCs et NO_x. Environ 45% des sources d'émission direct de CO est du à la combustion de la biomasse dans le monde Seinfeld *et Pandis* [2006]. Et environ 40% des émissions du à la combustion de la biomasse dans le monde sont attribués à l'Afrique [Crutzen *et al.*, 1979; Marenco *et al.*, 1990; Aghedo *et al.*, 2007; Schultz *et al.*, 2008]. Les émissions par les feux biomasse ont fortement augmenté entre 1960 et 2000, essentiellement à cause de l'intensification de la déforestation dans les tropiques [Schultz *et al.*, 2008].

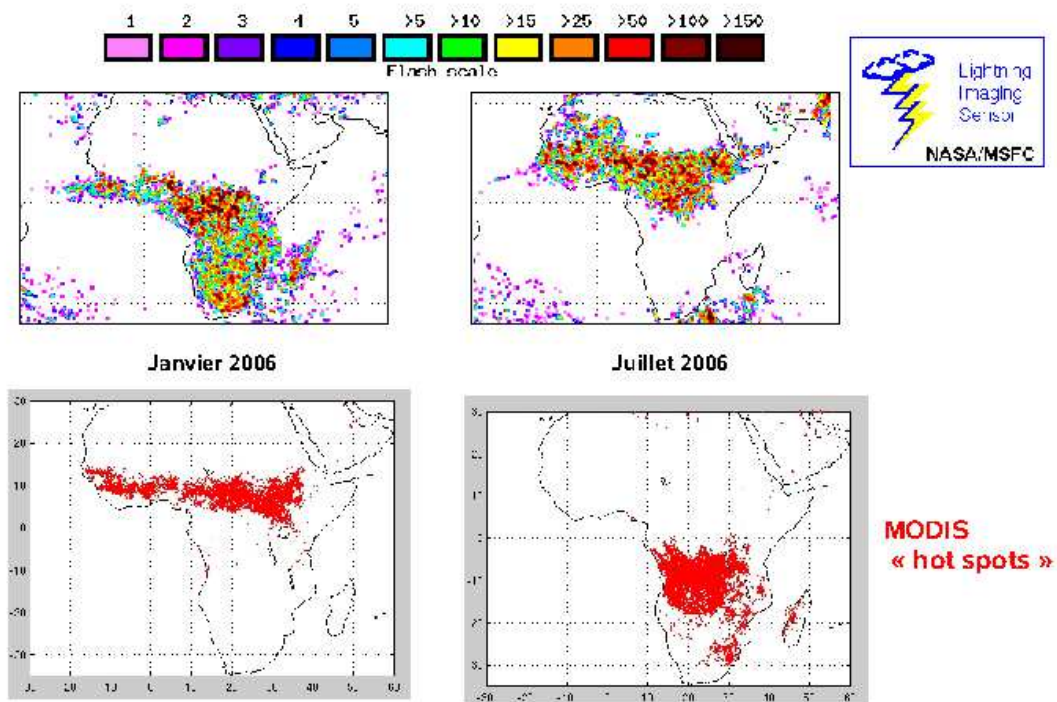


FIGURE 3.4 – Localisation des éclairs détectés par l'instrument LIS (Lightning imaging Sensor) et des feux détectés par l'instrument MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) en janvier et juillet 2006.

La variabilité interannuelle des feux est grande et diffère selon les types de brûlage. En effet la quantité de biomasse brûlée dépend non seulement du type de végétation et de la quantité brûlée mais aussi de facteurs météorologiques tels que les sécheresses intenses, et les activités humaines. De grandes incertitudes existent sur les inventaires d'émissions des feux de biomasse établis à partir de données satellites (pixels de feux ou surfaces brûlées). En effet, les produits satellites entraînent de larges incertitudes sur les estimations des surfaces et leur localisation [Boschetti *et al.*, 2004; Hyer *et Reid*, 2009]. Par exemple, une différence de l'ordre de 10^2 sur l'estimation des surfaces est trouvée entre un produit satellite donnant la surface brûlée et un autre donnant des pixels de feux Boschetti *et al.* [2004]. A ceci s'ajoutent les incertitudes sur les facteurs d'émissions et la quantité de biomasse brûlée (Reid *et al.* [2005] et références citées).

Les fumées des feux de biomasse peuvent être transportées loin des régions sources et essentiellement au dessus de l'océan Atlantique pour ce qui concerne les feux africains. Dans ces panaches de fumées, de fortes concentrations d'ozone ont été observées. Les travaux de Marufu *et al.* [2000] suggèrent que l'Afrique est la région du monde où les émissions des feux de biomasse affecte le plus l'ozone troposphérique. L'analyse des données MOZAIC récoltées au dessus des aéroports du Golfe de Guinée [Sauvage *et al.*, 2005] montre que la concentration d'ozone est maximum durant la saison sèche avec des valeurs pic entre 60 et 80 ppbv vers 750-700 hPa. Ces maximums d'ozone sont liés au transport par le flux d'Harmattan de la pollution issue des feux de biomasse. Sauvage *et al.* [2005] estime que 20 à 30 ppbv d'ozone sont produits dans ces panaches par rapport au niveau de fond (50 ppbv). Beaucoup d'études se sont aussi attachées à comprendre le maximum d'ozone observé au dessus du sud de l'océan Atlantique durant la saison sèche de l'hémisphère nord [Jonquière *et al.*, 1998; Thompson *et al.*, 2000; Martin *et al.*, 2002; Edwards *et al.*, 2003; Sauvage *et al.*, 2007c, e.g.]. Par contre assez peu se sont consacrés à la distribution d'ozone dans l'hémisphère nord durant sa saison humide (juin-août) et à l'influence des feux de l'hémisphère sud sur l'ozone en Afrique de l'Ouest. L'étude de Sauvage *et al.* [2005, 2007a] et Mari *et al.* [2008] ont mis en évidence le lien entre des maxima d'ozone et de CO observés dans la moyenne troposphère du Golfe de Guinée et les feux de biomasse ayant lieu dans l'hémisphère sud de l'Afrique.

3.2.5 Les sources anthropiques

En Afrique, les émissions anthropiques présentent une grande variabilité spatiale. D'après les divers inventaires d'émissions disponibles, les régions sources les plus importantes sont l'Afrique du Sud, le Nigéria et l'Egypte. C'est donc le Nigéria qui contribue le plus aux sources anthropiques en Afrique de l'Ouest. De ce fait, Aghedo *et al.* [2007] ont simulé une augmentation de 2-7 ppbv d'ozone dans la couche de surface en Afrique de l'Ouest du fait des émissions anthropiques, avec une grande variabilité spatiale.

Ces émissions de gaz en trace ont un effet local très fort dans les villes très peuplées d'Afrique où la pollution urbaine des villes comme Lagos au Nigéria, Cotonou au Bénin

ou encore Ouagadougou au Burkina Fasso affecte grandement la santé des populations [*Baumbach et al.*, 1995; *Fanou et al.*, 2006; *Linden et al.*, 2008].

Dans le cadre du programme AMMA, diverses études sont impliquées dans le thème des émissions anthropiques ou de leur impact sur l'ozone. Ces études visent à améliorer les inventaires d'émissions en Afrique (en particulier en ce qui concerne les spécificité régionales du trafic des 2 roues - travaux de thèse de Eric-Michel Assamoi), à estimer des flux des émissions urbaines à l'aide des données avions [*Hopkins et al.*, 2009] ou encore à évaluer l'impact des émissions anthropiques sur l'ozone (travaux en cours de Ancellet, G. et al.).

Deuxième partie

Etude de la distribution de l'ozone en Afrique de l'Ouest : une approche bidimensionnelle

Une approche en modélisation bidimensionnelle pour le bilan de l’ozone

Les deux chapitres de cette seconde partie du manuscrit couvrent deux études basées sur le même modèle bidimensionnel et se focalisant sur un régime de mousson bien établi typique d’un mois de juillet en Afrique de l’Ouest. Nous avons vu précédemment les arguments géographiques et météorologiques qui permettent de considérer une symétrie zonale de la circulation en Afrique de l’Ouest ainsi que des paramètres de forçage de cette circulation. D’un point de vue chimie atmosphérique, il en est de même : les diverses émissions à prendre en compte en Afrique de l’Ouest pour un mois de juillet typique sont fonction de la couverture du sol qui s’étage en latitude des régions boisées au sud vers la savane et le désert au nord. De plus, les espèces sont redistribuées en moyenne à l’échelle continentale par la circulation de Hadley, ce qui produit une forte symétrie zonale des distributions des espèces en trace, symétrie associée à des gradients méridiens marqués, en particulier pour l’ozone. C’est donc dans un plan vertical-méridien que j’ai souhaité aborder l’étude de la distribution de l’ozone en Afrique de l’Ouest en période de mousson.

Dans le cadre de cette étude de modélisation, un modèle dynamique qui couvre les différentes échelles ainsi que les différents processus intervenant dans la dynamique de la mousson africaine est nécessaire. Les échelles spatiales et temporelles s’étendent du global au local et beaucoup de processus interagissent (convection, évaporation, turbulence) [Rowell et al., 1995; Redelsperger et al., 2002]. Les modèles de circulation générale (GCMs), même s’ils prennent en compte l’ensemble des processus, ne reproduisent souvent pas de façon réaliste la MAO et simulent mal des caractéristiques fondamentales telles que les cycles annuel, saisonnier et journalier des précipitations [Thiaw et Mo, 2005; Pinker et al., 2006; Douville et al., 2007]. Une approche complémentaire consiste à prendre un modèle de complexité intermédiaire qui permette de mettre plus aisément en évidence les principales interactions par rapport à un GCM complet. Cette méthodologie a été utilisée pour différentes études concernant par exemple la sensibilité de la MAO à la distribution de l’énergie statique humide [Eltahir et Gong, 1996; Zheng et al., 1999; Wang et Eltahir, 2000] ou bien à l’influence des ondes de Rossby [Chou et al., 2001]. Peyrillé et al. [2007] ont appliqué cette approche bidimensionnelle spécifiquement à l’Afrique de l’Ouest. Dans leur étude, la MAO est analysée à l’aide d’un modèle idéalisé bidimensionnel, dans un plan vertical-méridien, justifié par la symétrie zonale entre 10°O et 10°E. Ce modèle est basé sur le

modèle méso-échelle Méso-NH [Lafore *et al.*, 1998] et prend en compte l'ensemble des processus physiques intervenant dans la MAO. Le modèle 2-D de Peyrillé *et al.* [2007] s'étend entre 30°S et 40°N avec une résolution horizontale de 70 km. Une description complète de ce modèle se trouve dans le manuscrit de thèse de P. Peyrillé [Peyrillé, 2005] ainsi que dans les deux articles publiés sur ses travaux de thèse [Peyrillé *et al.*, 2007; Peyrillé *et al.*, 2007]. Une description succincte en est aussi faite dans les deux articles qui suivent.

Le modèle bidimensionnel de Peyrillé *et al.* [2007] a été construit dans le but reproduire la circulation méridienne moyenne observée entre 10°O et 10°E lors d'un mois de juillet typique et de mettre en évidence les éléments clefs entrant en jeu dans la MAO, ainsi que leurs rôles. Il reproduit correctement un régime de mousson typique du mois de juillet. Nous noterons cependant un déplacement vers le nord de la ZCIT, en particulier en fin de simulation, des vitesses verticales trop fortes au niveau de la ZCIT et une cellule nord de la circulation de Hadley étriquée vers le nord à cause de la limite du domaine et du placement trop au nord de la ZCIT. A ce modèle dynamique, un module de chimie troposphérique et une paramétrisation des éclairs ont été inclus dans le cadre de mon stage de recherche de Master 2, précédant mes travaux de thèse.

Le module de chimie introduit est le schéma ReLACS (Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme, Crassier *et al.* [2000]), construit à partir de la simplification du schéma RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, Stockwell *et al.* [1997]). Ce schéma, adapté pour les environnements pollués ou propres, prend en compte 37 espèces chimiques et 128 équations. Un ensemble de flux d'émission surfaciques combinant les sources naturelles et anthropiques de gaz en trace a été incorporé dans le modèle en fonction des variations latitudinales des dites sources. De même, les vitesses de dépôt sec ont été introduites dans le modèle et rendent compte des différents couverts du sol.

La paramétrisation des éclairs et de leur production de NO implémentée dans le schéma de convection profonde du modèle est celle de Mari *et al.* [2006]. Cette paramétrisation est basée sur Price *et Rind* [1992] et sur la hauteur des cellules convectives. Le rapport IC/CG (IC = IntraCloud lightning = éclair intra-nuage, CG = Cloud-to-Ground lightning = éclair sol-nuage) est dérivé de Price *et Rind* [1993] et dépend de l'épaisseur de la couche de glace dans le nuage. La production de NO est supposée proportionnelle à la densité de l'air le long de l'éclair. Une fois produites les molécules de NO sont transportées par les courants ascendant et descendant au sein du nuage convectif. Ces molécules sont ensuite entraînées dans l'environnement. La fréquence des éclairs simulés par le modèle est en bon accord avec les mesures faites durant la campagne AMMA. Cependant par construction, la convection est déclenchée journalièrement à la même place. Il en résulte une source de NO trop fréquente directement dans la haute troposphère. Associées à cela, les conditions aux limites latérales empêchent ces larges quantités d'oxydes d'azote d'être correctement ventilées dans le modèle. Un travail de calibration a donc été effectué afin de simuler des concentrations d'oxydes d'azote en accord avec les mesures aéroportées MOZAIC disponibles dans la région. En conséquence une source de 25 Mg(N)/mois est apporté par l'activité électrique liée à la convection.

Les deux chapitres suivant se placent dans ce cadre idéalisé bidimensionnel de la mousson de l'Afrique de l'Ouest. Ils mettent en évidence les caractéristiques des profils méridiens d'ozone dans la haute et la basse troposphère de l'Afrique de l'Ouest , évaluent les rôles des différents processus impliqués dans la variation latitudinale de l'ozone et proposent un bilan différencié dans la haute troposphère et dans la couche limite planétaire.

Chapitre 4

L'ozone dans la haute troposphère : influence des sources en surface, des éclaircs et de la dynamique de grande échelle

Sommaire

4.1	Introduction	62
4.2	Résumé de l'article 1	63
4.3	Article 1 : OZONE MERIDIONAL GRADIENT IN THE WAM UT	65
4.3.1	Introduction	66
4.3.2	MOZAIC data	67
4.3.3	Model description	68
4.3.4	Results	71
4.3.5	Bidimensional ozone budget in the WAM system	73
4.3.6	Ozone meridional gradient in the WAM system	74
4.3.7	Conclusion	75
4.4	Conclusions et perspectives	82

Ce chapitre s’articule autour de l’article publié dans *Journal of Geophysical Research* (113(D07306,doi :10.1029/2007JD008707,2008) : "An idealized two-dimensional approach to study the impact of the West African monsoon on the meridional gradient of tropospheric ozone", 2008, Saunois, M., C. Mari, V. Thouret, J. P. Cammas, P. Peyrillé, J. P. Lafore, B. Sauvage, A. Volz-Thomas, P. Nédélec, and J. P. Pinty. Ce travail avait débuté lors de mon stage de Master recherche et a fait l’objet de diverses présentations sous forme de poster, en particulier lors des conférences internationales de l’IGAC Symposium à Cape Town, Afrique du Sud en septembre 2006 et lors de l’EGU à Vienne, Autriche en avril 2007.

Une courte introduction (4.1) suivie d’un résumé de cet article (4.2) est développée en français ainsi que les conclusions et les perspectives de ce travail (4.4). Le texte intégral en anglais de l’article est produit dans le paragraphe 4.3.

4.1 Introduction

Les données fournies par le programme MOZAIC en Afrique de l’Ouest sont une source unique de mesures d’ozone, de vapeur d’eau et de CO dans cette région jusqu’alors peu renseignée. *Sauvage et al.* [2007d] ont analysé les mesures MOZAIC obtenues en haute troposphère au dessus de l’Afrique entre 1994 et 2004. Les vols reliant généralement les villes européennes aux villes africaines, les données sont obtenues le long de transects méridiens, ce qui permet de dériver des profils méridiens des composés mesurés à altitude de croisière, soit 9-12 km. Leur première analyse a montré l’existence d’un minimum d’ozone colocalisé avec un maximum d’humidité relative à la latitude de la ZCIT, ainsi qu’un gradient méridien d’ozone de 0.94 ± 0.18 ppbv/deg entre 12°N et 30°N durant l’été boréal (juin-juillet-août, JJA). Pour expliquer cette distribution méridionale, ils ont suggéré la contribution du transport convectif d’air pauvre en ozone depuis la couche limite atmosphérique associé à une production photochimique dans les branches supérieures des cellules de Hadley.

Le but de cette étude est de comprendre comment ce gradient est induit par la circulation méridienne des cellules de Hadley et d’évaluer les contributions relatives du transport convectif et de la production photochimique d’une part et les contributions des sources en surface et de la source d’oxydes d’azote par les éclairs d’autre part.

A cette fin, le modèle bidimensionnel développé par *Peyrillé et al.* [2007], regroupant l’ensemble des processus physiques mis en oeuvre dans la circulation de mousson et auquel le module de chimie et la paramétrisation des éclairs ont été ajoutés, est un outil tout à fait performant pour reproduire la distribution méridienne typique des gaz en trace et évaluer le rôle des différents processus physiques et chimiques dans l’établissement du gradient.

4.2 Résumé de l'article 1

Des profils méridiens moyens d'ozone et de vapeur d'eau entre 10°O et 20°E ont été calculés à partir des données MOZAIC obtenues sur les vols entre l'Europe et 14 aéroports d'Afrique de l'Ouest effectués pendant les mois de juin, juillet et août entre 1994 et 2004. La moyenne saisonnière (Fig. 4.1) montre un maximum d'humidité relative de 55% à 7°N, localisant la ZCIT et un minimum vers 25-30°N, localisant la branche descendante de la cellule nord de Hadley. Un minimum d'ozone de 45 ppbv est colocalisé au maximum d'humidité relative. Un fort gradient d'ozone est observé (1.13 ± 0.17 ppbv/deg) entre la ZCIT et 32°N. Les mesures dynamiques (vents, humidité relative) mettent en évidence les principales circulations de la haute atmosphère africaine (ZCIT, branches supérieures des cellules de Hadley, jet d'ouest subtropical).

Quatre simulations du modèle bidimensionnel sont présentées dans l'article afin de discuter de la sensibilité du gradient d'ozone aux différents sources possibles de gaz en trace (les différentes sources d'émissions et leurs valeurs sont résumées dans le Tableau 4.1). Pour l'ensemble de ces simulations, l'atmosphère de départ est une atmosphère au repos et homogène. Le modèle tourne pendant 30 jours en mode "jour perpétuel" dans le but d'obtenir un état stable. La dynamique se met en place au bout de 10-15 jours comme l'a montré *Peyrillé et al.* [2007] et après 25 jours de simulations, la distribution d'ozone présente peu de variations d'un jour à l'autre. Les sorties du modèle présentées sont prises le 26^{ème} jour de simulation et elles rendent compte de l'atmosphère simulée typique pour le mois de juillet.

La Figure 4.3 présente les rapports de mélange en CO, O₃ et NO_x pour une simulation avec (LNOx) et sans (noLNOx) source de NO par les éclairs. Les espèces émises en surface sont transportées verticalement par convection profonde au niveau de la ZCIT du modèle (vers 10°N) puis méridionnalement dans les cellules de Hadley, enrichissant la haute troposphère en précurseurs d'ozone. En l'absence d'activité électrique, le rapport de mélange d'ozone est de l'ordre de 30-50 ppbv. Grâce à la source de NO par les éclairs, le rapport de mélange des NO_x passe de 0.1 à 0.3 ppbv à 14 km d'altitude là où il atteint son maximum. Cet apport de NO_x entraîne une oxydation accrue du CO et une production d'ozone plus importante. Le modèle simule une augmentation de 10-20 ppbv d'ozone dans la haute et moyenne troposphère. La ZCIT correspond à un maximum de NO_x et à un minimum d'O₃, alors que l'ozone présente des maxima de part et d'autre de la ZCIT. Les valeurs simulées pour NO_y (= NO + NO₂ + HNO₃ + N₂O₅ + PAN + NO₃) sont de l'ordre de 0.3-0.4 (0.6-0.7) ppbv dans le cas noLNOx (LNOx), en accord avec les quelques mesures MOZAIC de NO_y disponibles au dessus de l'Afrique de l'Ouest (0.33-2.08 ppbv).

Les tendances convectives et chimiques sont présentées Figure 4.4. La convection est essentiellement localisée au niveau de la ZCIT (10°N), du Heat Low (25°N) et vers 6°S. Cette dernière ascendance n'a cependant pas de réalité physique connue à ce jour, mais elle pèse néanmoins sur la distribution de l'ozone. La convection est une source de CO et de NO_x pour la haute troposphère mais elle agit comme un puits pour l'ozone en élevant

de l'air des basses couches pauvre en ozone. La production photochimique nette de l' O_3 est négative en dessous de 7-8 km (excepté proche de la surface) ; dans cette région pauvre en NO_x (<50 ppt), HO_2 réagit avec O_3 plutôt que NO . Au dessus de 7-8 km, la production nette d' O_3 dans le cas noLNOx est de 0.1-0.2 ppbv/h pour des concentrations de NO_x de 50 ppt environ, en accord avec les régimes chimiques de l' O_3 que l'on trouve dans la littérature [Wennberg, 1998; Jaeglé et al., 1999; Brune, 2000]. Lorsque la production de NO_x par l'activité électrique est incluse dans le modèle, la production photochimique de l' O_3 est fortement augmentée à la fois en amplitude et spatialement. Une augmentation nette de 6-7 ppbv d'ozone en 24h est calculé sous le vent de la ZCIT dans les branches supérieures entre les deux simulations (LNOx-noLNOx). Ces résultats sont en accord avec l'étude de DeCaria et al. [2005].

La Figure 4.5 présente les profils méridiens moyens d'ozone dans la couche 9-12 km des deux simulations discutées ci-dessus (noLNOx et LNOx) ainsi que ceux obtenus dans le cas où des émissions en surface sont omises ("LNOx + no VOC from vegetation" et "LNOx + no NO_x from soil") et celui dérivé des données MOZAIC. Le minimum d'ozone est simulé 6° plus au nord que celui observé du fait du mauvais placement de la ZCIT dans le modèle. Les oxydes d'azote produits par les éclairs augmentent les niveaux d'ozone de 10 à 20 ppbv. Les gradients d'ozone pour chaque simulation sont calculés de part et d'autre de la ZCIT et sont consignés dans le Tableau 4.2. Les gradients obtenus dans la simulation noLNOx sont plus faibles que ceux des mesures MOZAIC. L'apport des NO_x par les éclairs permet d'accroître ces gradients et de plus que doubler le gradient dans la branche sud. Les tests de sensibilité montrent que les niveaux d'ozone sont effectivement sensibles aux sources de surface et aux éclairs, alors que les gradients d'ozone eux sont uniquement sensibles à la source des éclairs. Sans cette source, les gradients ne sont pas maintenus au nord de $17^\circ N$ alors qu'ils sont bien marqués jusque $24^\circ N$ dans le cas LNOx.

La moyenne des tendances convectives et chimiques de l'ozone dans la couche 9-12 km est finalement présentée (Fig. 4.6) et discutée. Au niveau de la ZCIT, la convection (tendance négative) annule l'effet du maximum de la production photochimique d' O_3 alors que de part et d'autre de la ZCIT, la production photochimique de l'ozone domine. Par conséquent, le minimum d'ozone est dû au transport convectif des masses d'air pauvre en ozone au niveau de la ZCIT comme cela a été observé au dessus des régions océaniques [Folkins et al., 2002; Mari et al., 2003]. Le gradient d'ozone, quant à lui, est fonction de la production photochimique d'ozone dans les branches supérieures des cellules de Hadley, elle même contrôlée par la quantité de NO_x disponible en altitude, et majoritairement par l'activité électrique.

4.3 Article 1 : OZONE MERIDIONAL GRADIENT IN THE WAM UT

Une version éditée de cet article a été publiée par AGU, Copyright(2008) American Geophysical Union. "Saunois, M., C. Mari, V. Thouret, J. P. Cammas, P. Peyrillé, J. P. Lafore, B. Sauvage, A. Volz-Thomas, P. Nédélec, and J. P. Pinty, (2008), An idealized two-dimensional approach to study the impact of the West African monsoon on the meridional gradient of tropospheric ozone, Journal of Geophysical Research, 113 (D07306), doi :10.1029/2007JD008707.

An idealized two-dimensional approach to study the impact of the West African monsoon on the meridional gradient of tropospheric ozone

M. Saunois^{1,2}, C. Mari^{1,2}, V. Thouret^{1,2}, J.P. Cammas^{1,2}, P. Peyrillé³, J.P. Lafore³,
B. Sauvage^{1,2}, A. Volz-Thomas⁴, P. Nédélec^{1,2}, J.P. Pinty^{1,2}

¹ Laboratoire d'Aérodynamique, Université de Toulouse, Toulouse, France

² CNRS UMR5560, Toulouse, France

³ Centre National de Recherches Météorologiques, Toulouse, France

⁴ Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre II : Troposphäre, Forschungszentrum Jülich, Jülich, Germany

Abstract

An idealized vertical-meridional zonally symmetrical version of the Méso-NH model is used to study the response of tropospheric ozone to the dynamics of the West African monsoon, as well as surface emissions and NO_x-production by lightning (LNO_x). An O₃-NO_x-VOC chemical scheme has been added to the dynamical model, including surface emissions and a parameterization of the LNO_x production. The model shows that the ozone precursors emitted at the surface are uplifted by deep convection and then advected in the upper branches of the Hadley cells on both sides of the ITCZ. The NO_x produced by lightning promotes chemical ozone production in the middle and upper troposphere from the oxidation of CO and VOCs. The analysis of the convective and chemical tendencies shows that the ozone minimum at the ITCZ is induced by venting of ozone-poor air masses into the

upper troposphere. The bi-dimensional model suffers from limitations due to the absence of exchange with the higher latitudes and ventilation in the zonal direction. Despite of these restrictions, sensitivity simulations show that the LNO_x source and biogenic VOCs are necessary to create the meridional gradient of ozone observed by the MOZAIC aircrafts in the southern Hadley cell. The LNO_x source is also required to maintain the meridional ozone gradient up to 24°N in the northern Hadley cell. The modeled meridional gradient of O₃ in the upper troposphere ranges from 0.22 to 0.52 ppbv/deg without the LNO_x source and from 0.60 to 1.08 ppbv/deg with the LNO_x source, in the southern and the northern cells respectively.

4.3.1 Introduction

Tropospheric ozone plays an important role in the oxidation capacity of the global atmosphere. High UV radiation and humidity promote the formation of OH from photolysis of O₃ [Thompson, 1992]. Ozone is produced in the troposphere by photochemical oxidation of CO and hydrocarbons in presence of nitrogen oxides (NO_x=NO+NO₂). Over Africa, biomass burning during the dry season leads to large emissions of CO, hydrocarbons and nitrogen oxides over Africa. In July, the burning occurs preferentially in the southern hemisphere [Jonquière et al., 1998; Sauvage et al., 2005; Edwards et al., 2006]. In addition, ozone precursors are emitted from soils and vegetation, particularly between 5°N and 15°N over West Africa [Guenther et al., 1995; Serça et al., 1998; Jaeglé et al., 2004, 2005; Guenther et al., 2006], and from industrialized areas, especially in Nigeria [Olivier et al., 2003]. Moreover, the electrical activity associated with deep convection systems at the Inter Tropical Convergence Zone (ITCZ) [Christian et al., 2003] is a major source of NO in the upper tropical troposphere [Pickering et al., 1996; Bond et al., 2002; Labrador et al., 2005; Martin et al., 2007; Sauvage et al., 2007c]. It was shown that lightning produced NO_x is of great influence on the ozone distribution in the middle and upper troposphere [Martin et al., 2000; DeCaria et al., 2005, among others]. Only a few studies have been devoted to the understanding of the ozone budget over Africa during the wet season. Recently, Aghedo et al. [2007] have investigated the influence of these different sources on the ozone burden with a global 3D model. The authors emphasize the role of biogenic emissions on the ozone budget over Africa. Lightning leads to the second largest impact on the middle and upper tropospheric ozone concentration. Despite of these new results, the understanding of meteorological and chemical processes in this region is weak. The relative contributions of the different sources and their redistribution at the global scale are still not well known.

Over West Africa the lack of in-situ observations makes the study of the ozone budget difficult. The MOZAIC (Measurements of OZone and water vapour by in-service AIRbus airCRAFT) program provides a unique and extensive source of data over Africa for ozone, water vapor and carbon monoxide, as well as data for total odd nitrogen (NO_y). Recently, Sauvage et al. [2007d], using MOZAIC data between 1994 and 2004, showed an ozone minimum colocated with a relative humidity maximum at the ITCZ and a meridional ozone

gradient of 0.94 ± 0.18 ppbv/deg between 12°N and 30°N during boreal summer (JJA). They suggested that both convective transport of poor ozone air masses and photochemical ozone production in the upper level branches of the Hadley cells could contribute to these gradients.

The aim of this study is to understand how this gradient is induced by the meridional circulation of the Hadley cells and to assess the relative contributions of convective transport and photochemistry production on one hand and the relative contributions of the surface sources and the lightning source on the other hand.

For this purpose, a model is required that covers the scales and the processes relevant for the dynamics of the West African monsoon (henceforth denoted WAM), which are driven by ocean-atmosphere-land coupling [Zeng *et al.*, 1999; Giannini *et al.*, 2003]. The spatial and temporal scales involved range from global circulation to local convection and many processes (convection, evaporation, turbulence) interact [Rowell *et al.*, 1995; Redelsperger *et al.*, 2002]. Global circulation models, albeit taking into account the entire complexity of the system, generally fail to produce a realistic WAM. Several studies have shown that dynamical models are not accurate enough in West Africa regions and are unable to simulate fundamental characteristics of rainfall (diurnal, seasonal and annual cycles) [Thiaw *et al.*, 2005; Pinker *et al.*, 2006; Douville *et al.*, 2007]. To better understand the interactions of scales and processes of the WAM at these low spatial resolutions, a complementary approach is to use a model of intermediate complexity in which the main interactions are more easily quantifiable than in a complete GCM. This methodology has been used in several studies concerning, e.g., the sensitivity of the WAM to the distribution of the moist static energy [Eltahir *et al.*, 1996; Zheng *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2000] or the influence of Rossby waves [Chou *et al.*, 2001]. Peyrillé *et al.* [2007] studied the WAM with an idealized model describing a vertical meridional cross section. This simplification is justified because of the zonal symmetry between 10°W and 10°E of many parameters, such as vegetation cover, surface temperature and albedo. They used the meso-scale model of the French community Méso-NH [Lafore *et al.*, 1998] including a complete physical package to build the 2-dimensional model. The idealized model of Peyrillé *et al.* [2007] recovers the typical July monsoon regime quite well and can hence be used in a chemistry framework to study the distribution of ozone and its precursors over West Africa.

4.3.2 MOZAIC data

The MOZAIC program (<http://mozaic.aero.obs-mip.fr>) has provided regular measurements of ozone and water vapor from 5 long-haul aircraft since 1994 [Marenco *et al.*, 1998; Thouret *et al.*, 1998a,b]. Ozone is measured by a dual beam UV-absorption instrument (Thermo Instruments) with an overall precision of $\pm [2 \text{ ppbv} + 2\%]$. For water vapor, a special airborne humidity sensing device (AD-FS2), developed by Aerodata (Braunschweig, Germany) and based on the humidity and temperature transmitter HMP 230 of Vaisala (Helsinki, Finland), is used for measuring relative humidity and temperature of

the atmosphere. Regular laboratory calibrations have shown that the uncertainty on the measurements of relative humidity ranges from 4% in the midtroposphere to 7% in the UT between 9 and 13 km altitude [Helten *et al.*, 1998]. Since 2001, CO measurements are also performed aboard the MOZAIC aircrafts and one aircraft is equipped to sample NO_y [Volz-Thomas *et al.*, 2005; Pätz *et al.*, 2006]. Since 1997, MOZAIC flights between Europe and Africa are available, providing a unique data set for Equatorial Africa [Sauvage *et al.*, 2005]. In the paper, we use all data from flights between Europe and 14 airports of cities over West Africa. The flight tracks are quasi meridional transects. The data were combined to provide average meridional profiles of ozone, water vapor and winds between 10°W and 20°E for the summer months (JJA) of the 1994-2004 period. The measurements at cruise altitude were filtered with a threshold of 100 ppbv O_3 to exclude stratospheric intrusions [Thouret *et al.*, 1998b]. Unfortunately the flights providing CO and NO_y measurements are too sparse in the studied period 1994-2004 over West Africa to derive a representative latitudinal distribution for these species. In this paper we only analyse the seasonal mean for boreal summer (JJA) but the behaviour discussed below is also reproduced during the boreal winter season.

The seasonal mean for JJA is shown in Figure 4.1. The maximum in relative humidity (55% RH) at 7°N identifies the location of the ITCZ and the descending branch of the Hadley cells at 25-30°N is identified by a minimum in RH. The zonal wind shows the presence of the Tropical Easterly Jet at 4°N and the Subtropical Westerly Jet north of 30°N. The meridional wind generally changes its direction around the location of the maximum RH-values. This feature is in line with the average Hadley circulation. The dynamical characteristics of the West African upper troposphere are well sampled by the MOZAIC measurements. The MOZAIC measurements show minimum values of ozone around 45 ppbv in the upper troposphere which are colocated with the maximum of RH at the ITCZ. A pronounced gradient of ozone is observed between the ITCZ and the Saharan desert. A linear regression gives an ozone gradient of 1.13 ± 0.17 ppbv/deg between 7°N and 32°N, slightly larger than the gradient of 0.94 ± 0.18 ppbv/deg described by Sauvage *et al.* [2007d] for the region between 12°N and 30°N and 5°W and 30°E.

4.3.3 Model description

For our study, we used the 2-dimensional model described in Peyrillé *et al.* [2007] and built to identify the key factors that control the WAM. This idealized model is based on the French community atmospheric simulation system Méso-NH [Lafore *et al.*, 1998], and represents the average atmospheric circulation between 10°W and 10°E.

Briefly, the 2-D model of Peyrillé *et al.* [2007] extends from 30°S to 40°N with a horizontal resolution of 70 km. The vertical domain extends to 20 km, with a stretched grid of 30 m near the surface to 1 km in the upper troposphere. A so-called sponge layer above 20 km is implemented as upper boundary in order to prevent wave-reflection at the top. Rigid wall boundary conditions are imposed so that neither mass (of chemical species in

particular) nor energy exchanges are allowed to occur between the model domain and the higher latitudes. The West African subcontinent is approximated as a flat continental band between 5°N and 30°N. Orographically induced circulation is hence not considered. *Peyrillé et al.* [2007] have shown that adding a plateau induces a northward displacement of the monsoon of about 3°. The parametrization of convection is adopted from *Bechtold et al.* [2001], including transport and scavenging of soluble species [*Mari et al.*, 2000]. HNO_3 is scavenged by liquid precipitation and captured by ice in the convective columns. The ice uptake of HNO_3 out of the convective column (e.g. cirrus) is not considered in this work. A sensitivity simulation with a complete uptake of HNO_3 by resolved ice in the model shows dramatic changes of HNO_3 distribution but low effect on the ozone concentrations (less than 3 ppbv) in the upper troposphere in agreement with *von Kuhlmann et Lawrence* [2006]. Turbulent processes are represented by the one-dimensional version of the turbulent scheme of *Cuxart et al.* [2000], based on the mixing length of *Bougeault et Lacarrère* [1989] and including a pronostical turbulent energy equation. Sea surface temperature (Atlantic Ocean and Mediterranean Sea) are taken from the Reynolds climatology of 1982-2003 [*Reynolds et Smith*, 1995] using July profiles for the Gulf of Guinea and May profiles for the Mediterranean Sea. The role of the SSTs in the Mediterranean Sea has been pointed out by *Peyrillé et al.* [2007]. The Mediterranean Sea warming between May and July decreases the thermal contrast with the continent and increases the humidification of the Sahara. Both effects favor a northward penetration of the WAM. In addition, the absence of zonal advection in the idealized 2D model leads to an underestimation of the warming and drying in the Sahara region at low levels. In a companion paper, *Peyrillé et Lafore* [2007] have parameterized the effects of the third dimension by adding an advective forcing for temperature and humidity. These forcings are not accounted in the present version of the model but their effects are in fact compensated here with a colder SST in Mediterranean Sea. The flux parametrization over the ocean for tropical winds is implemented according to *Mondon et Redelsperger* [1998]. The exchange between surface and atmosphere is described by the ISBA scheme of *Mahfouf et Noilhan* [1996].

For the present study, the model of *Peyrillé et al.* [2007] was completed with the chemistry solver ReLACS (Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme, *Crassier et al.* [2000]), which is based upon a reduction of the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM) [*Stockwell et al.*, 1997]. ReLACS considers 37 chemical species and 128 equations. This chemical scheme is suitable for the simulation of clean and polluted atmospheres.

Surface emissions fluxes were taken from the POET/GEIA inventory and represent the average emissions fluxes over the longitudinal band 10°W-10°E (Table 4.1). The latitudinal gradient of the surface emissions was kept constant throughout the simulation except for the VOCs emissions from vegetation for which a diurnal cycle is considered. Natural emissions from vegetation of CO and VOCs were taken into account between 5°N and 15°N. It is worth noting that NO_x emissions from soils are forced constant in time. A latitudinal gradient of the NO_x emissions from soils is considered at 10°N to distinguish areas with thick vegetation

cover and areas with vegetation and bare soils. In the real world, these emissions have significant temporal (on intraseasonal and daily basis) and geographical variabilities which are not taken into account in the model. Despite of this oversimplification, the simulated NO_x in the boundary layer are in the range of aircraft observed values between 100 and 700 pptv (C. Reeves, personal communication). Natural emissions of CO, ethane, alkanes and alkenes over the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea were also considered. Anthropogenic emissions were not considered in this study due to the large uncertainty in the inventory for West Africa. It is noted however, that adding a latitudinal dependent anthropogenic source to the model increases the mixing ratios of the precursors without significant influence on the ozone gradient in the upper troposphere.

A parametrization of the NO_x production by lightning (LNOx) has been implemented into the deep convection scheme by *Mari et al.* [2006]. The parametrization of the lightning frequency is based on *Price et Rind* [1992] and related to the convective cell height. The ratio IC/CG (IC stands for Intra-Cloud and CG for Cloud-to-Ground lightning) is derived from *Price et Rind* [1993] and depends on the depth of ice layers in the cloud. The NO production in the flashes is assumed to be proportional to air density along the flash. The specificity of this scheme is that it uses updraft and downdraft mass fluxes modeled by the deep convection scheme to generate the profile of lightning NO_x . In the 2D model of the WAM, simulated flash rates range between 5 and 20 fl/min. The lightning detection network based in Benin in summer 2006 measured between 10 to 16 strokes/min for the IC contributions during one particular event (H. Höller, personal communication). Assuming that on average the number of flashes is half the number of strokes and that in the active phase there are about equal numbers of IC and CG strokes, the range of detected flash rates would range between 10 and 16 fl/min. The modeled flash rates are therefore in reasonable agreement with the few observations available over West Africa. By construction, the convection is triggered everyday at the same location. Consequently, a large source of NO_x due to the lightning occurs at high frequency directly in the simulated upper troposphere. The wall boundary conditions in the north-south direction and the cyclic conditions in the east-west direction prevent this large amount of additional material to be ventilated correctly in the model. The LNOx source was therefore calibrated to 25 Mg(N)/month to obtain simulated ozone and NO_y mixing ratios in agreement with the measurements made on board the MOZAIC aircrafts.

Deposition velocities for O_3 , NO, NO_2 , HNO_3 and H_2O_2 were adopted from *Seinfeld et Pandis* [1998] and for HCHO, aldehydes and PAN from *von Kuhlmann et al.* [2003].

The model was initialised with a quiet, horizontally homogeneous, and almost dry (10% relative humidity) atmosphere. For initialisation, the mixing ratios of the chemical species have been put constant (50 ppbv for O_3 , 100 ppbv for CO, 10 pptv for NO and NO_2 and 1 pptv the others species), and the influence of the initial values is found negligible after 25 days of simulation. The model was then integrated for 30 days, with solar conditions corresponding to 15th July including diurnal variation.

4.3.4 Results

Dynamics

In this paragraph the main results found by *Peyrillé et al.* [2007] are summarized to highlight the dynamical behaviour of the model.

Starting from a quiet atmosphere, *Peyrillé et al.* [2007] have shown that 10 to 15 days spin-up are needed for the system to develop a deep convection zone. After 15 days the monsoon regime is fully established and in good agreement with the ERA-40 reanalysis of the European Center for Medium-Range Weather Forecast (ECMWF) [*Simmons et Gibson*, 2000]. However, the system is not steady : an intense diurnal cycle of the potential temperature and a northward drift of the system are observed (see the figure 3 in *Peyrillé et al.* [2007]). This induces a northward drift of the ITCZ, especially at the end of the simulation. Snapshots of the vertical-meridional cross sections of the meridional and zonal winds and the vertical velocities obtained for the 26th day at 1200UTC are shown in Figure 4.2. In the 2D model, the zonal wind is computed from the Coriolis effect on the meridional wind and from the meridional and vertical dissipation and advection. Similar to the results of *Peyrillé et al.* [2007], Figure 4.2 clearly exhibits the main features of the WAM, notably the deep convection zone around 10-15°N with ascents and secondary descents, the monsoon and Harmattan fluxes at the surface, as well as the African Easterly Jet around 5 km, the Tropical Easterly Jet and the SubTropical Jet near 12 km. The comparison with the ERA-40 reanalysis made by *Peyrillé et al.* [2007] shows that the jets derived from the 2D approach are stronger and shifted to the south (see their Figures 4 and 5). The meridional wind is quite realistic south to 20°N. The northerly branch corresponding to the winter cell is more intense but at higher latitude the model fails to recover well the indirect Hadley branch (see their Figures 4.b and 5.b). Compared to the ERA-40 reanalysis, the vertical velocities located at the ITCZ are too strong by a factor of 2. Subsidence is well reproduced in the free troposphere, except for too little subsidence over the Heat Low, (see their Figures 4.c and 5.c). The ascent simulated at 6°S over the ocean is somewhat questionable, and probably induced by the prescribed SSTs that create too much heat fluxes over the ocean. It corresponds to a rainy band in the simulation, but this is not observed in the data of the Global Precipitation Climatology Project for July.

Sources of CO, NO_x and O₃ in the upper troposphere over West Africa

Four simulations are considered in this study to assess the sensitivity of the meridional gradient of ozone to the chemical sources. The two principal simulations discussed in this section include the surface natural emissions with or without lightning emissions (thereafter LNOx and noLNOx respectively). Additional simulations (with or without some surface emissions) are discussed in Section 6.

It takes 10-15 days for the WAM model to reach a typical monsoon regime. After 25

days, the ozone distribution shows little day-to-day variations (not shown). The cross-sections in Figure 4.3 are obtained the 26th day of simulation at 1200UTC : the results presented here are snapshots but nevertheless representative of a typical pattern of the simulated atmosphere.

The CO and NO_x mixing ratios for the noLNOx case (top) in Figure 4.3 clearly show the convective transport at the ITCZ and the meridional transport by the Hadley cells. The NO_x mixing ratio presents a maximum of ~ 0.1 ppbv around 14 km altitude. The O₃ mixing ratio in the mid-troposphere is around 30-50 ppbv for the noLNOx case. Small areas of low ozone are found above intense ascending zones (around 10°N -ITCZ-, 25°N -Heat Low- and 6°S -over ocean-) which are the signatures of the venting of boundary layer air masses by convection. Around 25°N a poor-ozone air tongue rises up to 11 km. This venting seems too strong and 11 km too high comparing to the ERA-40 reanalysis (see the differences on the vertical velocities in the figures 4.c and 5.c in *Peyrillé et al.* [2007]). Feedback from the SubTropical Jet which could reduce the Heat Low intensity is probably missing in the model.

Including LNOx leads to an important enhancement of NO_x in the mid- and upper troposphere but almost none near the surface. The NO_x maximum increases from ~ 0.1 ppbv up to 0.3 ppbv at 14 km altitude between noLNOx and LNOx cases. The CO mixing ratios in Figure 4.3 decrease between noLNOx (top) and LNOx (bottom) simulations in the whole troposphere. A more intense oxidation of CO by an increased concentration of OH in the LNOx case leads to a loss of 5 to 15 ppbv of CO in the upper troposphere. In term of ozone chemistry, the decrease of CO is largely compensated by the large increase of NO_x. The LNOx case shows an increase of 10-20 ppbv of O₃ in the mid- and upper troposphere. On the bottom right cross section in Figure 4.3, the convective transport of low O₃ air masses is also visible. It is interesting to note that the ITCZ corresponds to NO_x maxima and O₃ minima. North and South of the ITCZ, O₃ maxima are simulated near the center of the cells where it seems to accumulate. The residence time of ozone increases in the middle of the northern cell because the vertical and meridional velocities almost reach zero. The extra ozone production compensates the impact of the low O₃ air masses in convective transport over the Heat Low in the LNOx case. At 6°S the convection is strong enough to create an ozone minimum and to trigger lightning and consequently to create a maximum of NO_x at this latitude. However the convection and associated LNOx source at 6°S are highly unlikely in the real world.

The NO_x values in the upper troposphere are weaker in the noLNOx case than in the LNOx case. We find a mixing ratio for NO_y^{*} (not shown here, NO_y^{*} = NO + NO₂ + HNO₃ + N₂O₅ + PAN + NO₃) around 0.3-0.4 ppbv for the noLNOx case and 0.6-0.7 ppbv for the LNOx case in the 9-12 km layer. The MOZAIC measurements during some flights over Africa showed that the NO_y values range between 0.33 and 2.08 ppbv with a minimum at 27°N and a mean value of 0.94 ppbv over West Africa. Consequently the simulated NO_y mixing ratios in the LNOx case are in the range of the observations. For the LNOx case, CO mixing ratios are around 90-110 ppbv and O₃ mixing ratios range between 40-70 ppbv

near 9-12 km altitude.

4.3.5 Bidimensional ozone budget in the WAM system

The convective and chemical tendencies have been extracted from the model to understand the redistribution of chemical species by the WAM system and quantify the ozone budget.

The tendencies for the noLNO_x case obtained the 26th day at 1200UTC are presented in Figure 4.4 (top). The convective tendencies are clearly colocated with the major ascents (around 10°N -ITCZ-, 25°N -Heat Low- and 6°S -over ocean-). Convection acts as a source for upper tropospheric CO and NO_x with positive tendencies (higher than 1 ppbv/h for CO and 0.01 ppbv/h for NO_x). On the contrary, convection brings poor O₃ air masses upward as shown by the negative tendencies in the upper troposphere (lower than -1 ppbv/h). The chemical tendencies show a net production of CO and NO_x in the boundary layer colocated with the natural emissions at the surface. The emitted precursors such as alkane, alkene, isoprene and terpene are vented into the upper troposphere where they are oxidized and produce CO above 10 km. Below 10 km altitude both CO and NO_x are oxidized by OH. Except very near the surface sources where ozone is produced, ozone is destroyed from the surface up to 8 km. In this region of the atmosphere concentrations of NO_x are very low (< 50 ppt) so HO₂ reacts with O₃ rather than with NO (NO_x-limited regime). Above 8 km, the net production of ozone is positive and around 0.1-0.2 ppbv/h where NO_x concentration is ~50 ppt. These results agree well with the tropospheric ozone chemistry regimes described in the literature [Wennberg, 1998; Jaeglé *et al.*, 1999; Brune, 2000].

The lightning source is counted together with the convective transport and so appears in the NO_x convective tendency. In the LNO_x case, convection tendency for CO is comparable to the noLNO_x case. NO_x convective tendencies are significantly increased by a factor of 3-4. The more spectacular change occurs for the O₃ chemical tendencies which increase both in magnitude and expanse. The increase of O₃ and NO_x in the Hadley cells leads to the increase of OH and to the subsequent loss of CO.

A rough estimate of the 24h change in ozone can be derived by calculating the 24h average ozone chemical tendency. In the LNO_x case, the 24h average ozone production stands around 0.25-0.30 ppbv/h downstream of the ITCZ. These values lead to a net change of 6-7 ppbv of ozone in 24h which has the same order of magnitude than those found by DeCaria *et al.* [2005] when the authors consider an average NO_x mixing ratios of 250-300 pptv. Using a chemistry-only version of a 3D cloud scale chemical transport model for the STEREO-A experiment they found ozone changes between 3-9 ppbv/day for NO_x mixing ratios of 250 pptv. Similarly, the impact of lightning NO_x can be inferred from the difference between simulations with and without this source. DeCaria *et al.* [2005] found a difference in the ozone mixing ratios after 24 hours in the range of 3-13 ppbv/day at 10.5 km. In this study, the 24h-averaged difference in the ozone production rate with and

without lightning reaches 5-6 ppbv/day.

4.3.6 Ozone meridional gradient in the WAM system

On Figure 4.5 the ozone meridional gradient observed by MOZAIC is drawn with the averaged profiles of ozone between 9 and 12 km during the last 5 days of simulation for the four cases (LNO_x, noLNO_x, LNO_x + no NO_x soils, LNO_x + no VOCs). Because no interaction with higher latitudes is allowed, the simulated profiles artificially converge toward the initial climatology values at 40°N. A sensitivity study shows that the ozone meridional profiles are influenced by the boundary conditions only north of 24°N (not shown). The northern ozone gradient which is calculated between 12°N and 24°N is unaffected by rigid boundary conditions. The NO produced by lightning increases the ozone concentration by 10-20 ppbv in the 9-12 km layer compared to the noLNO_x case. The location of the minimum at the ITCZ is shifted to the North by about 6° compared to MOZAIC data. This is due to the northward drift of the convective region as discussed previously. The limits considered to calculate the ozone meridional gradients are the latitudes corresponding to the ozone profiles minima and maxima. The meridional gradients for the noLNO_x are low (0.52 and 0.22 ppbv/deg respectively for the northern and the southern cells) compared to MOZAIC gradients (1.13 and 0.71 ppbv/deg). Adding the LNO_x source increases the ozone gradient to 1.08 ppbv/deg in the northern cell and 0.60 ppbv/deg in the southern cell (Table 4.2). The ozone gradient are better reproduced when the LNO_x source is active. The ozone gradient has more than doubled in the southern cell between noLNO_x and LNO_x cases, in better agreement with the observed gradient. Sensitivity simulations show that the ozone levels are sensitive to both surface and lightning emissions. The ozone mixing ratios are increased by 10-20 ppbv in the layer 9-12 km due to a photochemical production enhanced by additional NO_x from lightning. The ozone change in the upper troposphere comes also partly from additional ozone at the surface when lightning source is active due to the downward convective mixing of rich ozone air masses produced in the upper troposphere [Lawrence *et al.*, 2003]. When the NO_x source from soils is switched off (NO_x only from lightning), ozone mixing ratio is dramatically decreased by about 20-25 ppbv in the upper troposphere. The ozone levels are also sensitive to the quantity of VOCs available in the UT. Interestingly, the ozone profiles in Figure 4.5 show that if the ozone levels (absolute values) are sensitive to the surface and lightning sources, the ozone gradients are only sensitive to the LNO_x source. When the LNO_x source is active, the ozone profiles have a well-marked northern gradient up to 24°N. This gradient flattens for latitudes north of 17°N without LNO_x. On the southern branch, only the LNO_x simulations exhibit an ozone meridional gradient providing that there is enough biogenic VOCs available. This result confirms the important role of the biogenic VOCs over Africa as proposed by Aghedo *et al.* [2007].

Average ozone tendencies between 9 and 12 km are calculated for the LNO_x case and presented in Figure 4.6 between 10°S and 25°N. The ozone convective tendency is negative

and reaches -0.3 ppbv/h at the ITCZ. The convective tendency at the ITCZ balances the intense photochemical production of ozone whereas (and particularly on the southern side) the convection is weaker and the chemical production dominates on both sides of the ITCZ. Thus the minimum of ozone is induced by the venting of O₃-poor air masses from the boundary layer up to the upper troposphere similar to what is obtained over the oceanic regions [Folkins *et al.*, 2002; Mari *et al.*, 2003]. O₃-poor air masses are also uplifted at 6°S leading to a secondary minimum of ozone in the upper troposphere which contributes to limit the southern gradient extent.

Following Sauvage *et al.* [2007d], the ozone production rate can be derived from the ozone meridional advection assuming no vertical advection or convection within horizontal branches of the Hadley cells. The ozone meridional advection is derived by multiplying the ozone meridional gradient by the mean meridional wind in each cell. The values obtained are respectively 1.0 ppbv/day for the northern cell and 1.6 ppbv/day for the southern cell. These production rates are in the range of the rates derived from the MOZAIC observations by Sauvage *et al.* [2007d]. These values agree with the average rate derived from a higher resolution model by DeCaria *et al.* [2005] in cloud and non-cloud influenced regions, 0.5-2 ppbv/day between 9 and 12 km altitude (see their Figure 12.b).

4.3.7 Conclusion

The aim of this work was to understand how the ozone meridional gradient observed by the MOZAIC measurements over West Africa could be induced. The study focused on the role of a meridional circulation corresponding to the Hadley cells. Thus a bidimensionnal version of the Méso-NH model is used to retrieve the main features of the West African monsoon dynamics and chemical signatures. A O₃-NO_x-VOC chemical scheme has been added to the dynamical model together with surface emissions and a parametrization of the LNO_x production.

The model is able to reproduce the main features of the african monsoon with the monsoon and the Harmattan fluxes on surface, the ITCZ around 10-15°N and the three main jets (African Easterly Jet, Tropical Easterly Jet and SubTropical Jet). However the configuration of the model induces a northward drift of the ITCZ and the simulated northern Hadley cell is limited northward.

Four simulations are presented in the paper. Among them, the simulation LNO_x (noL-NO_x) considers all surface sources with (without) lightning NO_x source. The ozone precursors emitted at the surface are uplifted by deep convection and then advected in the upper branches of the Hadley cells on both sides of the ITCZ. The maximum of ozone photochemical production is obtained near the ITCZ region but is compensated by the venting of poor ozone air masses from the boundary layer. This compensation induces the ozone minimum in the upper troposphere colocated with the ITCZ as observed in the MOZAIC data. Net ozone production is obtained in the Hadley cells with values between

2-4 ppbv/day. An ozone meridional gradient in the upper troposphere is recovered for all simulations which ranges from 0.22 to 0.52 ppbv/deg without the LNOx source and 0.60 to 1.08 ppbv/deg with the LNOx source, respectively in the southern and the northern Hadley cells. The bi-dimensional model suffers from limitations due to the absence of exchange with the higher latitudes and ventilation in the zonal direction. Despite of these restrictions, sensitivity simulations show that the LNOx source and biogenic VOCs are necessary to create the gradient in the southern Hadley cell. The LNOx source is also required to maintain the meridional ozone gradient up to 24°N in the northern Hadley cell.

Additional work is now needed to assess the regional ozone budget over west Africa using three-dimensional models. In particular, the intrusion of biomass burning plumes from southern hemisphere *Sauvage et al.* [2005] and the westward flow from Asia should be considered to complete the picture of the ozone budget over West Africa. The measurements taken during the AMMA (African Monsoon Multidiscinary Analysis) campaigns should help to better understand the sinks and sources of ozone over Africa.

Acknowledgements

The authors acknowledge MOZAIC funding agencies, the European Commission, CNRS (France), Forschungszentrum Jülich (Germany), Météo France, EADS (Airbus) and the airlines (Air France, Lufthansa, Austrian Airlines and former Sabena) who carry free of charge the MOZAIC equipment and perform the maintenance. The emissions values are taken from the GEIA-ACCENT database, an international cooperative activity of AIMES/IGBP, sponsored by the ACCENT EU Network of Excellence. Computer time has been provided by the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS). Based on an French initiative, AMMA was built by an international scientific group and is currently funded by a large number of agencies, especially from France, the United Kingdom, the United States, and Africa. It has been the beneficiary of a major financial contribution from the European Community’s Sixth Framework Research Programme. Detailed information on scientific coordination and funding is available on the AMMA International Web site at www.amma-international.org. The authors would like to thank the anonymous reviewers for their thoughtful comments.

Source	Geographical location	NO _x	CO	BIO	ETH	ALKA	ALKE	KET
Soils	5°N-10°N	400	-	-	-	-	-	-
	10°N-15°N	1000	-	-	-	-	-	-
Lightning	30°S-40°N	25	-	-	-	-	-	-
Ocean	< 5°N & > 15°N	-	620	-	84	55	210	-
Vegetation	5°N-15°N	-	11000	46000	150	1300	480	4

TABLE 4.1 – Surface and lightning emissions in Mg(N)/month for NO_x and in Mg(C)/month for CO and hydrocarbons emitted in the 2D model (adapted from the GEIA data base). BIO, ETH, ALKA, ALKE, and KET are the ReLACS (lumped) species for isoprene and monoterpene, ethane, alkane, alkene and ketone respectively (see *Crassier et al.* [2000]).

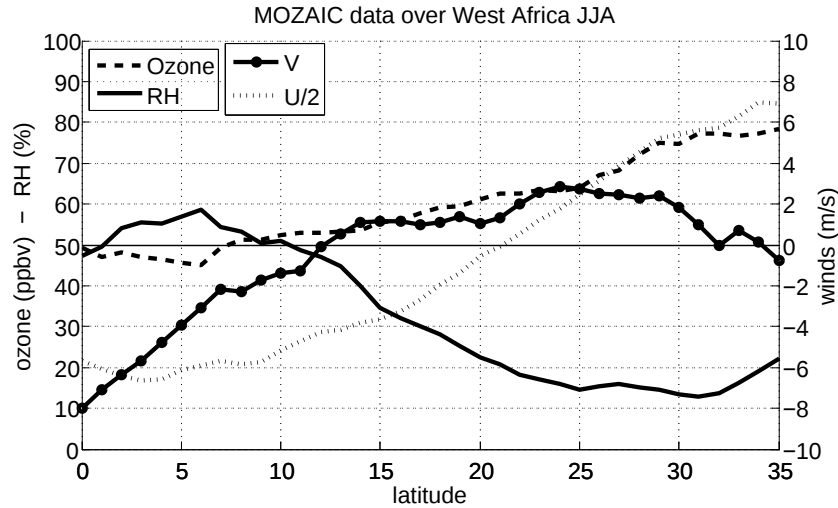


FIGURE 4.1 – Upper tropospheric (9-12 km) meridional profiles observed by MOZAIC in JJA : ozone mixing ratio (ppbv), relative humidity (%) and zonal and meridional winds (m/s) between 0°N and 35°N.

	Southern cell		Northern cell	
	Limits	Gradient	Limits	Gradient
MOZAIC data in this study	0°N-6°N	-0.71 ± 0.18	7°N-32°N	1.13 ± 0.17
MOZAIC data in <i>Sauvage et al.</i> [2007d]	19°S-5°S	-0.62 ± 0.09	7°N-32°N	0.94 ± 0.18
no LNOx	5.6°N-11.4°N	-0.22 ± 0.03	11.4°N-23°N	0.52 ± 0.13
LNOx	4.3°N-11.4°N	-0.60 ± 0.08	11.4°N-23.7°N	1.08 ± 0.10
LNOx + no NO _x from soils	4°N-12.69°N	-0.60 ± 0.02	12.69°N-24°N	1.49 ± 0.09
LNOx + no VOCs from vegetation	4.9°N-12.0°N	-0.41 ± 0.05	12.0°N-23.7°N	0.95 ± 0.05

TABLE 4.2 – Meridional ozone gradients calculated on both sides of the ITCZ (North and South cells) for the MOZAIC data analyzed in this paper and in *Sauvage et al.* [2007d] and for the simulations performed with the 2D model. The limits considered to calculate the gradients are given, the ozone gradient is in ppbv/deg.

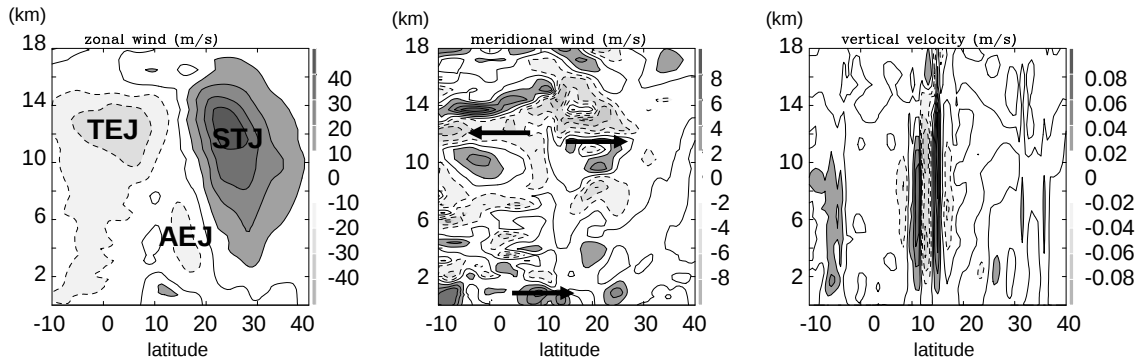


FIGURE 4.2 – Vertical cross sections calculated for the 26th day of simulation at 1200 UTC : zonal and meridional winds and vertical velocity between -10°S and 40°N. The three main jets over West Africa are highlighted : the African Easterly Jet (AEJ), the Tropical Easterly Jet (TEJ) and the SubTropical Jet (STJ).

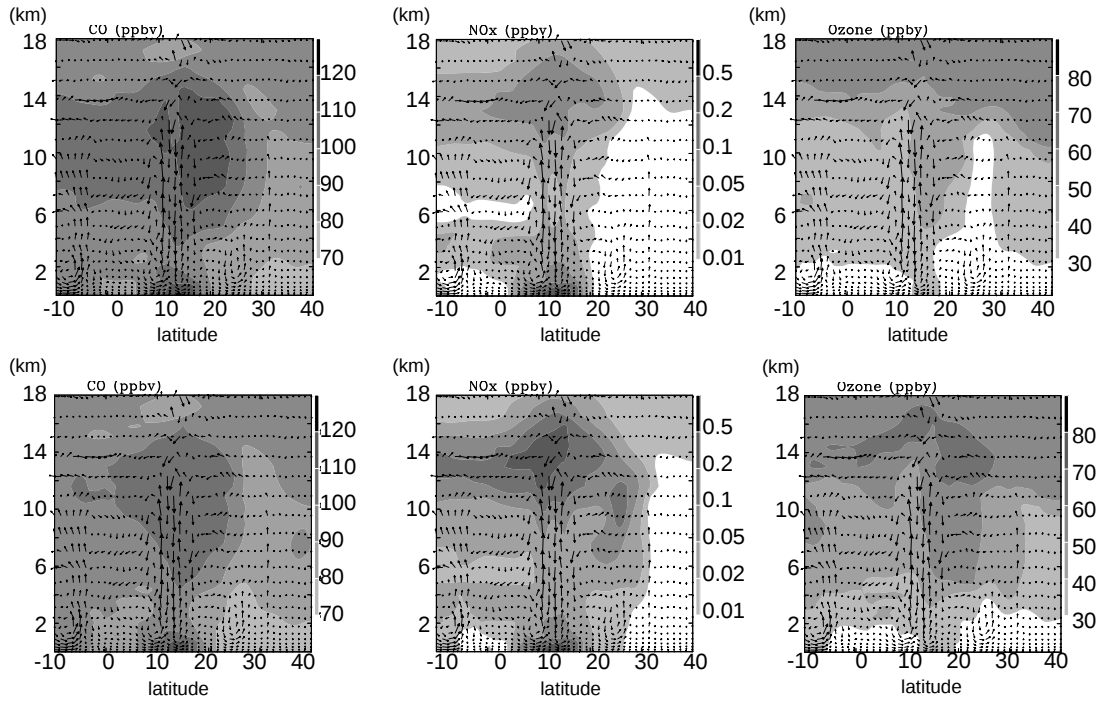


FIGURE 4.3 – Vertical cross sections calculated for the 26th day of simulation at 1200 UTC : wind represented by vectors and CO, NO_x and O₃ mixing ratios in ppbv between -10°S and 40°N for the two cases considered. Top : noLNOx case and bottom : LNOx case (see text for details).

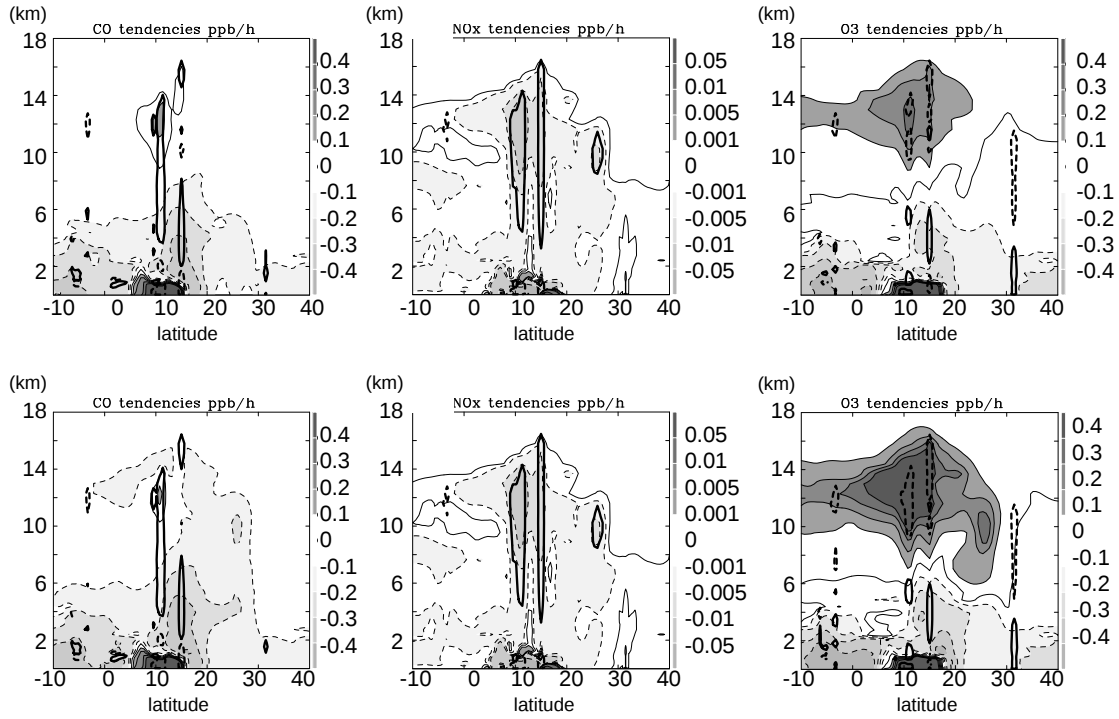


FIGURE 4.4 – Vertical cross sections calculated for the 26th day of simulation at 1200 UTC : CO, NO_x and O₃ tendencies in ppbv/h between -10°S and 40°N for the two cases considered. Top : noLNOx case and bottom : LNOx case (see text for details). Convective tendency (thick lines) and chemical tendency (shaded). For the convective tendency, only the ± 1 ppbv/h isolines are shown for CO and O₃ and ± 0.01 ppbv/h for NO_x.

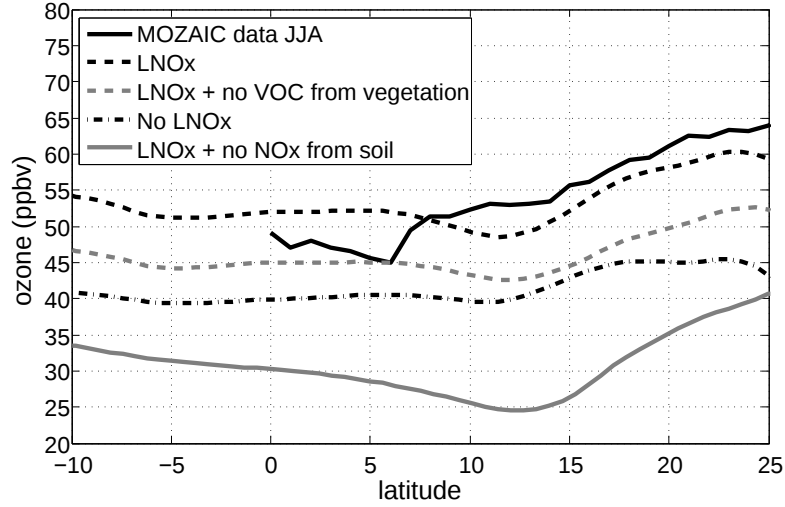


FIGURE 4.5 – Meridional profiles of ozone in ppbv between -10°S and 25°N . MOZAIC data (solid line), averaged ozone concentrations simulated between 9 and 12 km during the last five days for the LNOx case (dashed line), LNOx + no NOx soils (dashed grey line), LNOx + no VOC (solid grey line), no LNOx (dash-dot line).

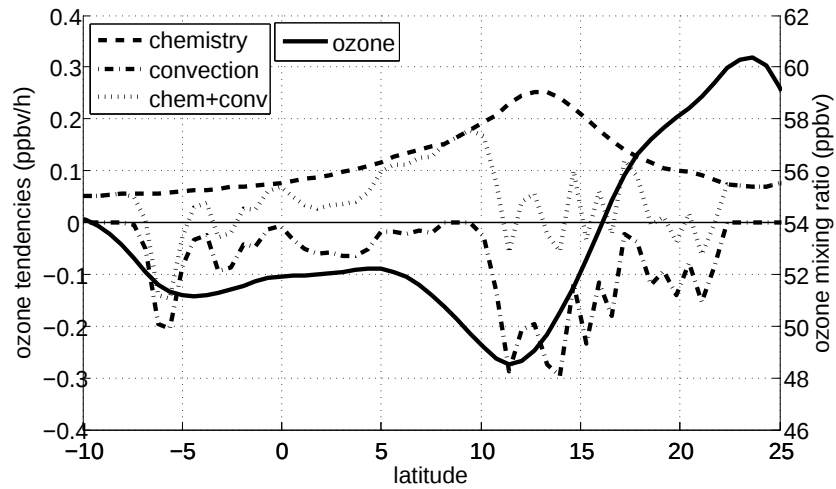


FIGURE 4.6 – Meridional profiles of contributions to the ozone tendencies for the LNOx case in ppbv/h between -10°S and 25°N : chemistry (dashed line), convection (dash-dot line), chemistry + convection (dotted line). The O_3 profile is also plotted in solid line.

4.4 Conclusions et perspectives

Dans cette étude, nous avons montré que le modèle 2D utilisé reproduisait correctement les distributions de gaz en trace dans la haute troposphère de l’Afrique de l’Ouest malgré les limites inhérentes aux hypothèses de construction du modèle 2D. Le rôle majeur de la convection dans la création du minimum d’ozone au niveau de la ZCIT et celui de la production de NO par les éclairs dans le maintien du gradient d’ozone et de son amplitude dans les branches supérieures des cellules de Hadley ont été soulignés et quantifiés.

La résolution du modèle (70 km) a nécessité l’utilisation d’une paramétrisation de la convection. Divers travaux ont étudié les différences résultant de l’utilisation de différentes paramétrisations au sein d’un même modèle [Wang *et al.*, 1996; Lawrence *et Rasch*, 2005; Zhang *et al.*, 2008] et montrent que le choix de la paramétrisation influe sur le transport des espèces et leur distribution. Une approche à haute résolution avec une résolution explicite de la convection permettrait de s’affranchir des défauts de la paramétrisation. De plus, le traitement de l’activité électrique s’appuie sur les paramètres calculés dans ces schémas de convection et en est donc fortement dépendant.

Aussi l’étude présentée ici s’est attachée uniquement à la période de mousson (mois de juillet), puisque le modèle 2D a été conçu exclusivement pour reproduire la dynamique atmosphérique de cette saison. La suite de ces travaux consiste donc à étudier les variations saisonnières des distributions d’ozone, d’humidité relative, mais aussi de CO, ainsi que celles des signatures de la ZCIT et des sources en surface, en particulier les feux de biomasse. En effet dans cette étude, les feux de biomasse de l’hémisphère sud n’ont pas été pris en compte car en dehors du domaine considéré. Cette source en surface devrait cependant grandement influencer la distribution et les concentrations des gaz en trace, puisque c’est la source majoritaire de précurseurs d’ozone en Afrique. L’étude lagrangienne de Mari *et al.* [2008] a en effet mis en évidence un transport convectif possible des masses d’air polluées par les feux jusque dans la haute troposphère en particulier pendant et après la phase de pause de l’AEJ-S durant la saison humide 2006. Ce phénomène a effectivement été observé durant la campagne AMMA : le 27 juillet et le 14 août 2006 des concentrations d’ozone de l’ordre de 80-90 ppbv ont été mesurées à la verticale de Cotonou (Fig. 6.5). Le 13 août 2006, trois avions de recherche (BAe-146, DLR Falcon et Geophysica) ont échantillonné un panache de fumée en moyenne et haute troposphère. Ce cas fait l’objet d’études de modélisation à méso-échelle [Real *et al.*, 2008; Orlandi *et al.*, 2008] dans lesquelles un traceur passif est émis dans la zone des feux pour mimer la distribution de CO. Cette étude montre que le traceur passif, après un transport vers le nord est pris dans la convection en Afrique Centrale (Congo, République du Congo, République Centrafricaine) puis transporté vers l’ouest au dessus du Golfe de Guinée. De plus, l’influence de l’apport en précurseurs d’ozone, émis initialement en Asie, élevés par convection en Asie puis transportés par le jet d’est tropical entre l’Asie et l’Afrique durant l’été boréal [Barret *et al.*, 2008] mériterait d’être quantifiée ultérieurement.

Une analyse des variations saisonnières est à présent possible grâce aux nouvelles don-

nées MOZAIC recueillies sur les vols quotidiens entre l'Europe et la Namibie depuis décembre 2005. L'analyse des données MOZAIC récoltées en 2006 et 2007 a fait l'objet (entre autre) d'un poster lors de la conférence internationale de l'IGAC, à Annecy, France en septembre 2008 ("Seasonal distributions and long-range transport aspects for ozone and carbon monoxide in the African upper troposphere", Cammas J.-P., Barret B., Brioude J., Mari C., Martin R.V., Nédélec P., Saunois M., Sauvage B., Smit H., Thouret V., Volz-Thomas A.).

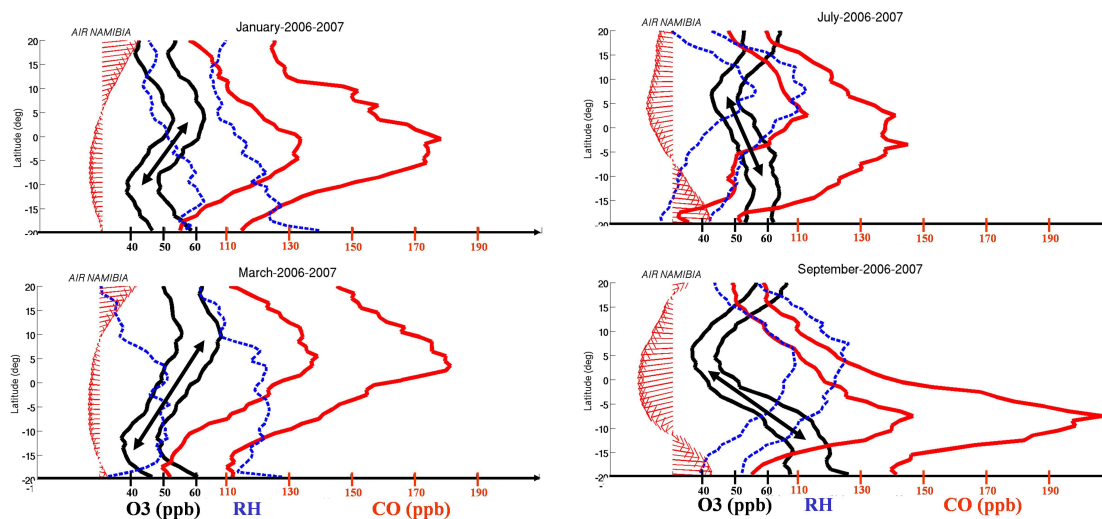


FIGURE 4.7 – Distributions méridiennes moyenne des vents (flèches rouges), de l'humidité relative (tirets bleus), de CO (rouge) et d'O₃ (noir) le long du transect AirNamibia reliant Windhoek, Namibie à l'Europe, pour les mois de janvier, mars, juillet et septembre de 2006 et 2007. (d'après J.-P. Cammas)

La Figure 4.7 présente ces variations saisonnières. Entre janvier et mars, lors de la migration vers le nord de la ZCIT, la limite nord du gradient (de la branche nord) d'ozone se déplace de 5°N à 10°N. Le minimum d'ozone se situe bien au niveau de la divergence du flux d'est au dessus de la ZCIT alors que le maximum d'ozone est localisé dans le cisaillement de vent entre les vents d'est tropicaux et les vents d'ouest subtropicaux. Le maximum de CO suit aussi la migration vers le nord et atteint un maximum à 5° au sud du maximum d'ozone. De la même façon, un comportement similaire est observé entre juillet et septembre lors de la migration vers le sud de la ZCIT : la limite sud du gradient (de la branche sud) passe de 10°S à 15°S. Cependant le gradient sud durant l'été boréal est plus prononcé que le gradient nord durant l'été austral. Un confinement dans la basse troposphère plus important pour les feux de l'hémisphère nord ainsi que une quantité de biomasse brûlée plus grande dans l'hémisphère sud sont des explications probables à cette dissymétrie. L'analyse de ces données MOZAIC est aussi associée à un travail de modélisation tridimensionnelle à l'aide du modèle de chimie transport GEOS-Chem. Les premiers résultats montrent que

le modèle reproduit correctement les variations saisonnières des profils méridiens en accord avec la migration de la ZCIT. De nouvelles simulations seront conduites afin d’évaluer la sensibilité à la convection et aux émissions de feux de biomasse par exemple.

Chapitre 5

L'ozone dans la basse troposphère : influence du couvert végétal et de la dynamique des basses couches

Sommaire

5.1	Introduction	86
5.2	Résumé de l'article 2	87
5.3	Article 2 : OZONE DISTRIBUTION IN THE AFRICAN LO- WER TROPOSPHERE	89
5.4	Conclusions et perspectives	111

Ce chapitre présente l'article publié dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* "Factors controlling the distribution of ozone in the West African lower troposphere during the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) wet season campaign ", M. Sanois, C. E. Reeves, C. Mari, J.G. Murphy, D.J. Stewart, G. P. Mills, D.E. Oram, R.M. Purvis (<http://www.atmos-chem-phys.net/9/6135/2009/acp-9-6135-2009.html>). Cette étude a fait l'objet de diverses présentations sous forme d'oral et de poster, en particulier lors de la conférence internationale de AMMA, Karlsruhe, Allemagne en novembre 2007 et celle de l'IGAC à Annecy, France en septembre 2008.

Une courte introduction (5.1) suivie d'un résumé de cet article (5.2) est développée en français ainsi que les conclusions et les perspectives de ce travail (5.4). Le texte intégral en anglais de l'article est produit dans le paragraphe 5.3.

5.1 Introduction

Pendant la campagne AMMA et en particulier lors de la deuxième période d'observation spéciale (ci après SOP2), des mesures d'ozone et d'autres gaz en trace ont été faites à bord de cinq avions de recherche [Redelsperger *et al.*, 2006; Reeves *et al.*, 2009]. Une première description des observations AMMA faites durant la mousson 2006 a montré que la distribution de l'ozone présente, entre autre, un fort gradient méridien dans la basse troposphère [Janicot *et al.*, 2008; Reeves *et al.*, 2009]. De fortes (faibles) concentrations d'ozone sont observées au nord (sud) de 13-14°N. La couverture végétale varie fortement en Afrique de l'Ouest ; une limite vers 12-13°N sépare une région boisée au sud d'une zone plus aride au nord. Par conséquent, les différentiels d'émissions ou/et de dépôt sec au dessus de la végétation au sud et des sols nus du nord interviennent sans nul doute dans l'établissement du gradient d'ozone.

Cette étude a pour but de comprendre quels processus (émissions, dépôt, transport) participent majoritairement à l'établissement du gradient et aussi dans quelles proportions. Ici je me focalise encore sur des processus variant essentiellement dans un plan vertical-méridien. Le modèle bidimensionnel utilisé précédemment et qui a fait ses preuves est donc un outil qui remplit toutes les conditions pour simuler une basse atmosphère typique d'une mousson établie, qui correspond bien à la période de la SOP-2. L'étude qui a donné lieu à l'article suivant est basée sur les mesures faites à bord de l'avion britannique FAAM BAe-146 et décrites dans le chapitre 3, Tableau 2.1. Ces mesures sont comparées aux résultats du modèle. Puis les sorties diagnostiques du modèle sont utilisées dans le but d'une évaluation du bilan de l'ozone en basse troposphère.

5.2 Résumé de l'article 2

Pour cette étude les émissions en surface ont été légèrement modifiées par rapport à l'Article 1 de façon à mieux prendre en compte le développement de la végétation tel qu'il a été échantillonné pendant la SOP-2 de AMMA. Cependant un défaut inhérent à la configuration du modèle subsiste de la localisation de la côte océanique à 5°N dans le modèle, alors qu'elle se situe plutôt vers 6°N au Bénin. La limite nord du couvert végétal, déterminée à l'aide des données satellites de LAI (Leaf Area Index, indice de la couverture végétale) et des observations visuelles pendant AMMA est arrêtée à 12°N. Par conséquent, les émissions biogéniques par la végétation sont considérées entre 5°N et 12°N. Les émissions de NO par les sols ont lieu entre 5°N et 16°N. Un flux plus faible du fait de la réduction par la canopée au sud de 12°N fait face à un flux plus important au nord. Ce dernier rend compte à la fois de l'absence de canopée et des bouffées d'émission de NO par les sols fraîchement mouillés comme cela a été décrit dans le chapitre 3. Les valeurs des flux sont dérivées de divers inventaires moyennés entre 5°O et 5°E et présentées dans le Tableau 3 de l'Article 2. Le même travail de moyenne a été fait pour les émissions anthropiques. Les zones de plus fortes populations étant situées proche de la côte, une répartition à deux marches a été considérée. Les vitesses de dépôt sec ont été adaptées à ce découpage géographique.

La première partie de résultats de l'article présente les distributions des principales espèces chimiques entre la surface et 6 km et les compare aux observations. Le lecteur trouvera la correspondance entre les espèces réduites du modèle et les espèces réelles dans le Tableau 2 de l'Article 2.

Les distributions simulées pour les hydrocarbures, le CO, les NO_x et l'ozone montrent généralement un bon accord avec les mesures, tout du moins de manière qualitative. Les comparaisons quantitatives ne sont pas toujours évidentes pour les COVs car les COVs sont regroupés en famille de molécules différentes dans les observations et le modèle. Cependant les variations en latitude et en altitude sont bien reproduites pour l'ensemble des espèces et le modèle simule plutôt correctement les concentrations de BIO (90% isoprène, 10% terpènes), de formaldéhyde (HCHO), de NO_x et d'ozone. Le CO est largement sous-estimé comme dans beaucoup de modèles de chimie atmosphérique. Ici nous suggérons une sous-estimation des émissions directes de CO comme explication principale, cependant un défaut du schéma réactionnel n'est pas entièrement exclu.

Les variations très locales des mesures de NO_x proches des zones urbaines ne sont pas reproduites mais sont lissées à cause de la résolution du modèle. Les concentrations de NO_x sont largement contrôlées par le gradient sud-nord des émissions. Les valeurs simulées sont en bon accord avec les observations avec 500 ppt entre 13°N et 17°N.

Les gradients vertical et méridien d'ozone ainsi que les valeurs des concentrations sont très bien simulés par le modèle. Les concentrations d'ozone sont minimales avec 20-30 ppbv. Une valeur seuil de NO_x de 60 (100) ppt au sud (nord) de 12°N marque le passage d'une zone de production chimique nette de l'ozone positive vers une zone de destruction de

l'ozone vers 1 km d'altitude.

Les distributions de OH et HO₂ montrent un fort gradient à la limite de la zone de végétation, vers 13°N, avec des valeurs bien plus faibles au sud de cette limite. Des faibles valeurs de OH dans des régions riches en isoprène sont assez typiques des modèles comme l'ont discuté *Lelieveld et al.* [2008]. Les mesures faites pendant AMMA ne permettent pas de conclure sur un gradient méridien de OH ou HO₂ : en effet le fort cycle diurne de ces espèces nécessite de se focaliser sur une certaine période de la journée, or aucune tranche horaire ne regroupe suffisamment de mesures pour couvrir les différentes latitudes. Un test de sensibilité a été effectué pour évaluer la possible influence d'une mauvaise représentation des HO_x sur les concentrations de l'ozone et de ses précurseurs. Ceci a été effectué en ajoutant un recyclage artificiel de OH dans la réaction d'oxydation de l'isoprène comme suggéré par *Butler et al.* [2008]. Ce recyclage augmente les niveaux de OH mais en contre partie diminue fortement les concentrations de BIO réduisant ainsi l'accord modèle/observations. Malgré ces changements importants, ce recyclage a peu d'effet sur les produits d'oxydation de l'isoprène et sur la distribution de l'ozone. La possible influence d'une mauvaise représentation des HO_x n'apportera donc pas de discrédit à nos conclusions quant au bilan de l'ozone dans la couche limite.

La couche entre la surface et 700 m est étudiée plus en détail car d'une part elle regroupe la plupart des mesures basse altitude faites par avion et d'autre part elle se situe dans la couche limite planétaire (observée et simulée), là où les effets de surface sont le plus ressentis.

Les profils méridiens dans cette couche de surface sont présentés sur la Figure 7. Les variations latitudinales des gaz sont bien reproduites par le modèle malgré des désaccords vers 5-6°N à cause de la position de la côte dans le modèle. Le gradient d'ozone est bien reproduit bien que moins fort que celui mesuré. Le maximum d'ozone est trop au nord de 1° mais la résolution du modèle (70 km) ne peut permettre un accord parfait. De l'étude des différentes tendances de l'ozone dans la couche 0-700 m et des réactions chimiques ayant lieu, il ressort que :

1. la convection apporte de l'air riche en ozone de la haute troposphère par les courants descendants mais sa localisation en latitude ne lui permet pas d'intervenir dans l'établissement du gradient,
2. le dépôt sec de l'ozone contribue à une perte nette d'ozone en particulier au dessus des arbres, participant ainsi à la création d'un minimum dans la distribution méridienne de l'ozone,
3. la production chimique de l'ozone est positive au dessus du continent et fortement contrôlée par les niveaux de NO_x, suggérant un régime limité en NO_x. Les plus fortes valeurs de NO_x au nord de 13°N permettent de doubler le taux de production de l'ozone, contribuant ainsi à la création du maximum,
4. le maximum de la production chimique d'ozone et le maximum de la concentration d'ozone sont décalés de 1° probablement à cause du transport par le flux de mousson intensifié durant la nuit,

5. la production d'ozone au dessus de la végétation est essentiellement due à l'oxydation de BIO (isoprène). Plus au nord, le CO et CH₄ de fond ainsi que les produits d'oxydation secondaires ou/et les COVs de durée de vie plus longue participent à la formation de l'ozone.

Finalement des tests de sensibilité aux différentes sources d'émission et au dépôt sec ont été produits. De ces tests j'ai conclu que :

1. la source des éclairs en altitude ne contribue pas au gradient mais peut légèrement augmenter les concentrations de fond d'ozone dans les basses couches,
2. les émissions anthropiques, dont la disparité régionale est difficilement représentée dans le modèle, modifient un peu la forme du profil méridien mais ne sont pas nécessaires à la formation du gradient,
3. les émissions d'isoprène et de terpènes ont un impact pratiquement nul sur les niveaux d'ozone au dessus de la végétation (par compensation entre une diminution de la quantité de NO_x pour la formation de PAN et une augmentation de la quantité de COVs) mais contribuent au maximum d'ozone au nord (quelques ppbv) par l'apport de COVs nécessaire malgré un régime limité en NO_x,
4. des émissions de NO par les sols plus fortes au nord de 12°N ne sont pas nécessaires à la formation du gradient mais y contribue en permettant un maximum d'ozone plus important,
5. les concentrations de fond de méthane contribuent de l'ordre de 6 ppbv au gradient d'ozone, contribution similaire à celle des COVs,
6. le fort puits par dépôt sec au dessus de la végétation diminue les concentrations d'ozone jusqu'aux valeurs observées et participe de la sorte à la création du minimum d'ozone au dessus de la région à forte densité de végétation,
7. le modèle suggère que le transport des masses d'air vers le nord par le flux de mousson influence de façon significative la distribution des gaz dans les basses couches, malgré un rôle est secondaire dans l'établissement du gradient d'ozone.

5.3 Article 2 : OZONE DISTRIBUTION IN THE AFRICAN LOWER TROPOSPHERE

Je présente ici la version finale de l'article "Factors controlling the distribution of ozone in the West African lower troposphere during the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) wet season campaign ", M. Saunois, C. E. Reeves, C. Mari, J.G. Murphy, D.J. Stewart, G. P. Mills, D.E. Oram, R.M. Purvis telle qu'elle est publiée dans l'édition spéciale AMMA de ACP (<http://www.atmos-chem-phys.net/9/6135/2009/acp-9-6135-2009.html>).

Factors controlling the distribution of ozone in the West African lower troposphere during the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) wet season campaign

M. Saunois^{1,2}, C. E. Reeves³, C. H. Mari^{1,2}, J. G. Murphy^{3,4}, D. J. Stewart³, G. P. Mills³, D. E. Oram³, and R. M. Purvis^{5,*}

¹Université de Toulouse, UPS, LA (Laboratoire d'Aérodynamique), 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

²CNRS, LA (Laboratoire d'Aérodynamique), 31400 Toulouse, France

³School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, UK

⁴Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Canada

⁵Facility for Airborne Atmospheric Measurement, National Centre for Atmospheric Science, Cranfield, UK

*now at: Facility for Ground Atmospheric Measurements, National Centre for Atmospheric Science, University of York, Heslington, York, UK

Received: 6 January 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 16 March 2009

Revised: 1 July 2009 – Accepted: 13 July 2009 – Published: 27 August 2009

Abstract. Ozone and its precursors were measured on board the Facility for Airborne Atmospheric Measurements (FAAM) BAe 146 Atmospheric Research Aircraft during the monsoon season 2006 as part of the African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) campaign. One of the main features observed in the west African boundary layer is the increase of the ozone mixing ratios from 25 ppbv over the forested area (south of 12° N) up to 40 ppbv over the Sahelian area. We employ a two-dimensional (latitudinal versus vertical) meteorological model coupled with an O₃-NO_x-VOC chemistry scheme to simulate the distribution of trace gases over West Africa during the monsoon season and to analyse the processes involved in the establishment of such a gradient. Including an additional source of NO over the Sahelian region to account for NO emitted by soils we simulate a mean NO_x concentration of 0.7 ppbv at 16° N versus 0.3 ppbv over the vegetated region further south in reasonable agreement with the observations. As a consequence, ozone is photochemically produced with a rate of 0.25 ppbv h⁻¹ over the vegetated region whilst it reaches up to 0.75 ppbv h⁻¹ at 16° N. We find that the modelled gradient is due to a combination of enhanced deposition to vegetation, which decreases

the ozone levels by up to 11 ppbv, and the aforementioned enhanced photochemical production north of 12° N. The peroxy radicals required for this enhanced production in the north come from the oxidation of background CO and CH₄ as well as from VOCs. Sensitivity studies reveal that both the background CH₄ and partially oxidised VOCs, produced from the oxidation of isoprene emitted from the vegetation in the south, contribute around 5–6 ppbv to the ozone gradient. These results suggest that the northward transport of trace gases by the monsoon flux, especially during nighttime, can have a significant, though secondary, role in determining the ozone gradient in the boundary layer. Convection, anthropogenic emissions and NO produced from lightning do not contribute to the establishment of the discussed ozone gradient.

1 Introduction

One of the objectives of the African Monsoon Multidisciplinary Analyses (AMMA) project is to improve understanding of factors controlling the ozone concentrations over West Africa. This paper addresses this for the lower troposphere by using a two-dimensional (2-D) coupled chemistry dynamics model, the results of which are compared to concentration fields observed by a research aircraft.



Correspondence to: M. Saunois
(marielle.saunois@aero.obs-mip.fr)

Tropospheric ozone, O_3 , is formed by photochemical oxidation of carbon monoxide (CO) and hydrocarbons in the presence of nitrogen oxides (NO_x). The formation of the hydroxyl radical, OH, by ozone photolysis is promoted in the tropics by high ultra violet (UV) radiation and temperature (Thompson, 1992). OH is the primary oxidant of the atmosphere and is responsible for the removal of many pollutants. In Africa primary pollutants come from biomass burning, natural emissions (e.g. vegetation, soils), lightning NO_x emissions and anthropogenic sources. These trace gases have a significant impact on atmospheric chemistry and can lead to formation of ozone.

African biomass burning results from agricultural practices and takes place during the dry season (Jonquière et al., 1998) contributing a large amount of the global emissions of CO, hydrocarbons and NO_x . During the monsoon (June, July and August) little biomass burning takes place over West Africa. However, biomass burning plumes from the Southern Hemisphere may be transported over the Atlantic Ocean to the Northern Hemisphere over West Africa (e.g., Jonquière et al., 1998; Sauvage et al., 2005, 2007b). Signatures of biomass burning plume intrusions have been observed during the AMMA campaign by radiosondings in Cotonou (Mari et al., 2008; Thouret et al., 2009) and airborne measurements on several research aircraft (Reeves et al., 2009).

Vegetation releases vast quantities of diverse volatile organic compounds (VOCs) (Kesselmeier and Staudt, 1999) and isoprene is one of the most important (e.g., Guenther et al., 1995). The effect of biogenic emissions from vegetation on ozone formation has been investigated in previous studies using global models by Wang and Eltahir (2000) and Pfister et al. (2008). They found that adding biogenic emissions change ozone by up to 8 ppbv over West Africa. Using a global climate model, Aghedo et al. (2007) investigated the impact of biogenic trace gases (VOCs, CO and NO_x) emitted from Africa and showed that this is the most important African emission source affecting the total tropospheric ozone.

As a catalyst for the ozone formation, NO_x influences the oxidative capacity of the atmosphere. Biogenic emissions of nitric oxide (NO) from soils remain uncertain and are highly controlled by surface soil temperature and moisture as well as nitrogen content in the soil. Evidence of large emission pulses of NO from West African Sahel soils wetted after a dry period were observed during AMMA (Stewart et al., 2008, and references therein). Using satellite data Jaeglé et al. (2004) also showed that NO emitted from wetted soils can lead to a significant enhancement of NO_x concentrations over West Africa. Recent AMMA studies have linked the NO emission from wetted soils to ozone enhancement during the West African Monsoon (WAM) (July and August 2006) (Stewart et al., 2008; Delon et al., 2008).

The electrical activity associated with deep convective systems in the InterTropical Convergence Zone (ITCZ) (Christian et al., 2003) is a major source of NO in the upper trop-

ical troposphere (Pickering et al., 1996; Bond et al., 2002; Labrador et al., 2005; Martin et al., 2007; Sauvage et al., 2007c) which has a large influence on the ozone distribution in the middle and upper troposphere (Martin et al., 2000; DeCaria et al., 2005, among others) due to its relatively long lifetime. Sauvage et al. (2007b) and Saunois et al. (2008) have studied the possible impact of lightning NO_x on the ozone meridional distribution in the upper troposphere over Africa. Deep convection causes entrainment of ozone precursors from the surface to the free troposphere (Lawrence et al., 2003) whilst downdrafts supply the planetary boundary layer (PBL) with O_3 rich air from aloft (Jacob and Wofsy, 1990). Consequently surface ozone might slightly increase due to lightning NO (Aghedo et al., 2007) and downdrafts of O_3 -rich air.

In Africa anthropogenic emissions have a large spatial variability with South Africa, Nigeria and Egypt contributing the largest amounts (Aghedo et al., 2007). In the region of interest, West Africa, Nigeria is the country which contributes the most to anthropogenic emissions according to emission inventories. Anthropogenic release of trace gases has a strong local effect in highly populated cities (e.g., Lagos in Nigeria, Cotonou in Benin, Ouagadougou in Burkina Faso) where urban pollution severely affects population health (Baumbach et al., 1995; Fanou et al., 2006; Linden et al., 2008). Using a global climate model Aghedo et al. (2007) found an increase of surface ozone of about 2–7 ppbv in West Africa due to anthropogenic emissions during boreal summer with a maximum effect located in Nigeria.

The dry deposition of O_3 is one of the most important sinks for ozone in the boundary layer. Using a one dimensional photochemical model for the planetary boundary layer, Jacob and Wofsy (1990) found that O_3 losses via deposition to the canopy of an Amazon forest reached -2.0 ppbv day⁻¹ leading to a net loss of O_3 in the PBL during the wet season. The majority of O_3 flux experiments in Congo and in Amazonia were carried out during the dry season (Kirchhoff et al., 1988; Gregory et al., 1988; Andrea et al., 1992; Cros et al., 1992, 2000; Matsuda et al., 2006; Rummel et al., 2007). However a few continuous O_3 flux measurements above tropical forests during the wet season were reported as part of the Amazonian Boundary Layer Experiment (ABLE) 2B (Fan et al., 1990), the experiment of Matsuda et al. (2006) in Thailand and the European Studies on Trace gases and Atmospheric CHemistry as a contribution to the Large-scale Biosphere-Atmosphere experiment in Amazonia (LBA-EUSTACH) (Rummel et al., 2007). The calculated ozone dry deposition velocities during the wet season in respective of the three previously mentioned studies were in the range of 0.26–1.28 cm s⁻¹, 0.25–0.65 cm s⁻¹ and 0.3–1.5 cm s⁻¹ depending on time of day.

During the AMMA campaign, ozone and trace gas measurements were made on board five aircraft (Reeves et al., 2009). Among them, the Facility for Airborne Atmospheric Measurements (FAAM) BAe-146 flew over West Africa

from Niamey and sampled both the boundary layer and the free troposphere. Figure 1 shows the flights tracks on a vegetation map. The latitudinal variation of the land cover in West Africa (ocean/savanna/steppe/semi-desert/desert) leads to a latitudinal variation of biogenic emissions which can lead to horizontal gradients in trace gas concentrations in the lower atmosphere (Reeves et al., 2009). In particular, Reeves et al. (2009) note that on average there is little variability in the ozone, CO or water vapor concentrations with longitude at any altitude. The general zonal homogeneity results from the homogeneity in the vegetation cover and atmospheric circulation that redistribute the air.

In this context, a 2-dimensional model is a useful numerical tool to investigate the relative importance of different chemical and physical processes influencing ozone and its precursors mixing ratios. Based on the zonal homogeneity in surface features, such as precipitation, vegetation, surface temperature and albedo over West Africa between 10° W and 10° E, a 2-D model has been developed by Peyrillé et al. (2007) to simulate a typical July monsoon regime in a latitude-altitude cross section. This idealized model has already been used for chemical modelling to study the impact of the lightning NO_x on the O₃ meridional profile in the upper troposphere (Saunois et al., 2008).

The FAAM BAe-146 flights were conducted between 4° W and 6° E. Therefore we will average natural and anthropogenic emissions between 5° W and 5° E to derive their mean latitudinal variation. As a consequence, the model simulations represent a substantial and typical part of West Africa and we will denote in the manuscript the area between 5° W and 5° E as “West Africa”.

Section 2 presents a brief description of the measurements made to obtain the observed data used in this study. Section 3 describes the 2-D idealized model along with the surface emissions and dry deposition velocities employed. Section 4 compares modelled and observed trace gases mixing ratios in altitude-latitude cross sections. The distribution of trace gases in the lowest 700 m of the atmosphere is discussed in Sect. 5. Section 6 presents different sensitivity tests to investigate the influence of dry deposition and emission sources on the ozone distribution.

2 Experimental data

The measurements used in this study were made onboard the FAAM BAe-146 Atmospheric Research Aircraft which was based in Niamey, Niger for the AMMA campaign from 17 July to 17 August 2006. Flights were conducted in a region from 4° N to 18° N and 4° W to 6° E over West Africa, mainly over Benin and south-west of Niger, as well as regions of Mali, Burkina Faso and Togo (Fig. 1). The flights sampled both the boundary layer and the free troposphere. A summary of the measurements including measured parameters, precision, accuracies and detection limits is given in Ta-

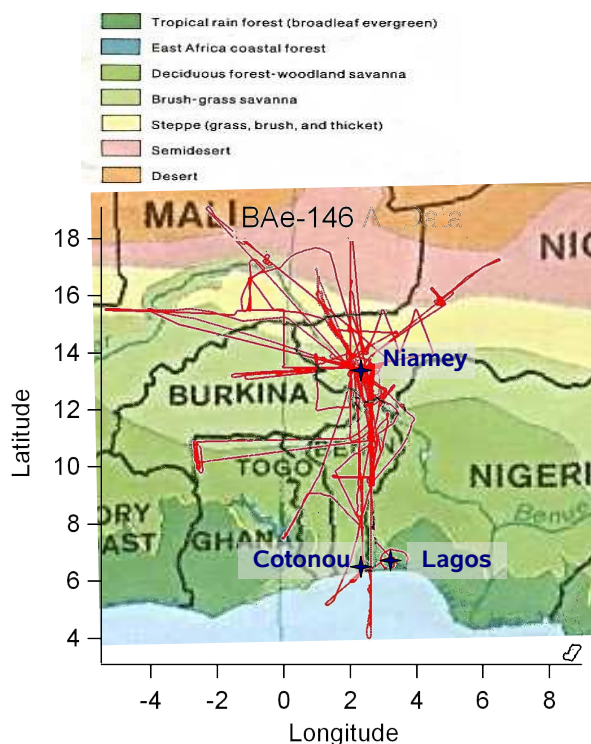


Fig. 1. Flights tracks of the BAe-146 (red lines) on a vegetation map.

ble 1. NO_x was measured using a commercial TECO 42C chemiluminescence NO_x analyser (hereafter referred to as the TECO NO_x instrument), which measures NO from the chemiluminescence of reaction with ozone. NO₂ (and some other NO_y species) are converted to NO by a molybdenum converter. Ozone was measured using a TECO 49C UV photometric instrument. Carbon monoxide was measured by Vacuum Ultra Violet (VUV) resonance fluorescence using an Aero Laser AL5002 Fast Carbon Monoxide Monitor (Gerbig et al., 1999). Isoprene, acetone and the sum of methacrolein and methyl vinyl ketone were measured using a Proton Transfer Mass Spectrometer (PTRMS) supplied by Ionicon Analytik (Murphy et al., 2009). The technique is based on the transfer of a proton from H₃O⁺ to organic compounds which have a higher proton affinity. The resulting ions are detected using mass spectrometry. The instrument produced a point (1–2 s) measurement for each species of interest approximately every 15 s. Formaldehyde was measured using a fluorescence technique based on the Hantzsch reaction (Cardenas et al., 2000).

3 Model description

The idealized 2-D version of the Méso-NH model used for this study was initially designed by Peyrillé et al. (2007)

Table 1. Measurements made on the FAAM BAe-146 Atmospheric Research Aircraft during AMMA used in this paper.

Species/Parameters	Reference	Technique	Averaging time	Accuracy	Precision	Detection limit
O ₃	–	UV ¹	3 s	5%	1 ppbv	2 ppbv
CO	Gerbig et al. (1999)	VUV ² fluorescence	1 s	–	1 ppbv	2 ppbv
Oxygenates	Murphy et al. (2009)	PTR-MS	1–2 s	10–50%	10%	20–80 pptv
NO _x	–	TECO	1 s	50 ppt	–	50 ppt
CH ₂ O	Cardenas et al. (2000)	Fluorometric	10 s	30%	12%	50 pptv

¹ Ultra Violet² Vacuum Ultra Violet

to provide a latitudinal representation of the monsoon system and the associated circulation between 10° W and 10° E. Based on a similar 2-D approach Saunois et al. (2008) studied the budget of ozone in the upper troposphere. The model is based on the French community atmospheric simulation system Méso-NH (Lafore et al., 1998).

3.1 Model configuration

The 2-D model of Peyrillé et al. (2007) extends from 30° S to 40° N with a horizontal resolution of 70 km. The vertical domain extends to 20 km, with a variable grid-box height, which is about 30 m near the surface and 1 km in the upper troposphere. A so-called sponge layer above 20 km is implemented as an upper boundary to prevent wave-reflection at the top. The lateral boundary conditions applied to the North and South of the domain allow tangential velocities but introduce zero forcing so that no interaction with the mid-latitudes is allowed. The West African subcontinent is approximated as a flat continental band between 5° N and 30° N. Orographically induced circulation is thus not considered. Peyrillé et al. (2007) have shown that adding a plateau induces a northward displacement of the monsoon of about 3°. The convection parameterization from Bechtold et al. (2001) is adopted and includes transport and scavenging of soluble species (Mari et al., 2000). Turbulent processes are represented by the one-dimensional version of the turbulent scheme of Cuxart et al. (2000) which is based on the mixing length of Bougeault and Lacarrère (1989) and includes a prognostical turbulent energy equation. Atlantic Ocean and Mediterranean Sea surface temperatures (SST) are taken from the Reynolds climatology of 1982–2003 (Reynolds and Smith, 1995). We use July SST profiles for the Gulf of Guinea and May SST profiles for the Mediterranean Sea. The role of the SSTs in the Mediterranean Sea has been discussed by Peyrillé et al. (2007). The flux parameterization over the ocean for tropical winds is implemented according to Mondon and Redelsperger (1998). The exchange between the surface and the atmosphere is described by the Interactions between Soil, Biosphere and Atmosphere (ISBA) scheme of Mahfouf and Noilhan (1996).

Table 2. Description of some of the lumped species used in the ReLACS chemical mechanism and mentioned in this study. See Crassier et al. (2000) for further details.

ReLACS lumped species	Brief description
ETH	ethane
ALKA	alkanes, alkynes, alcohols, esters...
ALKE	ethene and higher alkene
BIO	isoprene + α -pinene + d-limonene ...
HCHO	formaldehyde
ALD	acetaldehyde and higher saturated aldehydes
KET	acetone and higher saturated ketones
CARBO	other carbonyls (among them: methacrolein...)
PAN	PAN, higher and unsaturated PANs
OP1	methyl hydrogen peroxide CH ₃ OOH
OP2	higher organic peroxides
MO2	Methyl peroxy radical
ALKAP	peroxy radical formed from ALKA
ALKEP	peroxy radical formed from ALKE
BIOP	peroxy radical formed from BIO
CARBOP	acetyl peroxy radicals (+ higher saturated and unsaturated) and peroxy radicals formed from KET

A reduced chemical scheme for tropospheric chemistry, the Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme (ReLACS, Crassier et al., 2000), has been added to the dynamical model. This chemical scheme is a reduced version of the explicit Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM, Stockwell et al., 1997). This reduced scheme was constructed following a “lumped molecule approach”, in which the kinetic data and product yields for the lumped species (e.g. ALKA in Table 2) are calculated from the kinetic data and product yields of all primary species (e.g. alkanes, alkynes, alcohols...) using emissions rates and reactivity as weighting factors. ReLACS considers 37 chemical species and 128 equations. Table 2 summarises the correspondence between some lumped species and the actual chemical species that they represent. Under this assumption, an emitted species can be represented by a lumped species

Table 3. Surface emission fluxes in molecules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ assigned in the model. Model species names are capitalized. Numbers in parentheses correspond to aggregation factors used to combine actual chemical species. See text for details.

Source Location	Ocean ^a <5° N & >30° N	Vegetation 5° N–12° N	Soils		Anthropogenic ^d	
			5° N–12° N	12° N–16° N	5° N–8° N	8° N–14° N
CO	0.29E10	0.17E12 ^a	0	0	0.51E12	0.11E12
NO _x	0	0	0.17E11 ^a	0.45E11 ^c	0.12E11	0.25E10
BIO						
isoprene (1)	0	0.22E12 ^b	0	0	0	0
terpenes (1)	0	0.22E11 ^b	0	0	0	0
ETH	0.13E9	0.99E9 ^a	0	0	0.39E10	0.94E9
ALKA						
propane (0.44)	0.12E9	0.13E10 ^a	0	0	0.13E10	0.34E9
butane (0.85)	0	0	0	0	0.20E10	0.54E9
higher alkanes (1.20)	0	0	0	0	0.37E10	0.60E9
methanol (0.38)	0	0.75E11 ^a	0	0	0	0
alcohols RETRO (lumped)	0	0	0	0	0.75E10	0.18E10
ethyne (0.31)	0	0	0	0	0.30E10	0.70E9
ALKE						
ethene (0.96)	0.20E9	0.53E10 ^a	0	0	0.72E10	0.17E10
propene (1.04)	0.15E9	0.71E9 ^a	0	0	0.21E10	0.51E9
KET						
acetone (0.33)	0	0.15E9 ^a	0	0	0.11E10	0.28E9
HCHO	0	0	0	0	0.12E10	0.28E9
ALD	0	0	0	0	0.22E10	0.52E9

^a Adapted from the POET/GEIA inventory^b Adapted from MEGAN/MOHYCAN (Müller et al., 2008)^c Adapted from Jaeglé et al. (2004)^d Adapted from the RETRO 2000 inventory (Schultz et al., 2005)

which reacts at a different rate providing that an aggregation factor is applied to the compound emissions. These aggregation factors can be seen in the Table 3 where emission fluxes are summarised. For example, for the lumped species called ALKA, the emission of ALKA is equal to 0.44 times the emission of propane plus 0.38 times that of methanol.

A parameterization of the NO_x production by lightning (LNO_x) has been implemented into the deep convection scheme by Mari et al. (2006). The parameterization of the lightning frequency is based on Price and Rind (1992) and related to the convective cell height. The ratio IC/CG (IC stands for Intra-Cloud and CG for Cloud-to-Ground lightning) is derived from Price and Rind (1993) and depends on the depth of ice layers in the cloud. The NO production in the flashes is assumed to be proportional to air density along the flash. The feature of this scheme is that it uses updraft and downdraft mass fluxes modelled by the deep convection scheme to generate the profile of lightning NO_x. The LNO_x source is calibrated to 25 Mg(N)/month to obtain simulated ozone and NO_y mixing ratios in agreement with the measurements made on board the MOZAIC aircraft (Saunois et al., 2008).

The model is initialised with a quiet, horizontally homogeneous and almost dry (10% relative humidity) atmosphere. For initialisation, the mixing ratios of the chemical species were set to constant values (50 ppbv for O₃, 100 ppbv for CO, 10 pptv for NO and NO₂ and 1 pptv the others species). The model was then integrated for 30 days, with solar conditions corresponding to a permanent day chosen as the 15th July, and includes diurnal variations. 10 to 15 days spin-up are needed for the model to develop a deep convection zone. The trace gases distributions show little day-to-day variations after 25 days of simulation and the influence of the initial concentrations of trace gases was found to be negligible after 25 days of simulation.

3.2 Surface emissions

Table 3 summarises the set of surface emissions used in this study. Surface emission variations follow the latitudinal land cover as observed during the period of measurements so that the model can closely reproduce the observed distribution of ozone and its precursors. As a consequence of the model configuration, ocean is considered south of 5° N and north of 30° N. Isoprene is known to be emitted from trees and satellite data of leaf area index and visual observations from the

research aircraft during AMMA showed tree cover to extend from the coast to 12–13° N. From 12–13° N to the limit of the desert (16° N) was mostly bare soil. Consequently emissions from vegetation are considered between 5° N and 12° N in the idealized model and NO emission from soil between 5° N and 16° N. Because of the canopy reduction south of 12° N and the NO pulses over bare soils caused by the numerous precipitation events at this time of the monsoon (Stewart et al., 2008; Delon et al., 2008), the rates of NO emissions are lower south of 12° N than between 12 and 16° N.

Müller et al. (2008) have recently calculated isoprene emission fluxes based on the MEGAN/MOHYCAN model. We used their estimate for July 2006 to derive our isoprene emission rate. The terpene emissions are those of isoprene scaled by 0.1 (ratio derived from the analyse of the POET/GEIA emission rates in our domain of interest). The emissions rates for the remaining biogenic compounds have been derived from the estimate of the POET/GEIA inventory (Granier et al., 2005) for July 2000. For soil NO_x emission, we use the POET/GEIA inventory (Granier et al., 2005) and the work of Jaeglé et al. (2004) to derive fluxes south and north of 12° N, respectively. The biogenic emission rates shown in Table 3 are mean values over the longitudinal band 5° W–5° E between 30° S and 5° N, 5° N and 12° N and 12° N and 16° N for ocean, vegetation and wetted bare soils areas, respectively. A set of anthropogenic emissions is included as well. We use the RETRO 2000 inventory (Schultz et al., 2005) to derive the average anthropogenic emission fluxes between 5° W and 5° E. This inventory includes different sectors of activity (power generation, residential, commercial and other combustion, industrial combustion, road transport and ships). The latitudinal distribution of anthropogenic emissions shows higher values to the south due to higher population density near the coast. As a consequence, a two-step distribution is applied with high (low) values derived from the calculated mean between 5° N and 8° N (8° N and 14° N). Except for emissions from vegetation, which have a diurnal variation with a maximum at 12:00 UTC, the emission fluxes are kept constant throughout the simulation.

3.3 Dry deposition velocities

Table 4 summarises the dry deposition velocities used in this study. Velocities for dry deposition also follow the latitudinal land cover but, unlike reality, they do not have diurnal variations. Deposition velocities for NO, NO₂, HNO₃, H₂O₂ were adopted from Seinfeld and Pandis (1998) and for HCHO, aldehydes, PAN from von Kuhlmann et al. (2003). The dry deposition velocity for ozone over ocean and desert is taken from Seinfeld and Pandis (1998). For ozone dry deposition over vegetation, the value of 0.65 cm s⁻¹ is taken from Matsuda et al. (2006) who studied the ozone dry deposition over tropical forest in Thailand during the wet season. This value is in the range of the ones calculated by Rummel et al. (2007)

Table 4. Dry deposition velocities in cm s⁻¹ adopted from Seinfeld and Pandis (1998) for NO, NO₂, HNO₃, H₂O₂ and from von Kuhlmann et al. (2003) for HCHO, OP1 (CH₃O₂H) and PAN. O₃ deposition velocities are taken from Seinfeld and Pandis (1998) over ocean and desert, and from Matsuda et al. (2006) over vegetation.

Ocean	Vegetation	Desert	Bare soil
O ₃	0.07	0.65	0.1
NO	0.003	0.016	0.003
NO ₂	0.02	0.1	0.02
H ₂ O ₂	1.0	0.5	1.0
HNO ₃	1.0	4.0	1.0
HCHO	0.9	0.36	0.36
OP1	0.35	0.18	0.18
PAN	0.02	0.1	0.1

from the LBA-EUSTACH 1 experiment during the wet season in Amazonia which vary between around 1.2 cm s⁻¹ during daytime to 0.3 cm s⁻¹ during nighttime leading to a 24 h average velocity of 0.67 cm s⁻¹ above canopy.

4 Meridional distribution of ozone and its precursors in the lower troposphere

A reference run (named BASE) which includes all the surface sources (biogenic and anthropogenic) as well as lightning emission of NO, was performed. Figure 2 to Fig. 7 shows the latitude-altitude cross sections of simulated and observed trace gases. The simulated values are average concentrations over the last five days of simulation. The observed data are the averages from all the BAe-146 flights that took place between the 20th July and the 17th August 2006.

4.1 Hydrocarbons

BIO is the lumped species for isoprene and terpenes (Table 2) and its emissions correspond to 91% of isoprene and 9% of other terpenes (Table 3). Figure 2a and e show the observed isoprene and simulated BIO cross sections. Similar to isoprene, BIO remains close to the vegetation sources due to its short lifetime. The typical lifetime of BIO at 12:00 UTC for its reaction with OH is 1.5 h in the lowest levels of the model and 30–45 min at 1 km reflecting the vertical gradient of OH south of 12° N (Fig. 7). The BIO lifetime is also affected by its reaction with O₃ (1–1.5 days at 12:00 UTC). The longer lifetime of BIO near the surface favours a vertical mixing up to 1–2 km. At this altitude, BIO is rapidly oxidized as also found by Jacob and Wofsy (1990) in the Amazonian PBL during the wet season. At 500 m, the simulated BIO mixing ratio (Fig. 2a) ranges between 0.7 and 1.0 ppbv in good agreement with the observed isoprene mixing ratios at the same altitude (Fig. 2e). CARBO is a lumped species for glyoxal and other carbonyls, including

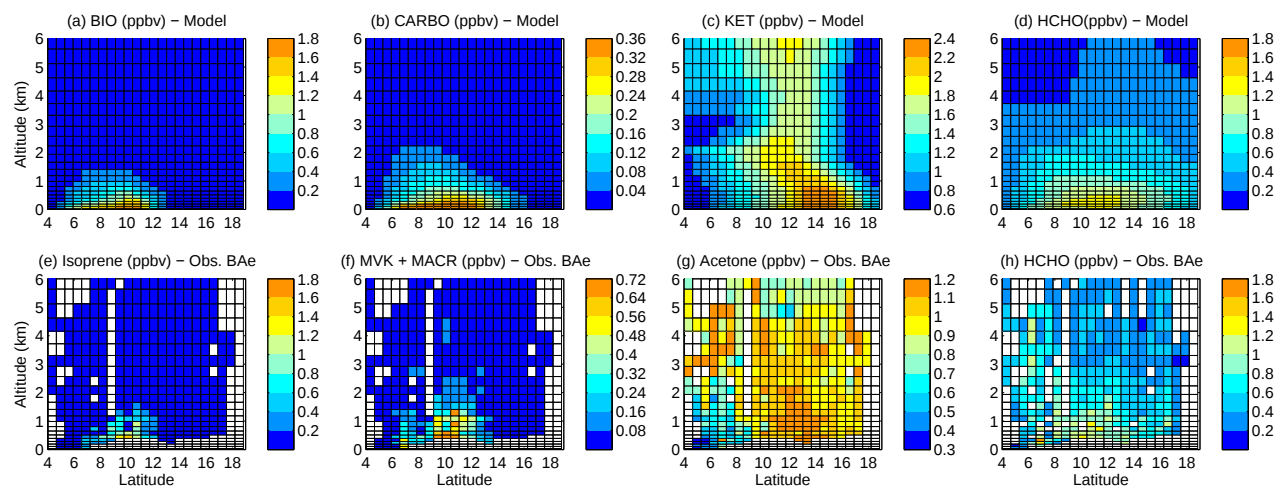


Fig. 2. Meridional vertical cross sections of the simulated BIO, CARBO, KET and HCHO (top) in ppbv between 4° N and 19° N from the surface up to 6 km. They are compared with their respective comparable observed species (bottom) which are isoprene, MVK+MACR, acetone and HCHO, respectively. The simulated values are average concentrations over the last five days of simulation. The observed data are the averages from all the BAe-146 flights that took place between 20th July and the 17th August 2006.

methacrolein (Table 2), and is essentially a product of the BIO oxidation. Its lifetime with respect to reaction with OH is longer than that of BIO (around 10 h near the surface and 2–3 h at 1 km) and allows it to be transported slightly further upwards and northwards (Fig. 2b). CARBO is initially produced within the lowest levels of the model but is rapidly oxidized above about 500 m and north of 12° N. Comparing the simulated concentrations of CARBO with the observations is not straightforward because not only does CARBO represents many compounds, but the PTR-MS measurements of methacrolein (MACR) cannot be separated from that of methyl vinyl ketone (MVK), which is not represented by CARBO. Despite this the measured MVK+MACR and simulated CARBO both show very similar distributions (Fig. 2b and f) which are slightly more widespread in altitude and latitude than the observed isoprene and simulated BIO. A quantitative comparison is unfortunately inappropriate between CARBO and MVK+MACR.

KET, the lumped species for ketones, is treated chemically as 50% acetone and 50% MVK (Stockwell et al., 1997). Here again comparing measurements with model results is rather difficult. However the simulated KET distribution has the same pattern as the observed acetone, both with maxima around 13–15° N (Fig. 2c and Fig. 2g), which is quite different from that of the MVK+MACR. The simulated mixing ratios for KET are twice those observed for acetone (e.g. near the surface around 15° N KET is simulated to be up to 2.6 ppbv whereas observed acetone reaches only 1.3 ppbv). This is partly due to the lumped effect, but inaccuracies in emissions or the chemical scheme cannot be excluded.

The HCHO distribution is well simulated by the model with a northward extent to 17° N and a vertical extent up to 2 km (with concentrations up to 0.6 ppbv at 2 km). Near the surface, the simulated HCHO mixing ratios range between 0.8 and 1.4 ppbv in reasonable agreement with the observed values (Fig. 2d and h).

4.2 Carbon monoxide

Both observed and simulated CO mixing ratios show higher values south of 13° N and lower to the north (Fig. 3) below 2 km.

It is worth noting that the high concentrations of CO which were observed in the free troposphere above 2 km and south of 8° N are not reproduced by the model. Based on tracers such as acetonitrile and dispersion model calculations, it has been found that these polluted air masses have been impacted by biomass burning from the Southern Hemisphere (Mari et al., 2008; Janicot et al., 2008; Reeves et al., 2009). High concentrations of HCHO, NO_x and O₃ (Figs. 2b, 4b, 5b) at this altitude and latitude are signatures of this biomass burning pollution as well. This biomass burning pollution is not reproduced in the model because the biomass burning source is out of the bounds of our model domain.

Below 2 km, the model underestimates the CO mixing ratios compared to the BAe-146 measurements with only 120 ppbv as the maximum. The multimodel comparison of Shindell et al. (2006) shows that underestimation of CO is a common behaviour of atmospheric chemistry models in particular in the Northern Hemisphere extra-tropics. GEOS-Chem simulations of the tropical troposphere also underestimate CO in the African lower troposphere (Sauvage et al.,

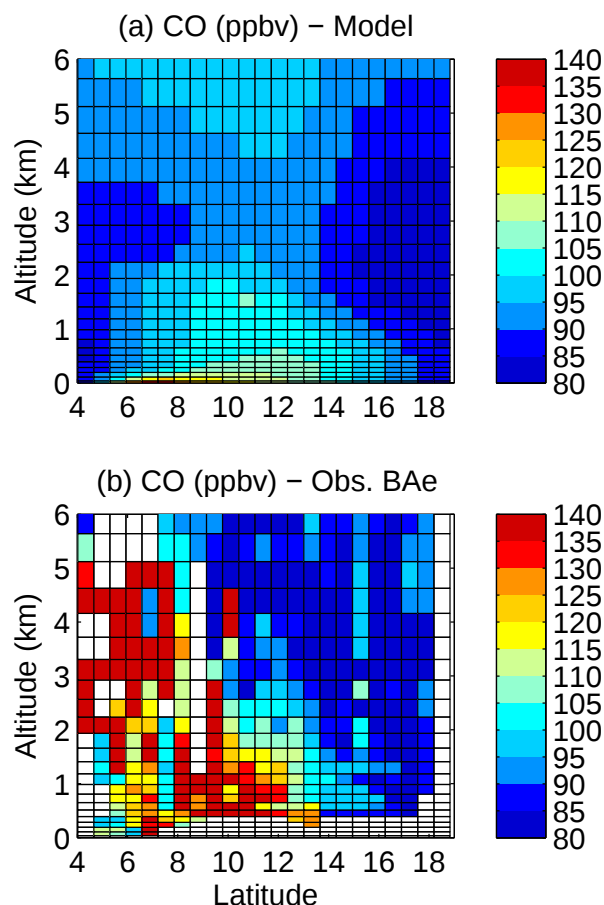


Fig. 3. Same as Fig. 2 for the simulated (a) and observed (b) CO mixing ratios in ppbv.

2007a). The model underestimation in CO concentrations may be due to either underestimation of direct sources (anthropogenic or natural emissions) or secondary production from VOCs' oxidation (i.e. a chemical scheme issue). Jacob and Wofsy (1990) could not explain the CO enhancement in the Amazonian PBL by the oxidation of biogenic hydrocarbons. They showed that direct emissions from the forests account for 88% of the total modelled CO in the PBL. A sensitivity test detailed later in Sect. 6 shows that biogenic hydrocarbons oxidation accounts for around 10–15% of the total modelled CO below 700 m (NSVOC test of Sect. 6, Fig. 8). An artificial increase of OH concentration over vegetation (OHRE2 test of Sect. 6, Fig. 8) does not help to improve the CO comparison either. The results of the sensitivity tests suggest that the modelled CO amount is mainly driven by direct emissions and background methane oxidation in our model. In our model, we find a loss of CO by convective transport of CO-rich air out of the PBL. Photochemical production and loss of CO in the PBL are dependant on the altitude and latitude. Net photochemical production of CO takes place below

1–1.5 km and between 5° N and 13° N while net photochemical destruction of CO occurs elsewhere (not shown).

Increasing CO concentrations (through direct or indirect sources) might change ozone concentrations by a few ppbv but is expected to have an insignificant influence on the ozone gradient. The analyses of the CO distribution and budget in the African PBL is out of the scope of this study. Further investigations should be performed based on the aforementioned tests to improve the simulations of CO over West Africa.

4.3 Nitrogen oxides

Figure 4 shows the observed and simulated NO_x meridional distribution. The simulated NO_x mixing ratios are clearly controlled by the meridional gradient of the emission rates. The highest values of NO_x are found north of 12° N (with concentrations up to 1 ppbv near the surface) where emission rates from bare soils have been assumed to be higher. At 500 m altitude, the simulated NO_x concentrations reach 500 ppt between 13° N and 17° N in good agreement with the observations. A secondary maximum near the surface is found around 7° N due to anthropogenic emissions. The observed surface NO_x mixing ratios show high values around urban areas ($\sim 6.5^\circ$ N for Cotonou and Lagos and $\sim 13^\circ$ N for Niamey, see the map Fig. 1). This local effect is smoothed by the model due to the idealized variation of emissions and the coarse horizontal resolution of the model (70 km). The high values of NO_x observed south of 6° N at 2–5 km (Fig. 4b) are signatures of the biomass burning plume intrusions from the Southern Hemisphere.

4.4 Ozone

Figure 5 presents the observed and simulated ozone distributions. The observed distribution of O_3 is characterized by a vertical gradient with lower values in the boundary layer and a strong meridional gradient at 14° N below 2 km. These patterns are well reproduced by the model. Lower values of O_3 below 2 km and south of 13° N are well captured by the model and range between 20 and 30 ppbv in reasonable agreement with the observations. Janicot et al. (2008) and Reeves et al. (2009) suggested that these lower values south of 13° N are partly due to rapid deposition to trees. Mixing ratios up to 40 ppbv are obtained in the boundary layer around 15–16° N in both the model and observations. In the middle troposphere, the high O_3 values observed at 2–5 km at 4–8° N correspond to the biomass burning plume previously mentioned.

The simulated distributions of O_3 in the PBL is regulated by three main processes: a downward transport from the free troposphere, deposition to the surface (especially over vegetation) and photochemistry. Figure 6 presents the vertical cross-section of the convective and chemical tendencies of ozone during daytime. The ozone convective tendency in

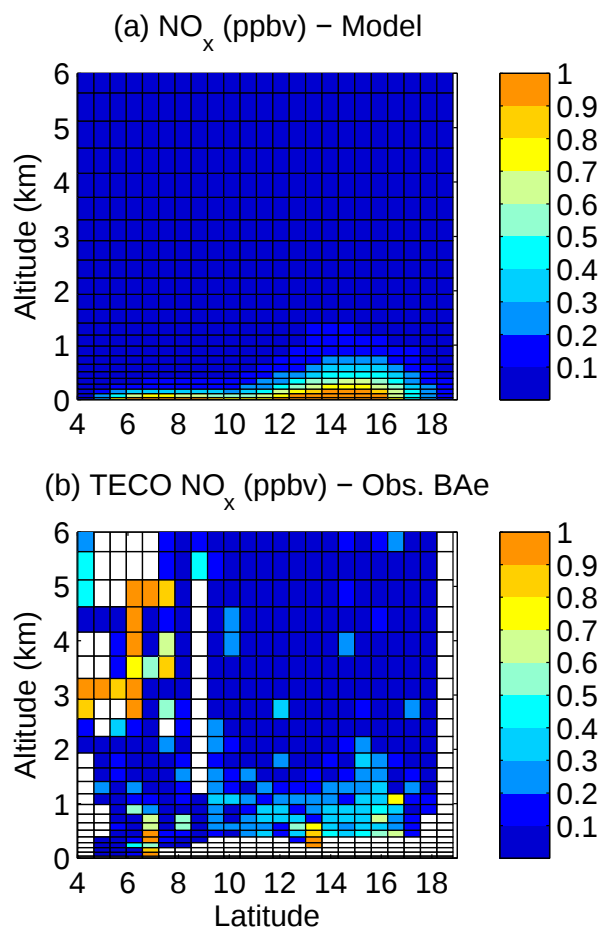


Fig. 4. Same as Fig. 2 for the simulated (a) and observed (b) NO_x mixing ratios in ppbv.

the PBL is positive showing that convection acts as a source of ozone through downward transport from the free troposphere. Photochemical production and loss of O_3 in the PBL is strongly dependant on altitude, latitude and time. During daytime, net photochemical destruction of O_3 takes place above 1200 m while net photochemical production (Fig. 6) occurs in the lowest levels of the model where the NO concentration is higher (Fig. 4). Comparing the reaction rates of the peroxy radicals with HO_2 against those with NO at 12:00 UTC, we find that the peroxy radicals preferentially react with HO_2 above 1 km while their reactions with NO is favoured below 1 km in higher NO conditions. These latter reactions lead to the formation of NO_2 and then O_3 . The threshold NO concentration for net photochemical O_3 production in the model depends on the latitude: 60 ppt of NO_x and 15 ppt of NO over vegetation, 100 ppt of NO_x and 30 ppt of NO north of 12°N . Below that threshold of NO concentration, O_3 is photochemically destroyed. Jacob and Wofsy (1990) found a threshold NO concentration of about 5 ppt

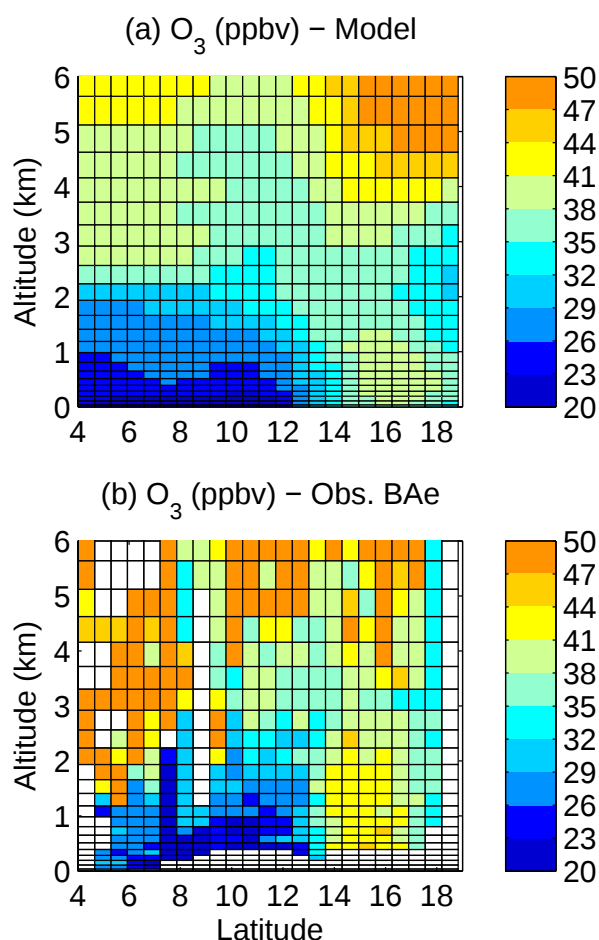


Fig. 5. Same as Fig. 2 for the simulated (a) and observed (b) O_3 mixing ratios in ppbv.

over Amazonia during the wet season. The different VOC amounts available in the two experiments might explain the different thresholds. The O_3 production rate is a function of NO_x mixing ratio and reaches more than $0.6 \text{ (} 1.2 \text{) ppbv h}^{-1}$ south (north) of 12°N . Jacob and Wofsy (1990) also simulated a production rate of O_3 of up to 0.5 ppbv h^{-1} in lower NO_x conditions.

4.5 Hydroxyl radical OH and HO_2

Figure 7 shows the modelled OH and HO_2 distributions on the 26th day of the simulation at 12:00 UTC. A sharp gradient of OH is simulated around 13°N . The much lower concentrations of OH south of 13°N are largely due to rapid loss by reaction with BIO over the vegetated region in the model. The simulated OH distribution is similar to that of O_3 in the PBL but the gradient of OH is sharper than the O_3 gradient. The modelled HO_2 distribution presents a similar pattern with higher values north of 13°N (6–

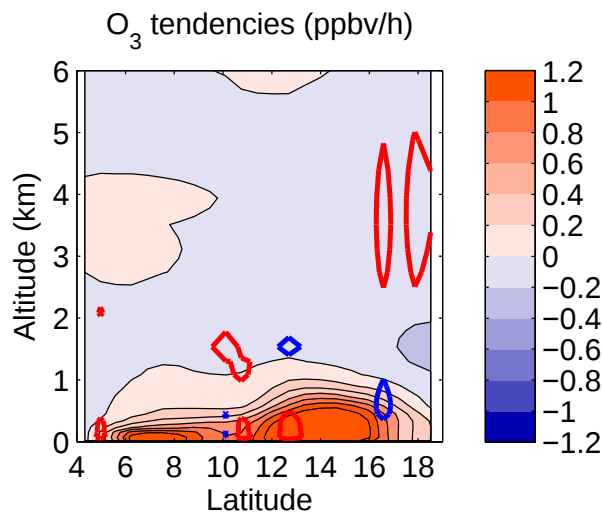


Fig. 6. Meridional vertical cross section of the simulated O_3 chemical tendency (coloured area) during daytime in ppbv h^{-1} between 4°N and 19°N from the surface up to 6 km. For the convective tendency, only the isolines at -0.5 ppbv h^{-1} (blue) and $+0.5 \text{ ppbv h}^{-1}$ (red) are plotted. The simulated values are averages over the last five days of simulation.

$8 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$) compared to the southern concentration ($3\text{--}4 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$).

Unfortunately the diurnal variability in HO_x along with the spatial and temporal limitations of the measurements performed on board the BAe during AMMA makes it difficult to compare the modelled latitudinal distribution of HO_x with the observations. However some point to point comparisons between the model and the observations appear to suggest that the model might underestimate OH by a half over vegetation and overestimate HO_2 by $1\text{--}3 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ north of 12°N .

The low OH calculated by the model in the region of high isoprene concentration is typical of many models as discussed by Lelieveld et al. (2008). Here we address the influence of a possible misrepresentation of HO_x on the ozone and its precursors concentrations. This has been assessed through an artificial OH recycling within the reaction between isoprene peroxy radicals BIOP and HO_2 that leads to isoprene peroxides as suggested in Butler et al. (2008). The results of this test are shown in Fig. 8 using the meridional profiles of the trace gases below 700 m. Including this recycling increases the OH concentration over vegetation by a factor of 2–3, but this reduces the agreement with the observed concentrations of isoprene (Fig. 8a). This direct effect could be improved by reducing the reaction rate between OH and isoprene to take account of the artificial mixing of short-lived species in models of this grid size (Krol et al., 2000). However this substantial change in HO_x and isoprene induced only a small change in the PBL isoprene products (CARBO,

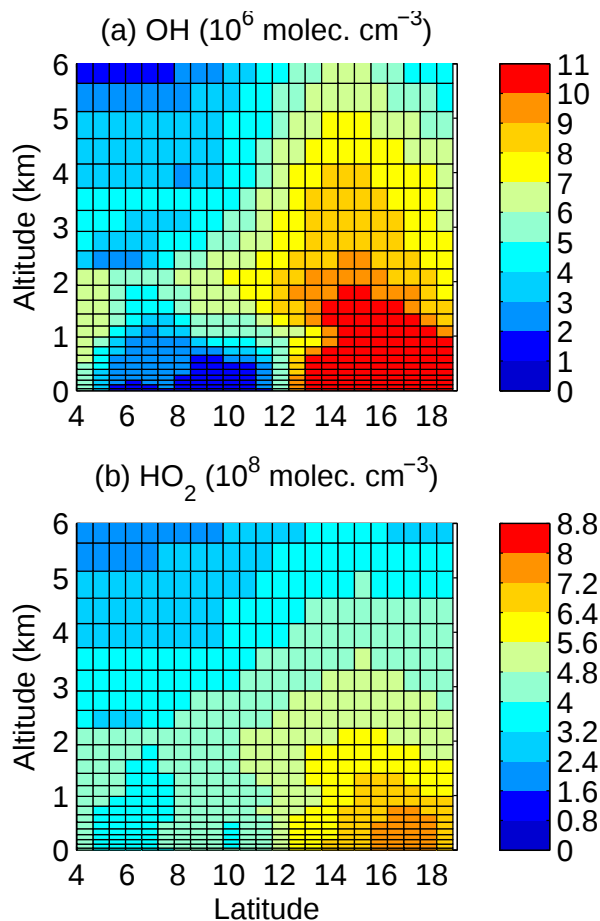


Fig. 7. Meridional vertical cross sections of OH (top) in $10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ and HO_2 (bottom) in $10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ between 4°N and 19°N from the surface up to 6 km simulated at 12:00 UTC the 26th day of simulation.

KET and HCHO) and overall it led to insignificant changes in the ozone latitudinal distribution (Fig. 8g). These results suggest that the misrepresentation of HO_x , if there is any, will not alter the following discussion about the ozone distribution in the PBL.

5 Trace gas chemistry in the West African boundary layer (below 700 m)

The flights dedicated to the boundary layer survey were below 700 m and mostly between 300 and 600 m above sea level. The layer 0–700 m is mostly within the observed BL (Stewart et al., 2008) which is in agreement with the boundary layer height simulated by the model, diagnosed with the turbulent kinetic energy (0.7–2 km). In the following we focus on the layer below 700 m where most of the data were

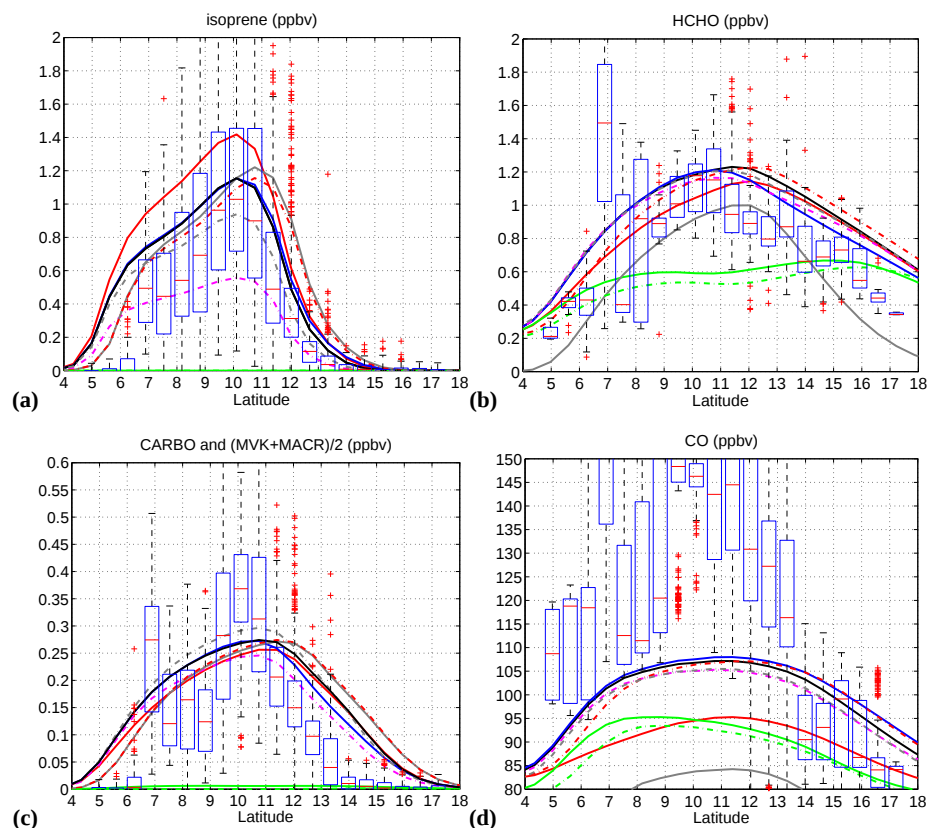


Fig. 8a. 24 h-average meridional profiles of BIO (a), HCHO (b), CO (c), CARBO (d), KET (e), NO_x (f) and O_3 (g) in ppbv. The simulated mean profiles are calculated for the layer 0–700 m over the last five days of simulation for the BASE run (black line) and eight sensitivity tests (colored lines) (see the legend). The lumped species are compared to their respective comparable observed species which are isoprene, HCHO, CO, MVK+MACR, acetone and O_3 , respectively. The observed values are the calculated means below 700 m and in the latitudinal bins of the model. They are presented using box and whisker plots. The red bar is the median, the blue bar the range of the 25 to 75 percentiles. The vertical black whiskers extent to the most extreme data values within 1.5 times the interquartile range of the box. The red crosses correspond to outliers with values beyond the ends of the whiskers.

collected and where the surface effects and the trace gas gradients are pronounced.

5.1 Trace gas meridional profiles below 700 m

Figure 8 compares the modelled meridional profiles of trace gases with the measurements. The measurements have been averaged for all locations within the latitudinal range of the horizontal grid boxes of the model and for all altitudes from the surface up to 700 m. The observed profiles (box and whisker plots) as well as the simulated profiles (solid or dashed lines) are presented in Fig. 8. The reference run is the black solid line and the other lines correspond to sensitivity tests discussed later in the paper.

As shown in Fig. 8a, the isoprene mixing ratios are captured well by the model species BIO between 8 and 11° N with values close to the median of the observations or inside the interquartile range. We see discrepancies outside this range where the model overestimates the isoprene mix-

ing ratios, because emissions from vegetation are assumed to cover a broader latitudinal band of 5–12° N. The coast in the model is set at 5° N, which is typical for the southern coast of West Africa within the model domain, but the coast where the airborne measurements were made is located near 6° N. This explains the model overestimation seen around 5–6° N. The observations and the MEGAN/MOHYCAN model suggest also that emissions drop off towards the coast and become more patchy towards 12° N. The assumption of constant latitudinal average emissions from vegetation in the 5–12° N band may induce an overestimation of simulated BIO concentrations as well as HCHO, CARBO (compared to MVK+MACR) and CO concentrations (Fig. 8b, c, d) close to both sides of the vegetated area. The CO mixing ratio is largely underestimated south of 13° N as discussed previously. Close to ~7° N and 13.5° N, the high measured concentrations of CO, HCHO and NO_x correspond to pollution from the cities of Lagos (Hopkins et al., 2009) or Cotonou,

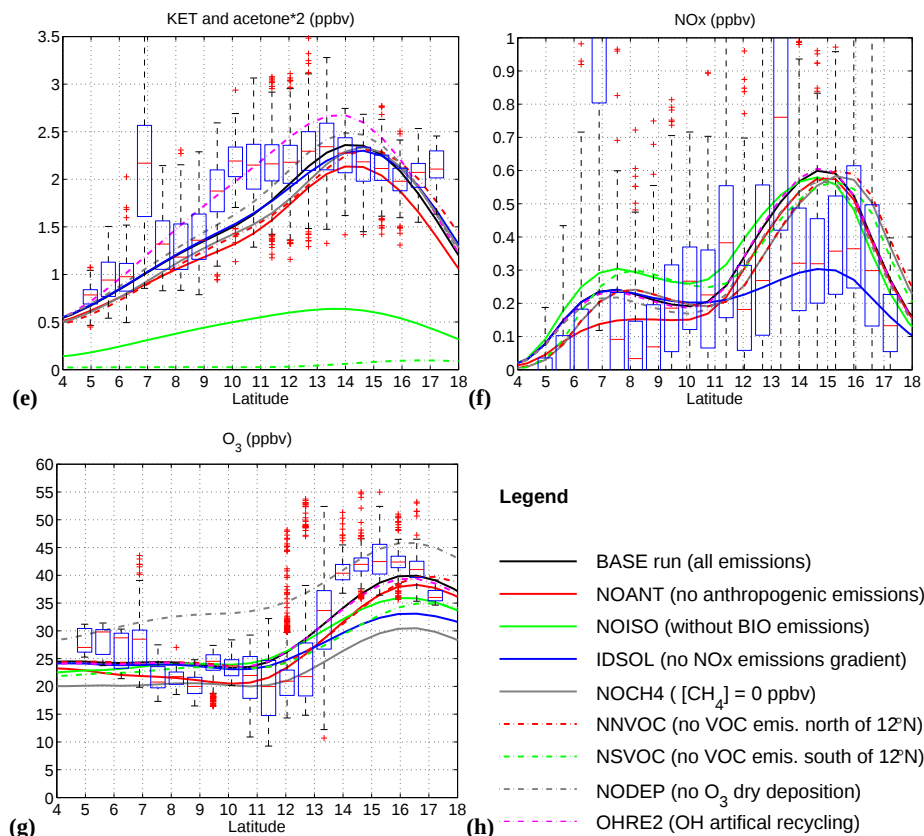


Fig. 8b. Continued.

and Niamey, respectively. CARBO and MVK+MACR do not compare well quantitatively, as discussed previously, but their meridional variations are reasonably similar given the latitudinal shift of the drop-offs resulting from the modelled BIO distribution described above. The acetone profile exhibits a much broader maximum than does KET.

The modelled NO_x agrees reasonably well with the measurements in that they are mostly within the interquartile range (Fig. 8f). It is, however, hard to discern a clear latitudinal gradient in the observations, partly because the data at $\sim 7^\circ\text{N}$ and 13.5°N are skewed by pollution from the cities of Cotonou, Lagos and Niamey and partly because the data exhibit considerable variability due to large instrumental noise and to some extent atmospheric variability. The TECO NO_x instrument has a detection limit of 50 ppt with a 2 min averaging time while the data is reported as 10 s data leading to a detection limit of at least a few hundred ppt. By averaging over grid boxes we are considering enough data such that the median should be a reasonably robust value and give some indication of how NO_x varies with latitude. Another point is that the TECO NO_x measurements includes a fraction of $\text{NO}_z (= \text{NO}_y - \text{NO}_x)$ (Stewart et al., 2008). To estimate this effect NO_x data from the FAAM TECO NO_x instrument was compared to data from the University of East Anglia NO_{xy}

instrument which like the TECO instrument measures NO by chemiluminescence, but since it photolytically converts NO_2 to NO it should not measure NO_z . During AMMA on average NO_x data from TECO NO_x was about 16% higher than NO_x data from NO_{xy} instrument (Stewart et al., 2008). Unfortunately the NO_{xy} instrument was not operational on many flights so the data are too sparse to provide a good representation of the latitudinal gradient of NO_x which is why the data from the TECO instrument have been used. Given the uncertainty in the measurements, the modelled NO_x concentrations are in the range of observations, except south of 8°N where NO_x is overestimated. The simulated NO_x profile does not reproduce the spatial variability of the measurements due to the idealized emissions and exhibits too sharp a gradient between 12°N and 16°N .

As shown in Fig. 8g, the O_3 model to measurement comparison is rather good though it shows also a few discrepancies linked to points already mentioned for the VOCs and the NO_x . The O_3 values simulated in the reference run (black line) between 7 and 13°N are in reasonable agreement with measurements. The model fails to reproduce the higher values of O_3 south of 7°N probably because the misplaced coast induces an overestimated sink of O_3 through dry deposition. The model simulates the O_3 maximum 1° further north

compared to the observed maximum. This shift seems to be linked to the overestimation of VOCs north of 11° N. As a consequence, the O_3 production might be too efficient in the model north of this latitude. The model resolution is probably too coarse to expect a perfect agreement for the ozone maximum location. We found that the maximum can be shifted by $\pm 1^{\circ}$ in latitude by changing the vegetation northern limit in the model by $0.5\text{--}1^{\circ}$. Finally we notice that the simulated meridional gradient is not as sharp as the observed one.

Despite some discrepancies, the reasons for many of which are known and understood, the idealized 2-D model reproduces well the main trace gases variations. In the next two subsections, the trace gas transport during the night associated with northward advection and the O_3 distribution in the PBL are discussed.

5.2 Northward advection by the monsoon flux

Peyrillé and Lafore (2007) discussed the diurnal cycle of the West African monsoon dynamics as revealed by the 2-D model in a more developed configuration than the one used in Peyrillé et al. (2007) and here. In particular they found that the intensity of the monsoon wind reaches a maximum at around 02:00 UTC. This behaviour of the 2-D model agrees well with the diurnal cycle of the monsoon circulation as shown in numerical model analyses (ERA-40 from ECMWF or those of NCEP/NCAR) (Parker et al., 2005). In our model, the meridional wind is also strongest at night with an intensity of around $4\text{--}8\text{ m s}^{-1}$ below 700 m. This suggests that northward advection of materials is favoured during nighttime. Long-lived species (relative to this transport) such as methane, CO and ozone, will be transported efficiently to the north. Also, after dark, the lifetimes of the pollutants such as isoprene and its oxidation products are longer because the concentrations of OH, which is the main oxidant, decrease. Consequently those more reactive species can also be transported north of the vegetated area where NO_x mixing ratios are higher. Figure 9 shows the diurnal cycle of the CARBO lumped species below 700 m. The northward advection of CARBO is seen in the non-zero concentration between 12 and 17° N. At these latitudes, the simulated meridional wind is up to 6 m s^{-1} during night-time so that the CARBO species can be transported by more than 1° in 5 h 30 min. Indeed, on 25 July 2006, an afternoon flight (B219A) which presented high biogenic emissions, was followed by a later flight (B219B) after dark. These companion flights aimed to study how the chemical composition evolved and how the nocturnal winds redistribute the air. During the night flight, biogenic species were observed north of the vegetated region, confirming a nocturnal advection of these species. A rough estimate of the northward wind during that night gives a value of around 4 m s^{-1} , in agreement with the simulated meridional wind in the model below 1 km. Consequently the northward advection by the monsoon winds could be a po-

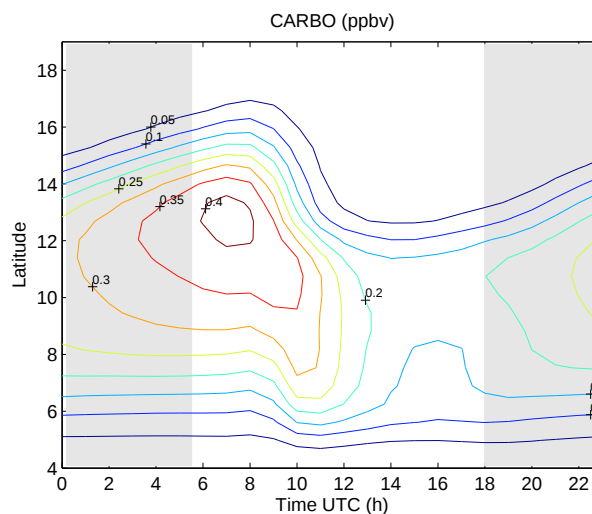


Fig. 9. Hovmöller diagram of the daily composite of the simulated CARBO mixing ratios below 700 m in ppbv. The composite is done for the last five days of simulation for the BASE run. Night time is shaded in grey.

tential mechanism to transport trace gases, for instance reactive VOCs, to the NO_x -richer region. As a consequence the northward advection might influence the ozone distribution in the PBL.

5.3 Ozone tendencies below 700 m

Figure 10 presents the 24 h average of the ozone tendencies (convection, turbulence and chemical production) in the layer $0\text{--}700\text{ m}$. It also shows the simulated meridional ozone concentration (black dashed line). Table 5 provides details of the relative contributions of the aforementioned tendencies as well as the contributions of advection for three regions. These regions are defined according to the soil cover: the $5\text{--}12^{\circ}$ N region corresponds to the vegetated zone, the $12\text{--}16^{\circ}$ N to the bare soils and the $16\text{--}20^{\circ}$ N to a part of the desert.

As mentioned previously, convection acts as a source of ozone by bringing ozone-rich air from the free troposphere to the boundary layer within the downdrafts. Convection has a significant effect on the ozone concentrations south of 12° N (Table 5) with its maximum effect at $10\text{--}12^{\circ}$ N. Consequently convection cannot drive the establishment of the modelled ozone gradient in the layer $0\text{--}700\text{ m}$.

We find that ozone is chemically destroyed over the ocean where NO_x concentrations are low. These results are similar to those found by Stickler et al. (2007) over the Atlantic Ocean near the Guyanas. North of 5° N, the net ozone chemical production is positive with values in the range of $0.2\text{--}0.7\text{ ppbv/h}$ depending on the latitude (Fig. 10). Higher O_3 chemical production is collocated with higher NO_x mixing ratios (Fig. 8f). This suggests that ozone is under a NO_x -

Table 5. Relative contributions of chemistry, convection, turbulence and advection to the ozone tendencies during daytime, nighttime as well as 24 h averages for the three regions described in the text. These values are derived from the mean tendencies calculated over the last five days of simulation.

	5° N–12° N			12° N–16° N			16° N–20° N		
	day	night	24 h	day	night	24 h	day	night	24 h
chemistry	0.58	−0.07	0.26	1.37	−0.12	0.63	0.32	−0.02	0.15
convection	0.14	0.15	0.14	0.02	0.05	0.04	0.08	−0.005	0.04
turbulence (deposition)	−0.41	−0.34	−0.37	−0.16	−0.13	−0.15	−0.30	−0.14	−0.22
horiz. adv.	−0.28	−0.05	−0.16	0.19	0.10	0.15	0.76	0.56	0.67
vert. adv.	0.27	0.03	0.15	−0.59	−0.57	−0.58	−0.73	−0.49	−0.61
total adv.	−0.005	−0.012	−0.01	−0.39	−0.48	−0.43	−0.02	0.07	0.05
total tend.	0.30	−0.27	0.02	0.84	−0.68	0.08	0.14	−0.10	0.02

limited regime. During day time, the net O_3 production rate reaches on average 1.37 ppbv/h over bare soils, which is twice that over vegetation (Table 5). Therefore, the higher ozone production over bare soils contributes to the ozone maximum and gradient.

The turbulent tendency sign gives information on the net budget for chemical species at the surface in terms of emissions and vertical mixing (i.e. = emission rate – deposition rate). For ozone, the turbulent tendency is negative which reveals a strong effect of dry deposition. This effect is stronger over vegetation because a higher deposition velocity is assumed there (Table 4). Deposition removes up to 0.40 ppbv/h of O_3 over vegetation (Table 5) and only 0.13–0.30 ppbv/h north of 12° N. This sink almost balances the ozone net chemical production and the source from convection in the vegetated region. Dry deposition appears to be the most important mechanism in the establishment of the low O_3 mixing ratios south of 12° N.

It is worth noting that the maxima in ozone mixing ratios and ozone chemical tendency are 1° apart (Fig. 10). This difference might be explained by the northward advection of ozone by the monsoon flux as discussed previously. The positive (negative) horizontal advection of O_3 to the north (south) of 12° N supports this explanation (Table 5).

The study of the ozone tendencies suggests that both greater deposition over trees and higher ozone production to the north contribute to creating the ozone gradient by decreasing concentrations south of 12° N and increasing them to the north, respectively. Questions remain regarding firstly the relative contributions of the precursors involved in the ozone production and secondly the relative contributions of deposition and chemical production.

Below 700 m, in relatively high NO conditions, the reactions of the peroxy radicals with NO dominate over those with HO_2 as said in Sect. 4.4. These reactions with NO yield NO_2 promoting photochemical production of O_3 . We aim here to assess which peroxy radicals are most involved in the O_3 production. We analyse the loss rates of NO due to its re-

action with HO_2 and five peroxy radicals at 12:00 UTC when these radical concentrations maximize. HO_2 comes mainly from the photolysis of species, such as O_3 and HCHO, and the oxidation of CO. The oxidation of hydrocarbons also yields HO_2 . The five peroxy radicals considered are: BIOP (peroxy radicals formed from BIO), CARBOP (acetyl peroxy radicals and peroxy radicals formed from KET, CARBO and ALD), ALKAP (peroxy radical formed from ALKA and OP2), ALKEP (peroxy radical formed from ALKE) and MO2 (methyl peroxy radical formed from CH_4 and OP1). The NO loss rates for these reactions are defined as the NO reaction rate constant for a specific radical multiplied by the radical and NO concentrations. Figure 11 presents the mean NO loss rates for the layer 0–700 m for its reaction with these six radicals as evaluated at 12:00 UTC on the 26th day of the simulation. South of 14° N, the reaction of NO with BIOP is dominant as expected with up to 1 ppbv h^{-1} . The reaction of NO with HO_2 yields around 0.4 ppbv h^{-1} . The four other radicals contribute less than 0.15 ppbv h^{-1} south of 12° N. Consequently ozone production is mostly the result of BIO oxidation over vegetation. At 14° N BIOP does not contribute much while the reaction of NO with HO_2 is dominant (with more than 1.8 ppbv h^{-1}). ALKAP and MO2 lead to around 0.5 ppbv h^{-1} each and ALKEP and CARBOP to less than 0.2 ppbv h^{-1} . At 16° N, where O_3 production is at a maximum, MO2 contributes 0.5 ppbv h^{-1} , ALKAP and CARBOP to less than 0.2 ppbv h^{-1} . Consequently the three main radicals involved in ozone formation north of the vegetated area are HO_2 , MO2 and ALKAP. KET and CARBO from which CARBOP is formed are of secondary importance north of 12° N.

6 Sensitivity of ozone distribution and gradient below 700 m to emissions and dry deposition

This section investigates the influence of emissions of ozone precursors (NO_x , VOCs, CH_4) and dry deposition to the ozone distribution (Sect. 6.1 to 6.7). Figure 8, in which the

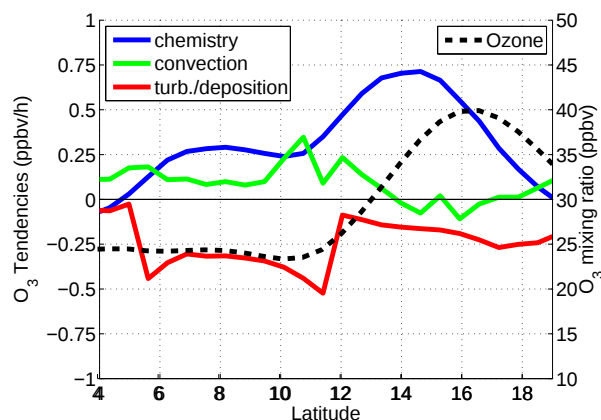


Fig. 10. 24 h-average meridional profiles of O_3 and its chemical, convective and turbulent tendencies in the layer 0–700 m in ppbv and $ppbv\ h^{-1}$ between $4^\circ\ N$ and $19^\circ\ N$ for the BASE run.

meridional profiles of the trace gases below 700 m for the BASE run were presented, also shows these profiles for the sensitivity tests. Table 6 presents the concentrations of ozone obtained at its minimum and maximum as well as the ozone gradient for each simulation. These values are derived from the profiles shown in Fig. 8.

6.1 Influence of lightning

Including NO from lightning (thereafter LNO_x) has no significant influence on the NO_x mixing ratio in the boundary layer as the production only takes place in the updrafts of the convection scheme. However an ozone increase in the UT due to LNO_x leads to an O_3 increase in the LT via the transport of ozone by the downdrafts in the convective systems (Fig. 10). Thus including LNO_x increases the ozone mixing ratio by ~ 2 ppbv in the boundary layer (not shown). However this increase is uniform in latitude so it does not contribute to creating the observed ozone gradient. This slight increase of ozone when including lightning NO_x production leads to higher OH concentrations, but changes in BIO or CO through oxidation are not significant (50 ppt and 2–3 ppbv, i.e. 3% and 1.5%, respectively).

6.2 Influence of anthropogenic emissions (NOANT run)

The results from the NOANT run are represented with the red line in Fig. 8. As explained in the model description section, the BAe-146 flew mostly over low population density areas except near Niamey and the Guinea Coast. The averaged RETRO emissions between $5^\circ\ W$ and $5^\circ\ E$ showed that most pollutants are emitted near the Guinea Coast thus higher emission rates were prescribed between $5^\circ\ N$ and $8^\circ\ N$ than between $8^\circ\ N$ and $14^\circ\ N$. As a consequence the greatest changes in CO and especially in NO_x are simulated below $12^\circ\ N$ (Fig. 8d, f). Including anthropogenic emissions

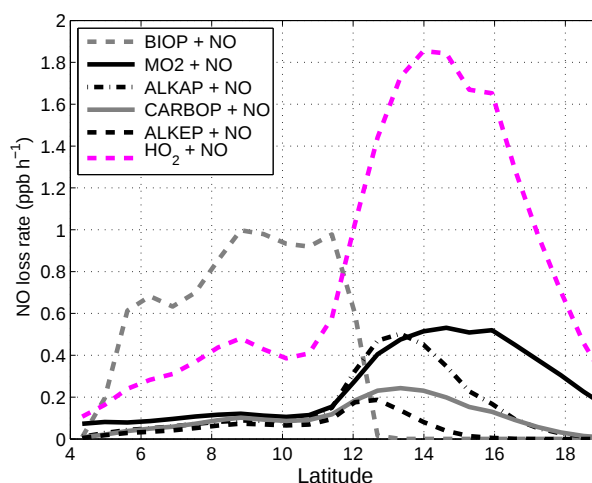


Fig. 11. Mean NO loss rates for its reaction with the peroxy radicals: HO_2 , BIOP, CARBOP, ALKAP, ALKEP and MO_2 on the 26th day of simulation at 12:00 UTC below 700 m between $4^\circ\ N$ and $19^\circ\ N$ for the BASE run in $ppbv\ h^{-1}$.

increases CO mixing ratios by 30–35% and leads to a better representation of the CO concentrations, but as discussed previously, even with these emissions the model underestimates the observed CO concentrations. NO_x mixing ratios increase essentially south of $11^\circ\ N$ with up to 50% difference. The change in ozone is mostly seen south of $12^\circ\ N$ (with a difference of up to 10%). A slight increase of 3% is simulated at $17^\circ\ N$ which corresponds to an increase of 1–3 ppbv. These results are similar to those found with the global model ECHAM5-MOZ (Aghedo et al., 2007) in which the impact of anthropogenic emissions on surface ozone ranges from 2 to 5 ppbv over West Africa during the boreal summer season (Nigeria excluded). Adding anthropogenic emissions leads to a change in the atmospheric oxidation capacity over West Africa and BIO concentrations decrease by 20% (Fig. 8a). The shape of the meridional profile of surface ozone over vegetation is significantly modified by anthropogenic emissions: the lower values are not as well-marked as those observed and the gradient between ocean and land is not well reproduced when including anthropogenic emissions. The idealized two step distribution considered for anthropogenic emissions does not allow the model to reproduce the local pollution sampled over Cotonou (6 – $7^\circ\ N$) and Niamey (12 – $13^\circ\ N$) well. However these results indicate no significant contribution of anthropogenic emissions to the establishment of the ozone gradient (Table 6).

6.3 Influence of NO_x from wetted soils to the north (IDSOL run)

In the BASE run, higher NO_x emissions from soils are assumed north of $13^\circ\ N$ as a consequence of the response

Table 6. Minimum ($\sim 11^\circ$ N) and maximum ($\sim 16^\circ$ N) ozone concentrations and the ozone gradient in ppbv for each run. The values are derived from the meridional profiles shown in Fig. 8. Numbers in brackets indicate the changes relatively to the BASE run.

RUN Name	O ₃ min (ppbv) $\sim 11^\circ$ N	O ₃ max (ppbv) $\sim 16^\circ$ N	O ₃ gradient (ppbv)
BASE run	23	40	17
NOANT	21 (−2)	38 (−2)	17 (=)
NOISO	24 (+1)	36 (−4)	12 (−5)
IDSOL	23 (=)	33 (−7)	10 (−7)
NOCH4	20 (−3)	31 (−9)	11 (−6)
NNVOC	23 (=)	40 (=)	17 (=)
NSVOC	23 (=)	35 (−5)	12 (−5)
NODEP	34 (+11)	46 (+6)	12 (−5)

of bare soils to precipitation. The NO_x emission fluxes considered in the BASE run and which are adapted from the POET /GEIA inventory and Jaeglé et al. (2005) (2×10^{10} and 4.5×10^{10} molecules cm^{−2} s^{−1}, respectively) are in the range of the flux calculated as part of AMMA by Stewart et al. (2008) ($5.1\text{--}11.2$ ng N m^{−2} s^{−1} i.e. $2.2\text{--}4.8 \times 10^{10}$ molecules cm^{−2} s^{−1}) and Delon et al. (2008) ($2\text{--}35$ ng N m^{−2} s^{−1} i.e. $1\text{--}15 \times 10^{10}$ molecules cm^{−2} s^{−1}). Varying the NO_x flux in the 2-D model will change the ozone level. However, the chosen values for the BASE run seem to be appropriate to reproduce the average ozone and NO_x levels observed below 700 m.

In the IDSOL run (Fig. 8, blue line), the NO_x emission fluxes are equal to 0.17×10^{10} molecules cm^{−2} s^{−1} north and south of 12° N. The NO_x mixing ratios drop to 300 ppt at 15° N. However a maximum of NO_x is still simulated over bare soils probably due to the combination of transport by the monsoon flux and conversion from the PAN reservoir. Changing this NO_x source changes the O₃ distribution in the middle troposphere as well as the surface ozone mixing ratios south of 12° N by very little (less than 1 ppbv for the mean daytime values). In contrast, the surface O₃ mixing ratio decreases by up to 7 ppbv near the O₃ maximum (Table 6). An ozone gradient of about 10 ppbv is still simulated in the IDSOL run. However it is not as sharp as that in the BASE run. There is almost no change in the distribution of the hydrocarbons: a 2–4% increase is simulated due to a slight decrease in OH. Assuming higher emissions of NO_x from the bare soils leads to an increase in O₃ mixing ratio of 7 ppbv and better agreement with observations.

6.4 Influence of isoprene and terpenes (NOISO run)

A sensitivity study has been performed to investigate the role of isoprene and terpenes on the ozone chemistry in the BL. Turning off the emissions of the BIO species in the model severely affects both the amount of VOCs in the troposphere and the oxidative capacity of the atmosphere. Due to non-linear effects, it is difficult to estimate the contribution of isoprene to tropospheric chemistry. Pfister et al. (2008) have used a tagging chemical scheme to quantify the impact of iso-

prene on species containing carbon (such as CO and HCHO) and also to assess the impact of non-linearity. However, the use of a tagging scheme is limited and can not resolve species such as OH, O₃ or NO_x. To discuss the impact on ozone in this study we use a run called NOISO in which the source of the lumped BIO species is switched off (green line Fig. 8). It is worth noting that other biogenic hydrocarbons such as alkanes, acetone or alcohols are also directly emitted by vegetation (see Table 3).

When isoprene and terpene emissions are switched off, the CARBO species, which mainly results from the BIO oxidation, is clearly not produced by the chemical scheme. KET, HCHO and CO mixing ratios decrease by 60–75% (0.5–1.5 ppbv), 40–45% (0.2–0.6 ppbv), 10–15% (10–15 ppbv) respectively when excluding isoprene and terpene. Granier et al. (2000) using a colouring technique have found that isoprene (terpenes) contribute 15–20 (3–4) ppbv of surface CO over West Africa. In the Pfister et al. (2008) tagging study, the contribution of isoprene to the CO (HCHO) column ranges around 13–15% (40–50%) in West Africa and the authors stated that they found similar contributions to the surface mixing ratios. The non-linearity effect will lead to slightly larger (smaller) changes in CO (HCHO) as explained by Pfister et al. (2008). Also different isoprene inventories can change CO surface mixing ratios by about $\pm 20\%$ (Pfister et al., 2008). Our results are thus in the range of the values from previous studies.

Surprisingly ozone appears to be less influenced by the BIO chemistry over vegetation than it is north of the vegetated area where O₃ changes by up to 5 ppbv. This ozone change is similar to that found in global studies. Wang and Eltahir (2000) assessed the ozone changes when they included isoprene emissions in their chemistry transport model (CTM) and found an increase of up to 8 ppbv in the surface ozone mixing ratio over West Africa. Small changes in ozone on a global scale are simulated by Pfister et al. (2008). However, they stated that regional differences in surface ozone were large (up to 5 ppbv) and that the largest absolute increase of column ozone was simulated over Equatorial Africa.

We found that the ozone chemical tendency decreases slightly over vegetation when including isoprene. In fact, including BIO emissions leads to a slight decrease of NO_x mixing ratio because of PAN formation. During daytime, the mean simulated values for PAN range from 0.01–0.05 ppt (0.1–0.3 ppt) with (without) BIO emissions in agreement with the global study of Wang and Eltahir (2000). The thermal decomposition of PAN at 300 K leads to an approximate lifetime of 30 min for PAN. Despite the importance of the PAN decomposition, enough carbonyl radicals (called CARBOP) are available in the middle of the day to balance the low values of NO_x and lead to PAN formation. This chemical behaviour has been reported in previous studies: i.e. Singh et al. (1990) and Jacob and Wofsy (1990) during the wet season experiment in Amazonia ABLE2B and Doskey et al. (2004) over grassland in Illinois. As a consequence of the conversion of NO_x to PAN over vegetation and northward transport by the monsoon flux, the additional "fuel" provided by BIO emissions leads to decreased NO_x concentrations over trees while increasing them north of 14°N . As the ozone regime is NO_x -limited, including BIO may thus decrease the ozone chemical production over vegetation.

The ozone maximum decrease by 5 ppbv when BIO emissions are switched-off. The ozone chemical production seems sensitive to the amount of VOCs available in spite of the NO_x -limited regime for ozone. Without BIO emissions, VOC amounts available north of the vegetated area is clearly diminished. This shows that the secondary hydrocarbons and longer-lived products (CO, HCHO) are transported by the monsoon flux north of the vegetated area where they are oxidized and contribute to the ozone maximum.

6.5 Influence of the VOCs (NNVOC and NSVOC runs)

Whereas the IDSOL, NOANT and NOISO runs assessed the influence of sources by category (anthropogenic and biogenic), this section aims to assess whether the VOCs that are directly emitted north of 12°N (anthropogenic only) have more impact on the ozone maximum than the VOCs emitted south of 12°N (both biogenic and anthropogenic). Two runs are used to answer that: the run NNVOC (red dashed line) in which the VOC emissions north of 12°N are switched off and the run NSVOC (green dashed line) in which the VOC emissions south of 12°N are switched off.

The VOCs emitted north of 12°N (NNVOC) have no significant impact on the ozone levels of gradient, but shifts the ozone maximum slightly to the north. Switching-off VOC emissions south of 12°N (NSVOC) has a similar effect to switching-off isoprene emissions (which is the majority of the VOC emissions): only ozone levels north of the vegetated areas are impacted. The ozone maximum decreases by 5 ppbv and is slightly shifted to the north. Similar to the results of the NOISO run, the northward advection of materials (such as secondary products and longer lived species) is a

mechanism that plays a substantial role in the establishment of the ozone gradient.

6.6 Influence of background CH_4 (NOCH4 run)

In this section the influence of the background methane which is constrained at 1800 ppbv in the model, is investigated. In the NOCH4 run (grey line), the methane concentrations are set to zero. Omitting CH_4 decreases the MO_2 radical concentrations by a half to two thirds of the levels in the base run, and HO_2 by $\sim 13\%$ at 15°N (not shown). CH_4 is the major contributor to MO_2 formation, especially in the north where MO_2 reaches its maximum (16°N). Without CH_4 , ozone concentrations decrease both north and south of 12°N by ~ 9 ppbv and ~ 3 ppbv, respectively (Fig. 8, grey line). CH_4 increases the ozone gradient by ~ 6 ppbv (Table 6) similar to the relative influence of the BIO species or the VOCs from the south of 12°N .

6.7 Influence of ozone dry deposition over trees (NODEP run)

Ozone deposition is the major sink for ozone over vegetation. The sensitivity test called NODEP (dashed grey line) was performed to assess the contribution of dry deposition to the lower ozone mixing ratios between 5°N and 12°N . In the NODEP run, O_3 dry deposition was omitted from the whole domain.

When we compare the BASE and the NODEP runs, we can see that O_3 dry deposition leads to a loss of about 3–4, 5–10 and 5 ppbv of surface O_3 over ocean, vegetation and bare soils/desert, respectively (Fig. 8 grey dashed line). The largest influence is seen over vegetation where the dry deposition velocity of ozone was assumed to be higher. Deposition decreases the oxidation capacity of the atmosphere by lowering the O_3 and subsequently OH levels, so that CO and BIO are oxidized less (2–3 ppbv and 300 ppt, respectively). Including O_3 deposition allows the low ozone concentrations observed over the vegetation and a significant gradient to the north to be simulated. Moreover, the O_3 concentrations obtained over vegetation without deposition are clearly higher than those from the others simulation (Table 6). This shows that deposition is the main factor that controls the low concentrations of ozone over vegetation.

7 Conclusions

Well marked meridional gradients in trace gas concentrations have been observed during the wet season in the lower troposphere of West Africa during the AMMA 2006 campaign. These horizontal variations are related to the latitudinal variations of the land cover in West Africa which leads to emission and deposition changes with latitude. A two dimensional model (latitude vs. altitude) has been used to determine which processes are involved in creating these

gradients. Idealized latitudinal distributions of emission fluxes have been adapted from various emission inventories to account for both natural and anthropogenic emissions.

The model reproduces the observed lower tropospheric latitudinal variation in ozone extremely well along with the spatial distribution and magnitude of biogenic compounds and nitrogen oxides. Higher concentrations of isoprene and CO are both observed and simulated over the vegetated area (5°N – 12°N) compared to the region north of 12°N . North of 12°N , pulses of NO emissions from recently wetted soils have been observed during the AMMA campaign (Stewart et al., 2008) and have been related to enhancement of PAN and O_3 concentrations (Stewart et al., 2008; Delon et al., 2008). We assumed higher NO emissions from soils between 12°N and 16°N to simulate this feature. Consequently modelled NO_x mixing ratios reach a mean value of 0.6 ppbv over bare soils below 700 m, while they stay below 0.3 ppbv over vegetation.

The main aim of the paper is to assess the factors controlling the ozone distribution in the layer 0–700 m. Indeed, below 700 m both observation and model show that the O_3 mixing ratios are lower than 25 ppbv over vegetation while they reach a maximum of 40 ppbv (and more) at 16°N . The model simulates a 17 ppbv gradient of ozone between the vegetated area and the Sahelian region. The different locations of the Guinean coast in the model (5°N) and at the locations of the observations (6°N) lead to an overestimation of the ozone precursors south of 6 – 7°N . Also VOCs are overestimated north of 12°N because emissions from vegetation are constant to this limit, whereas in reality they become somewhat patchy in the region over-flown by the aircraft. The meridional profiles of the trace gases are overall compared well to the observations, allowing further analysis.

The model diagnostics show that convection brings O_3 -rich air from the free troposphere to the BL in downdrafts, but this process has no role in the establishment of the ozone gradient. We found that the lower values of ozone over vegetation are essentially controlled by dry deposition over trees and that the ozone maximum is clearly a consequence of higher NO_x mixing ratios north of 12°N . Indeed, the largest impact on the minimum is from dry deposition over vegetation (11 ppbv) and the largest change on the gradient (~ 7 ppbv) comes from the difference in NO_x emissions (and concentrations) between the north and the south of 12°N . The chemistry regime for ozone is found to be NO_x -limited with a net chemical production of 0.25 ppbv h^{-1} over vegetation and up to 0.75 ppbv h^{-1} over bare soils. The ozone production in the north requires carbonated fuel that comes from background CO and CH_4 as well as VOCs emitted by biogenic and anthropogenic sources. A sensitivity test showed that background methane contributes to the ozone gradient with an amount of ~ 6 ppbv. This contribution is similar to that from biogenic VOCs emitted south of 12°N . These results indicate a significant role of the northward advection of materials. Longer-lived or secondary VOCs produced

from the oxidation of biogenic species contribute ~ 5 ppbv to the establishment of the ozone gradient. The other sources (lightning and anthropogenic) modify the ozone levels to some extent but do not contribute to the ozone gradient.

A case study based on the observations made during the B219A and B219B flights, should help to further analyse the isoprene chemistry over West African forests and savannas and to confirm the contribution of the northward advection of biogenic species to the ozone formation further north of the area of their emissions.

Acknowledgements. Based on an French initiative, AMMA was built by an international scientific group and is currently funded by a large number of agencies, especially from France, the United Kingdom, the United States, and Africa. It has been the beneficiary of a major financial contribution from the European Communities Sixth Framework Research Programme. Detailed information on scientific coordination and funding is available on the AMMA International Web site at <http://www.amma-international.org>. Computer time has been provided by the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS). This work was partly funded by the UK Natural Environment Research Council through the AMMA-UK Consortium grant and received support from the National Centre for Atmospheric Science (NCAS), including Facility for Airborne Atmospheric Measurements and the British Atmospheric Data Centre. We thank the anonymous referee for their constructive and fruitful comments that help to significantly improve the manuscript.

Edited by: F. Dentener



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

- Aghedo, A. M., Schultz, M. G., and Rast, S.: The influence of African air pollution on regional and global tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1193–1212, 2007, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/1193/2007/>.
- Andrea, M., Chapuis, A., Cros, B., Fontan, J., Helas, G., Justice, C., Kaufman, Y., Minga, A., and Nganga, D.: Ozone and Aitken nuclei over Equatorial Africa: Airborne observations during DE-CAFE 88, *J. Geophys. Res.*, 97, 6137–6148, 1992.
- Baumbach, G., Vogt, U., Hein, K., Oluwole, A., Oguniola, O., Olaniyi, H., and Akeredolu, F.: Air pollution in a large tropical city with a high traffic density – results of measurements in Lagos, Nigeria, *Sci. Total Environ.*, 169, 25–31, doi:10.1016/0048-9697(95)004629-F, 1995.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E.: A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 127, 869–886, 2001.

- Bond, D. W., Steiger, S., Zhang, R., Tie, X., and Orville, R.: The importance of NO_x production by lightning in the tropics, *Atmos. Environ.*, 36(9), 1509–1519, 2002.
- Bougeault, P. and Lacarrère, P.: Parametrization of orography induced turbulence in a mesobeta-scale model, *Mon. Weather Rev.*, 117, 1872–1890, 1989.
- Butler, T. M., Taraborrelli, D., Brühl, C., Fischer, H., Harder, H., Martinez, M., Williams, J., Lawrence, M. G., and Lelieveld, J.: Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESy chemistry-climate model: lessons from the GABRIEL airborne field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4529–4546, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/4529/2008/>.
- Cardenas, L. M., Brassington, D. J., Allan, B. J., Coe, H., Alicke, B., Platt, U., Wilson, K. M., Plane, J. M. C., and Penkett, S. A.: Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres, *J. Atmos. Chem.*, 37, 53–80, 2000.
- Christian, H., Blaklee, R., Boccippio, D., Boek, W., Buechler, D., Driscoll, K., Goodman, S., Hall, J., Koshak, W., Mach, D., and Stewart, M.: Global frequency and distribution of lightning as observed by the Optical Transient Detector, *J. Geophys. Res.*, 108(D1), 4005, doi:10.1029/2002JD002347, 2003.
- Crassier, V., Shure, K., Tulet, P., and Rosset, R.: Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models, *Atmos. Environ.*, 34, 2633–2644, 2000.
- Cros, B., Fontan, J., Minga, A., Helas, G., Nganga, D., Delmas, R., Chapuis, A., Benech, B., Druilhet, A., and Andrea, M.: Vertical profiles of ozone between 0 and 400 m in and above an African Equatorial forest, *J. Geophys. Res.*, 97, 12877–12877, 1992.
- Cros, B., Delon, C., Affre, C., Marion, T., Druilhet, A., Perros, P., and Lopez, A.: Sources and sinks of ozone in savanna forest areas during EXPRESSO: Airborne turbulent flux measurements, *J. Geophys. Res.*, 105, 29347–29358, 2000.
- Cuxart, J., Bougeault, P., and Redelsperger, J.-L.: A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 126, 1–30, 2000.
- DeCaria, A., Pickering, K., Stenchikov, G., and Ott, L.: Lightning-generated NO_x and its impact on tropospheric ozone production: A three dimensional modeling study of a Stratosphere-Troposphere Experiment: Radiation, Aerosols and Ozone (STERAO-A) thunderstorm, *J. Geophys. Res.*, 110, D14303, doi:10.1029/2004JD005556, 2005.
- Delon, C., Reeves, C. E., Stewart, D. J., Serça, D., Dupont, R., Mari, C., Chaboureaud, J.-P., and Tulet, P.: Biogenic nitrogen oxide emissions from soils – impact on NO_x and ozone over West Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Experiment): modelling study, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2351–2363, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/2351/2008/>.
- Doskey, P., Kotamarthi, V., Fukui, Y., Cook, D., Breitbeil, F., and Wesly, M.: Air-surface exchange of peroxyacetyl nitrate at grassland site, *J. Geophys. Res.*, 109, D10310, doi:10.1029/2004JD004533, 2004.
- Fan, S.-M., Wofsy, S., Bakwin, P., Jacob, D., and Fitzjarrald, D.: Atmosphere-Biosphere Exchange of CO_2 and O_3 in the Central Amazon Forest, *J. Geophys. Res.*, 95, 16851–16864, 1990.
- Fanou, L., Mobio, T., Creppy, E., Fayomi, B., Fustoni, S., Moller, P., Kyrtopoulos, S., Georgiades, P., Loft, S., Sanni, A., Skov, H., Ovrebø, S., and Autrup, H.: Survey of air pollution in Cotonou, Benin – air monitoring and biomarkers, *Sci. Total Environ.*, 358, 85–96, doi:10.1016/j.scitotenv.2005.03.025, 2006.
- Gerbig, C., Schmitgen, S., Kley, D., Volz-Thomas, A., Dewey, K., and Haaks, D.: An improved fast-response vacuum UV resonance fluorescence CO instrument, *J. Geophys. Res.*, 104, 1699–1704, 1999.
- Granier, C., Pétron, G., Müller, J.-F., and Brasseur, G.: The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmos. Environ.*, 34, 5255–5270, 2000.
- Granier, C., Lamarque, J. F., Mieville, A., Müller, J. F., Olivier, J., Orlando, J., Peters, J., Petron, G., and Tyndall, G.: POET, a database of surface emissions of ozone precursors, online available at: <http://www.aero.jussieu.fr/projet/ACCENT/POET.php>, 2005.
- Gregory, G., Browell, E., and Warren, L.: Boundary-layer ozone – an airborne survey above the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 93, 1452–1468, 1988.
- Guenther, A. and Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873–8892, 1995.
- Hopkins, J. R., Evans, M. J., Lee, J. D., Lewis, A. C., Marsham, J. H., McQuaid, J. B., Parker, D. J., Stewart, D. J., Reeves, C. E., and Purvis, R. M.: Direct estimates of emissions from the megacity of Lagos, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 8667–8682, 2009, <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/8667/2009/>.
- Jacob, D. J. and Wofsy, S. C.: Budgets of Reactive Nitrogen, Hydrocarbons and Ozone Over the Amazon Forest during the Wet Season, *J. Geophys. Res.*, 95, 16737–16754, 1990.
- Jaeglé, L., Martin, R., Chance, K., Steinberger, L., Kurosu, T., Jacob, D., Modi, A., Yobou, V., Sigha-Nkamdjou, L., and Galy-Lacaux, C.: Satellite mapping of rain-induced nitric oxide emissions from soils, *J. Geophys. Res.*, 109, D21310, doi:10.1029/2004JD004787, 2004.
- Jaeglé, L., Steinberger, L., Martin, R., and Chance, K.: Global partitioning of NO_x sources using satellite observations: relative roles of fossil fuel combustion, biomass burning and soils emissions, *Faraday Discuss.*, 130, 1–17, 2005.
- Janicot, S., Thornicroft, C. D., Ali, A., Asencio, N., Berry, G., Bock, O., Bourles, B., Caniaux, G., Chauvin, F., Deme, A., Kergoat, L., Lafore, J.-P., Lavaysse, C., Lebel, T., Marticorena, B., Mounier, F., Nedelec, P., Redelsperger, J.-L., Ravegnani, F., Reeves, C. E., Roca, R., de Rosnay, P., Schlager, H., Sultan, B., Tomasini, M., Ulanovsky, A., and ACMAD forecasters team: Large-scale overview of the summer monsoon over West Africa during the AMMA field experiment in 2006, *Ann. Geophys.*, 26, 2569–2595, 2008, <http://www.ann-geophys.net/26/2569/2008/>.
- Jonquière, I., Marenco, A., Maalej, A., and Rohrer, F.: Study of ozone formation and transatlantic transport from biomass burning emissions over West Africa during the airborne Tropospheric Ozone Campaigns TROPOZ I and TROPOZ II, *J. Geophys. Res.*, 103, 19059–19073, 1998.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic organic volatile compounds (VOCs): An overview of emission, physiology and ecol-

- ogy, *J. Atmos. Chem.*, 33, 23–88, 1999.
- Kirchhoff, V., Browell, E., and Gregory, G.: Ozone measurements in the troposphere of an Amazonian rain forest environment, *J. Geophys. Res.*, 93, 15850–15860, 1988.
- Krol, M. C., Molemaker, M. J., and de Arellano, J. V. G.: Effects of turbulence and heterogeneous emissions on photochemically active species in the convective boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 105, 6871–6884, 2000.
- Labrador, L. J., von Kuhlmann, R., and Lawrence, M. G.: The effects of lightning-produced NO_x and its vertical distribution on atmospheric chemistry: sensitivity simulations with MATCH-MPIC, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1815–1834, 2005, <http://www.atmos-chem-phys.net/5/1815/2005/>.
- Lafore, J. P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Hérelil, P., Mascart, P., Masson, V., Pinty, J. P., Redelsperger, J. L., Richard, E., and Vilá-Guerau de Arellano, J.: The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I: adiabatic formulation and control simulations, *Ann. Geophys.*, 16, 90–109, 1998, <http://www.ann-geophys.net/16/90/1998/>.
- Lawrence, M., von Kuhlmann, R., and Salzmann, M.: The balance of effects of deep convective mixing on tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 30(18), p. 1940, 2003.
- Lelieveld, J., Butler, T., Crowley, J. N., Dillon, T. J., Fisher, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M. G., Martinez, M., Taraborrelli, D., and Williams, J.: Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, 452, 737–740, doi:10.1038/nature06870, 2008.
- Linden, J., Thorsson, S., and Eliasson, I.: Carbon Monoxide in Ouagadougou, Burkina Faso – A comparison between urban background, roadside and in-traffic measurements, *Water Air Soil Pollut.*, 188, 345–353, doi:10.1007/s11270-007-9538-2, 2008.
- Mahfouf, J.-F. and Noilhan, J.: Inclusion of gravitational drainage in a land surface scheme based on the forced-restore method, *J. Appl. Meteorol.*, 35, 987–992, 1996.
- Mari, C., Jacob, D., and Bechtold, P.: Transport and scavenging of soluble gases in deep convection cloud, *J. Geophys. Res.*, 105, 22255–22267, 2000.
- Mari, C., Chaboureaud, J. P., Pinty, J. P., Duron, J., Mascart, P., Cammas, J. P., Gheusi, F., Fehr, T., Schlager, H., Roiger, A., Lichtenstein, M., and Stock, P.: Regional lightning NO_x sources during the TROCCINOX experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5559–5572, 2006, <http://www.atmos-chem-phys.net/6/5559/2006/>.
- Mari, C. H., Cailley, G., Corre, L., Saunois, M., Attié, J. L., Thouret, V., and Stohl, A.: Tracing biomass burning plumes from the Southern Hemisphere during the AMMA 2006 wet season experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3951–3961, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/3951/2008/>.
- Martin, R. V., Jacob, D. J., Logan, J. A., Ziemke, J. M., and Washington, R.: Detection of a lightning influence on tropical tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 27(11), 1639–1642, 2000.
- Martin, R. V., Sauvage, B., Folkins, I., Sioris, C. E., Boone, C., Bernath, P., and Ziemke, J.: Space-based constraints on the production of nitric oxide by lightning, *J. Geophys. Res.*, 112, D09309, doi:10.1029/2006JD007831, 2007.
- Matsuda, K., Watanabe, I., Wingpud, V., Theramongkol, P., and Ohizimi, T.: Deposition velocity of O_3 and SO_2 in the dry and wet season above a tropical forest in northern Thailand, *Atmos. Environ.*, 40, 7557–7564, 2006.
- Mondon, S. and Redelsperger, J.-L.: A study of a fair weather boundary layer in togacoare: parametrization of surface fluxes in large scale and regional models for light wind conditions, *Bound.-Lay. Meteorol.*, 88, 47–76, 1998.
- Müller, J.-F., Stavrakou, T., Wallens, S., De Smedt, I., Van Roozendael, M., Potosnak, M. J., Rinne, J., Munger, B., Goldstein, A., and Guenther, A. B.: Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment model, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1329–1341, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/1329/2008/>.
- Murphy, J., Oram, D., and Reeves, C.: PTR-MS measurements of isoprene, acetone, acetonitrile over West Africa, in preparation, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2009.
- Parker, D., Burton, R., Diongue-Niang, A., Ellis, R., Felton, M., Tayloy, C., Thorncroft, C., Bessemoulin, P., and Tompkins, A.: The diurnal cycle of the West African monsoon circulation, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 131, 2839–2860, 2005.
- Peyrillé, P. and Lafore, J.-P.: An idealized two-dimensional framework to study the West African monsoon, part II: large scale advection and the diurnal cycle, *J. Atmos. Sci.*, 64, 2783–2803, 2007.
- Peyrillé, P., Lafore, J.-P., and Redelsperger, J.-L.: An idealized two-dimensional framework to study the West African monsoon, part I: Validation and key controlling factors, *J. Atmos. Sci.*, 64, 2765–2782, 2007.
- Pfister, G., Emmons, L., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Orlando, J., Walters, S., Guenther, A., Palmer, P., and Lawrence, P.: Contribution of isoprene to chemical budgets: A model tracer study with the NCAR CTM MOZART-4, *J. Geophys. Res.*, 113, D02204, doi:10.1029/2007JD008948, 2008.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Wang, Y., Tao, W.-K., McNamara, D. P., Kirchhoff, V. M. J. H., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Bradshaw, J. D., Gregory, G. L., and Blake, D. R.: Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *J. Geophys. Res.*, 101, 23993–24012, 1996.
- Price, C. and Rind, D.: A simple lightning parametrization for calculating global lightning distributions, *J. Geophys. Res.*, 97, 9919–9933, 1992.
- Price, C. and Rind, D.: What determines the cloud-to-ground lightning fraction in thunderstorm?, *J. Geophys. Res.*, 20, 463–466, 1993.
- Reeves, C., Ancellet, G., Borgon, A., Cairo, F., Mari, C., Methven, J., Schlager, H., and Thouret, V.: Chemical characterisation of the West Africa monsoon during AMMA, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in preparation, 2009.
- Reynolds, R. and Smith, W.: A high-resolution global sea surface temperatures climatology, *J. Climate*, 8, 1571–1583, 1995.
- Rummel, U., Ammann, C., Kirkman, G. A., Moura, M. A. L., Foken, T., Andreae, M. O., and Meixner, F. X.: Seasonal variation of ozone deposition to a tropical rain forest in southwest Amazonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5415–5435, 2007, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/5415/2007/>.
- Saunois, M., Mari, C., Thouret, V., Cammas, J., Peyrillé, P., Lafore, J., Sauvage, B., Volz-Thomas, A., Nédélec, P., and Pinty, J.: An idealized two-dimensional approach to study the impact of the West African monsoon on the meridional gradient of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 113, D07306, doi:10.1029/2007JD008707, 2008.

- Sauvage, B., Thouret, V., Cammas, J.-P., Gheusi, F., Athier, G., and Nédélec, P.: Tropospheric ozone over Equatorial Africa: regional aspects from the MOZAIC data, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 311–335, 2005, <http://www.atmos-chem-phys.net/5/311/2005/>.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Liu, X., Chance, K., Jaeglé, L., Palmer, P. I., Wu, S., and Fu, T.-M.: Remote sensed and in situ constraints on processes affecting tropical tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 815–838, 2007a.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., and Ziemke, J. R.: Quantification of the factors controlling tropical tropospheric ozone and the South Atlantic maximum, *J. Geophys. Res.*, 112, D11309, doi:10.1029/2006JD008008, 2007b.
- Sauvage, B., Thouret, V., Cammas, J.-P., Brioude, J., Nédélec, P., and Mari, C.: Meridional ozone gradients in the African upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L03817, doi:10.1029/2006GL028542, 2007c.
- Schultz, M., Pulles, T., Brand, R., van het Bolscher, M., and Dalsøren, S.: A global data set of anthropogenic CO, NO_x, and NMVOC emissions for 1960–2000, in preparation, 2005.
- Seinfeld, J. and Pandis, S.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, 19, 958–960, 1998.
- Shindell, D. T., Faluvegi, G., Stevenson, D. S., Krol, M. C., Emmons, L. K., Lamarque, J.-F., Pétron, G., Dentener, F. J., Ellingsen, K., Schultz, M. G., Wild, O., Amann, M., Atherton, C. S., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J.-F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Strahan, S. E., Sudo, K., Szopa, S., Unger, N., van Noije, T. P. C., and Zeng, G.: Multimodel simulations of carbon monoxide: Comparison with observations and projected near-future changes, *J. Geophys. Res.*, 111, D19306, doi:10.1029/2006JD007100, 2006.
- Singh, H., Herlth, D., O'Hara, D., Salas, L., Torres, A., Gregory, G., Sachse, G., and Kasting, J.: Atmospheric Peroxyacetyl Nitrate Measurements Over the Brazilian Amazon Basin During the Wet Season: Relationships With Nitrogen Oxides and Ozone, *J. Geophys. Res.*, 95, 16945–16954, 1990.
- Stewart, D. J., Taylor, C. M., Reeves, C. E., and McQuaid, J. B.: Biogenic nitrogen oxide emissions from soils: impact on NO_x and ozone over west Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis): observational study, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2285–2297, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/2285/2008/>.
- Stickler, A., Fischer, H., Bozem, H., Gurk, C., Schiller, C., Martinez-Harder, M., Kubistin, D., Harder, H., Williams, J., Eerdeken, G., Yassaa, N., Ganzeveld, L., Sander, R., and Lelieveld, J.: Chemistry, transport and dry deposition of trace gases in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean and the Guyanas during the GABRIEL field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3933–3956, 2007, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/3933/2007/>.
- Stockwell, W., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 25847–25879, 1997.
- Thompson, A. M.: The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future changes, *Science*, 256, 1157–1165, 1992.
- Thouret, V., Saunois, M., Minga, A., Mariscal, A., Sauvage, B., Solete, A., Agbangla, D., Nédélec, P., Mari, C., Reeves, C. E., and Schlager, H.: Two years of Ozone radio soundings over Cotonou as part of AMMA: overview, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 11221–11268, 2009, <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/11221/2009/>.
- von Kuhlmann, R., Lawrence, M., Crutzen, P., and Rasch, P.: A model for studies of tropospheric ozone and non-methane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), 4294, doi:10.1029/2002JD002893, 2003.
- Wang, G. and Eltahir, E.: Biosphere-atmosphere interactions over West Africa. II: Multiple climate equilibria, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 126, 1261–1280, 2000.

5.4 Conclusions et perspectives

Dans cet article nous avons montré que le modèle 2D était aussi performant dans la basse troposphère pour reproduire les distributions des gaz en trace et en particulier celle de l’ozone. Les principaux contributeurs à la formation du gradient d’ozone observé résultent essentiellement de la couverture végétale de l’Afrique de l’Ouest : un dépôt sec plus intense au dessus de la végétation et des quantités de NO_x , catalyseurs de la production d’ozone, plus larges au nord au dessus des sols nus et fraîchement arrosés.

La contribution des hydrocarbures secondaires a aussi été mis en perspective avec leur contribution au nord de la zone de végétation où ils sont transportés ou/et produits. Cependant une étude un peu plus en profondeur et focalisée sur la chimie de l’isoprène permettrait de confirmer le scénario proposé. Le travail de *Murphy et al.* [2009] devrait répondre à cette question.

Dans cet article, il a aussi été fait mention d’une possible mauvaise représentation des HO_x dans le modèle. Ce sujet est en effet beaucoup d’actualité depuis que les techniques de mesures de HO_x , espèces extrêmement réactives et à très courte durée de vie (~ 1 s), se sont développées (début des années 1990, *Heard et Pilling* [2003] et références dans l’article) et ont rendu possible la confrontation des modèles avec les observations. Cette confrontation est parfois satisfaisante (dans des régions peu polluées) mais souvent des désaccords importants entre les observations et les modèles sont mis en exergue. Alors que les incertitudes sur les mesures diminuent, une remise en cause de certains mécanismes dans les réactions des schémas chimiques est faite. En effet notre connaissance de la chimie des aromatiques et des monoterpène est encore incomplète. Pour aller plus loin concernant ce problème, l’utilisation de schéma chimique bien plus détaillé que le schéma ReLACs est nécessaire. Beaucoup reste à faire concernant les mesures de HO_x et leur comparaison aux modèles en particulier dans les environnements tropicaux où les concentrations de biogéniques sont importantes et les concentrations de NO_x relativement faibles.

La visualisation 2D de l’Afrique de l’Ouest pendant la période de mousson a permis d’établir des scénarii expliquant l’établissement des gradients d’ozone dans la haute et la basse troposphère.

Cependant ni les variations saisonnières ni le transport à l’échelle continentale ou inter-continental ne peuvent être pris en compte avec le modèle 2D. La troisième et dernière partie de ce manuscrit s’attache à analyser les variations saisonnières et inter-annuelles de la distribution verticale de l’ozone au dessus de Cotonou, Bénin au travers d’une étude climatologique. Cette analyse mènera entre autre à l’étude du transport inter-hémisphérique des feux de biomasse et leur influence sur la distribution de l’ozone en Afrique de l’Ouest.

Troisième partie

Caractérisation des masses d'air à Cotonou et transport inter-hémisphérique des feux de biomasse

Chapitre 6

Caractéristiques des profils verticaux d’ozone à Cotonou, Bénin

Sommaire

6.1	Présentation générale des radiosondages à Cotonou	116
6.1.1	Introduction	117
6.1.2	Résumé de l’Article 3	117
6.1.3	Conclusion	120
6.1.4	Article 3 : OVERVIEW OF COTONOU OZONE SOUNDINGS .	120
6.2	Evènement extrême de pollution pétrochimique en décembre 2005	139
6.2.1	Contexte et présentation du cas d’étude	139
6.2.2	Modélisation de la composition chimique des masses d’air	143
6.2.3	Conclusion	146
6.3	Regards sur les feux de biomasse pendant les saisons humides 2005 et 2006	148
6.3.1	32 profils verticaux en saison humide	148
6.3.2	Observations spatiales de CO	149
6.3.3	Variabilité des intrusions et circulation atmosphérique	151

Les campagnes africaines précédentes (TROPOZ I, décembre 1987 ; DECAFE, juin 1988 ; TROPOZ II, janvier 1991 ; FOS/DECAFE, janvier 1991 ; TRACE-A, 1990-1992 ; STARE et SAFARI, 1992 ; EXPRESSO, 1996 ; SAFARI 2000) ont souligné l’importance des sources de composés atmosphériques dans les régions équatoriales et notamment en Afrique. En particulier, les feux de biomasse conduisent à des épisodes de pollution régionale importante durant les saisons sèches. L’ensemble de ces campagnes se sont inscrites dans un cadre temporel ou/et spatial réduit, ne fournissant pas de vision large sur le plan régional, saisonnier ou pluri-annuel. Les données MOZAIC récoltées entre 1997 et 2004 en Afrique Equatoriale ont permis d’établir une première climatologie de la distribution verticale de l’ozone dans cette région tropicale jusqu’alors peu renseignée [Sauvage *et al.*, 2005]. Concernant l’Afrique de l’Ouest et la région guinéenne, les profils à la verticale des villes de Lagos (Nigeria), Douala (Cameroun) et Abidjan (Côte d’Ivoire) montrent que les couches enrichies systématiquement en ozone sont fortement corrélées avec les saisons des feux (entre décembre et mars pour la région guinéenne). Les concentrations moyennes mensuelles d’ozone peuvent atteindre alors 80 ppb. Les panaches de fumée sont transportés vers le sud-ouest par le flux d’Harmattan durant la saison sèche et par les Alizés du sud-est pendant la saison humide. Ce dernier transport est un transport inter-hémisphérique du sud vers le nord présentant une forte variabilité journalière comme nous le verrons dans ce chapitre.

Afin de mieux renseigner la variabilité saisonnière et interannuelle des profils verticaux d’ozone sur la côte guinéenne, des radiosondages ozone ont été lancés à partir de Cotonou au Bénin durant la EOP de AMMA. Contrairement aux mesures MOZAIC, la fréquence et l’heure des sondages ont pu être choisies. Un à deux sondages par semaine ont pu être effectués sur une période de 26 mois (décembre 2004-janvier 2007).

Ce chapitre présente tout d’abord une analyse climatologique des profils d’ozone récoltés, cette partie (6.1) faisant l’objet de l’Article 3 (publié dans ACP). La seconde section décrit le cas d’étude d’un événement extrême attribué à une pollution pétrochimique. La troisième et dernière section du chapitre est consacrée aux intrusions inter-hémisphériques des panaches de feux du sud durant la saison humide de l’Afrique de l’Ouest, et les conditions météorologiques qui peuvent expliquer leur variabilité.

6.1 Présentation générale des radiosondages à Cotonou

Cette section présente l’article publié dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* "An overview of two years of ozone radio soundings over Cotonou as part of AMMA", V. Thouret, M. Saunois, A. Minga, A. Mariscal, B. Sauvage, A. Solete, D. Aghangla, P. Nédélec, C. Mari, C. Reeves and H.

Une courte introduction (6.1.1), un résumé (6.1.2) et une conclusion (6.1.3) de cet article sont développés en français puis le texte intégral en anglais de l’article est produit

dans le paragraphe 6.1.4.

6.1.1 Introduction

La technique du radiosondage ozone et ses incertitudes ont été exposées précédemment dans un chapitre introductif à ce manuscrit (chapitre 2, section 2.3) et elles sont reprises dans le texte intégral de l’Article 3 (6.1.3). Les sondages effectués régulièrement durant 26 mois dans le cadre du programme AMMA pendant l’EOP (2005-2006) constituent une base de données unique renseignant le profil vertical d’ozone dans la troposphère et la basse stratosphère de l’Afrique de l’Ouest et complétant ainsi la base de données MOZAIC. Dans cet article, les mesures sont évaluées *via* une comparaison avec des mesures aéroportées. Les mesures faites durant les SOPs de la saison sèche et humide sont détaillées. L’article vise à présenter les données et les replacer dans le contexte de la littérature et de la campagne de mesures et non à expliquer l’ensemble des variations et variabilités observées. Une section de l’article est consacrée à la haute troposphère et basse stratosphère au dessus de la côte de Guinée, région nouvellement renseignée par les radiosondages. Finalement, les colonnes troposphériques dérivées des sondages sont comparées au produit satellite fourni par les deux instruments OMI (Ozone Monitoring Instrument) et MLS (Microwave Limb Sounder).

6.1.2 Résumé de l’Article 3

Diverses études portant sur les incertitudes de la techniques de mesures par sondes ECC et les biais relatifs aux instruments d’analyse UV embarqués sur les avions, ont montré que les incertitudes des mesures d’ozone par radiosondage étaient de l’ordre de 3-15% (voir chapitre 2, section 2.3). Dans *Reeves et al.* [2009], le profil moyen d’ozone obtenu durant la SOP-2 par les radiosondages est comparé aux mesures aéroportées avec un raisonnable accord. Le biais positif des sondages en haute troposphère est attribué en partie à la différence d’origines des masses d’air échantillonnées : les avions ont échantillonné essentiellement des masses d’air affectées par la convection donc pauvre en ozone. Durant les mois de juillet-août, la basse troposphère de l’Afrique de l’Ouest est affectée par des intrusions de pollution issue des feux de biomasse dans la partie nord de l’hémisphère sud [*Sauvage et al.*, 2005, 2007a; *Mari et al.*, 2008]. En moyenne, l’échantillonnage des avions a été plus affecté par cette pollution que celui des radiosondages. Une comparaison plus détaillée est présentée sur une période de temps plus courte, autour du 14 août 2006, le jour où un maximum d’ozone de 120 ppbv a été mesuré au dessus de Cotonou par les radiosondages. La Figure 2 de l’Article 3 montre que les profils des radiosondages et ceux issus des mesures du BAe-146 et du D-F20 présentent un pic d’ozone semblable en concentration et en altitude; les faibles différences pouvant être attribuées à la localisation (spatiale et temporelle) des mesures. La Figure 3 de l’Article 3 compare les profils de Cotonou avec la climatologie obtenue à partir des mesures MOZAIC. Les mêmes caractéristiques saisonnières sont observées avec en particulier des concentrations d’ozone plus élevées vers

2-3 km durant la saison sèche (DJF) et vers 3-4 km durant la saison humide (JJA). Les radiosondages semblent être biaisés par le haut par rapport aux mesures MOZAIC et une différence moyenne de 20% est trouvée entre 2 et 8 km. Cette différence est plus grande que les incertitudes des instruments estimées dans des travaux précédents et présente un cycle saisonnier semblable à celui de l’ozone. Ce biais n’étant pas systématique, nous supposons que la variabilité interannuelle est responsable en grande partie de cette différence de 20%.

Les mesures faites durant les périodes d’observations spéciales en 2006 sont présentées et recadrées par rapport à l’ensemble de la période de mesures de l’EOP.

Les sondages obtenus durant la SOP-0 visant à renseigner la saison sèche 2005-2006, en particulier en ce qui concerne les aérosols (désertiques et issus des feux de biomasse), sont présentés sur la Figure 5. De fortes valeurs d’ozone sont mesurées dans la couche d’Harmattan (2-3 km) et attribuées aux feux de biomasse. La saison sèche 2005-2006 est comparée aux autres saisons sèches échantillonnées dans le programme AMMA et MOZAIC (Figure 6 de l’Article 3). Cette saison sèche semble exceptionnellement riche en ozone dans toute la troposphère, ce qui est en accord avec des concentrations de carbone suie plus importante en 2005-2006 qu’en 2006-2007 (C. Liousse, communication personnelle). Le 20 décembre 2005, des concentrations extrêmement forte d’ozone sont mesurées dans la couche limite et font l’objet de la section 6.2 de ce chapitre. Les 24 profils verticaux mesurés durant la saison humide 2006 sont présentés sur la Figure 7 de l’Article 3. Cette saison est marquée par la pollution des feux de biomasse de l’hémisphère sud. Ces intrusions rares en juin et juillet 2006 sont quasi-quotidiennes durant le mois d’août 2006, illustrant la forte variabilité temporelle de cette signature. Aussi l’amplitude du pic d’ozone observé est elle aussi très variable. La comparaison de cette saison humide avec d’autres saisons humides (Figure 8 de l’Article 3) montre aussi la forte variabilité interannuelle de cette signature. Alors que 28% des profils échantillonnés par MOZAIC sont affectés par cette pollution, 41% des profils obtenus durant AMMA le sont. Des conditions météorologiques favorisant ces intrusions (comme l’activité du Jet d’Est Africain Sud proposée par *Mari et al.* [2008]) ont sans doute été plus fréquemment rencontrés durant le programme AMMA. Finalement, la saison humide 2006 est elle aussi plus riche en ozone comparée aux autres saisons humides.

Alors que les données MOZAIC s’arrêtent à 12 km, altitude de croisière des avions bien en dessous de la tropopause tropicale, les radiosondages ont permis d’échantillonner la haute troposphère et basse stratosphère (UTLS) de l’Afrique de l’Ouest pour la première fois. La Figure 9 de l’Article 3 présente les profils moyens d’ozone entre la surface et 17 km et montre que les concentrations moyennes entre 12 et 17 km est proche de 90-110 ppbv et atteint 150 ppbv en août et septembre. Ces valeurs sont plus élevées que celles attendues d’après les études précédentes [*Thompson et al.*, 2003b; *Sauvage et al.*, 2006]. Pour plus de clarté et de détail sur l’UTLS, la Figure 10 présente les moyennes mensuelles de la concentration d’ozone et de la température entre 12 et 22 km sur la période de 26 mois. L’altitude de la tropopause définie comme la limite basse pour laquelle un gradient de 2K/km est obtenu, est dessinée en blanc sur les figures et vaut en moyenne 16.9 (± 0.4) km. La tropopause est plus basse et moins froide entre juin et octobre, en accord avec *Reed*

et Vicek [1969] et *Reid et Gage* [1981]. Les cycles annuels moyens de la température et des concentrations d'ozone dans l'UTLS à diverses altitudes (12-14, 14-16, 16-17 et 17-18 km) montrent que le cycle annuel est absent dans la plus basse couche et est de plus en plus marqué dans les hautes couches de l'UTLS avec une amplitude de l'ordre de 20, 50 et 150 ppbv (pour les trois dernières couches respectivement). Les concentrations mesurées entre 16 et 17 km sont en accord avec *Randel et al.* [2007]. Ces résultats suggèrent une influence stratosphérique sur les plus hautes couches de la troposphère durant l'été boréal (juin à octobre).

Les radiosondages de Cotonou permettent d'estimer la colonne troposphérique d'ozone (TCO pour Tropospheric Column of Ozone) et ses variations à partir de données in-situ pour la première fois. La moyenne mensuelle de la TCO varie entre 32.5 et 67.2 DU avec de grandes variations saisonnières et interannuelles (Table 2 de l'Article 3). Les colonnes sont divisées en 5 sous-colonnes de façon à estimer quelle couche de l'atmosphère participe à la quantité totale d'ozone troposphérique et avec quelle proportion (Figure 13 de l'Article 3). La variabilité de la TCO semble largement contrôlée par les couches situées en dessous de 500 hPa. Un maximum est observé durant la saison sèche avec 48 DU en moyenne. Une forte variabilité interannuelle est observée pour les mois de mars, septembre et décembre. La contribution maximale de la pollution par les feux de biomasse venant de l'hémisphère sud durant la saison humide est estimée à 5 DU (12%). Les calculs des colonnes des deux groupes de profils avec et sans "pic d'ozone" montrent que la haute troposphère est enrichie en ozone en absence de pic vers 3-4 km vraisemblablement à cause d'un transport convectif des masses d'air polluée lors des phases de pause de l'AEJ-S comme suggéré par *Mari et al.* [2008] (voir section 7.2 du manuscrit). Les colonnes d'ozone calculées à partir des radiosondages sont comparées au produit satellite de OMI/MLS (d'après *Ziemke et al.* [2006] et disponible publiquement sur la page web du NASA Goddard http://hyperion.gsfc.nasa.gov/Data_services/cloud_slice). Les deux ensembles de mesures présentent les mêmes variations saisonnières et interannuelles avec en particulier un maximum de la TCO en décembre 2005 (Figure 14 de l'Article 3). Par contre un biais (7-12 DU) entre les deux mesures est observé (mesures in-situ plus grandes que mesures satellites). La différence de la fréquence des mesures ainsi que le manque de variation spatiale dans un pixel de données des mesures OMI/MLS ($1^\circ \times 1.25^\circ$) sont deux sources probables d'inconsistences entre les deux mesures [*Schoeberl et al.*, 2007]. Cependant, OMI étant peu sensible au basse couche de l'atmosphère à cause de la diffusion Rayleigh [*Schoeberl et al.*, 2007], le biais peut être significativement réduit à 3-6 DU en omettant les basses couches (pressions supérieures à 850 hPa). Une interférence des poussières désertiques dans la mesure de OMI [*Schoeberl et al.*, 2007] pourrait aussi participer au biais qui est plus important durant la saison sèche que durant la saison humide (Table 3 de l'Article 3).

6.1.3 Conclusion

Dans cet article, les premières mesures d’ozone obtenues à partir de ballons-sondes en Afrique de l’Ouest sont présentées. La complémentarité de ces données par rapport au programme MOZAIC a été soulignée, en particulier au travers de la présentation des premières mesures ozone in-situ dans l’UTLS et d’une première estimation des colonnes troposphériques d’ozone à partir de ces données. Les deux ensembles de mesures, MOZAIC et AMMA, mettent en évidence l’originalité de la région à être influencée par deux saisons de feux de biomasse. Cette étude montre que la région se caractérise aussi par une très grande variabilité interannuelle. Celle-ci semble être liée à la multiplicité des sources de gaz en trace associées à leur propres variabilités (feux de biomasse, éclairs, pollution urbaine) et aussi à la circulation atmosphérique particulière de la région. Cette dernière combine les caractéristiques d’une zone de transition entre les flux de mousson et d’Harmattan et d’une zone sous l’influence de la mousson et de la convection ; ces dernières présentent de plus de fortes variations temporelles. En fait, de telles variabilités pourraient être typiques de l’Afrique équatoriale. Des mesures MOZAIC sont récoltées depuis décembre 2005 entre Windhoek en Namibia et l’Europe (Londres, UK ou Frankfurt, Allemagne) sur un avion de Air Namibia. La concentration moyenne d’ozone mesurée dans la haute troposphère entre 6°N et 7°N par cet avion montre elle aussi une très grande variabilité interannuelle avec des différences atteignant jusque 20-30% d’une année sur l’autre, en particulier en février, mai, juin, octobre et décembre. L’avion volant bien plus à l’est que la longitude de Cotonou ou Lagos (10-15°E), une comparaison quantitative ne serait pas pertinente ici. Cependant ces nouvelles données Air Namibia confirment la forte variabilité interannuelle de l’ozone dans la haute troposphère africaine.

Ces profils verticaux d’ozone ont déjà été utilisés dans diverses études telles que la validation de mesures satellites [*Schoeberl et al.*, 2007; *Jiang et al.*, 2007], l’analyses de données [*Reeves et al.*, 2009] et des études de modélisations [*Mari et al.*, 2008; *Williams et al.*, 2009b,a]. Et ils le seront sans doute encore longtemps même en dehors du cadre de AMMA. Dans la suite du manuscrit, d’autres études basées sur ces profils verticaux d’ozone sont présentées et illustrent l’utilisation qui peut être faite de ces sondages.

6.1.4 Article 3 : OVERVIEW OF COTONOU OZONE SOUNDINGS

Je présente ici la version finale de l’article tel qu’il apparaît dans l’édition spéciale AMMA de ACP "Overview of two years of Ozone radiosoundings over Cotonou in the frame of AMMA : overview", V. Thouret, M. Saunois, A. Minga, A. Mariscal, B. Sauvage, A. Solete, D. Aghangla, P. Nédélec, C. Mari, C. Reeves and H. Schlager.(<http://www.atmos-chem-phys.net/9/6157/2009/acp-9-6157-2009.pdf>)

An overview of two years of ozone radio soundings over Cotonou as part of AMMA

V. Thouret^{1,2}, M. Saunois^{1,2}, A. Minga³, A. Mariscal^{1,2,*}, B. Sauvage^{1,2}, A. Solete⁴, D. Agbangla⁴, P. Nédélec^{1,2}, C. Mari^{1,2}, C. E. Reeves⁵, and H. Schlager⁶

¹Université de Toulouse, UPS, LA (Laboratoire d'Aérodynamique), 14 avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France

²CNRS, LA (Laboratoire d'Aérodynamique), 31400 Toulouse, France

³Faculté des Sciences, Université Marien NGouabi, BP 2702 Brazzaville, Congo

⁴Agence pour la Sécurité de la Navigation Aérienne en Afrique et à Madagascar (ASECNA), BP 96, Cotonou, Benin

⁵School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, NR4 7TJ, UK

⁶Deutsches Zentrum fuer Luft-und Raumfahrt (DLR), Institut fuer Physik der Atmosphaere, Oberpfaffenhofen, 82234 Wessling, Germany

*now at: LGIT (Laboratoire de Géophysique Interne et Technophysique), BP 53, 38 041 Grenoble, Cedex 09, France

Received: 8 April 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 5 May 2009

Revised: 22 July 2009 – Accepted: 6 August 2009 – Published: 28 August 2009

Abstract. As part of the African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) program, a total of 98 ozone vertical profiles over Cotonou, Benin, have been measured during a 26 month period (December 2004–January 2007). These regular measurements broadly document the seasonal and interannual variability of ozone in both the troposphere and the lower stratosphere over West Africa for the first time. This data set is complementary to the MOZAIC observations made from Lagos between 0 and 12 km during the period 1998–2004. Both data sets highlight the unique way in which West Africa is impacted by two biomass burning seasons: in December–February (dry season) due to burning in the Sahelian band and in June–August (wet season) due to burning in southern Africa. High interannual variabilities between Cotonou and Lagos data sets and within each data set are observed and are found to be a major characteristic of this region. In particular, the dry and wet seasons are discussed in order to set the data of the Special Observing Periods (SOPs) into a climatological context. Compared to other dry and wet seasons, the 2006 dry and wet season campaigns took place in rather high ozone environments. During the sampled wet seasons, southern intrusions of biomass burning were particularly frequent with concentrations up to 120 ppbv of ozone in the lower troposphere. An insight into the ozone distribution in the upper troposphere and the lower stratosphere (up to 26 km) is given. The first tropospheric columns of ozone

based on in-situ data over West Africa are assessed. They compare well with satellite products on seasonal and interannual time-scales, provided that the layer below 850 hPa where the remote instrument is less sensitive to ozone, is removed.

1 Introduction

Tropospheric ozone is an important trace gas in particular via its role in the oxidative capacity of the global atmosphere and its climate effect. Two main reasons make the tropical regions of interest regarding tropospheric ozone. Firstly photochemistry and OH formation are more active in the tropics due to high UV radiation and humidity. Secondly, the tropics are important source regions of ozone precursors especially through biomass burning (Andreae and Merlet, 2001; van der Werf et al., 2006), biogenic (Guenther et al., 1995; Serça et al., 1998; Jaeglé et al., 2004, 2005; Guenther et al., 2006; Aghedo et al., 2007) and lightning emissions (Moxim and Levy, 2000; Sauvage et al., 2007b; Höller et al., 2009).

The previous African campaigns (from TROPOZ 1987 to TRACE-A and SAFARI 2000) have effectively highlighted the importance of the tropical region, and particularly Africa, as a source region of ozone precursors (e.g., Cros et al., 1992, 2000; Delmas et al., 1999; Jonquière et al., 1998; Jacob et al., 1996; Pickering et al., 1996; Swap et al., 2003). Most of the data obtained during those campaigns come from low spatial or temporal sampling, meaning that regional and/or seasonal, annual or interannual variabilities are not well documented.



Correspondence to: V. Thouret
(valerie.thouret@aero.obs-mip.fr)



Fig. 1. Map of West Africa. The experimental site of Cotonou, Benin is represented by the red dot, 110 km west of Lagos, Nigeria. A map of the SHADOZ sites as visible on the web site <http://croc.gsfc.nasa.gov/shadoz/> is presented as well showing that Cotonou fills an empty place within the SHADOZ network.

More recently, the only data set providing regular ozone profiles over West Africa has come from the MOZAIC program (Marengo et al. (1998) and <http://mozaic.aero.obs-mip.fr/web/>). This program recorded ozone concentrations over Abidjan, Ivory Coast and Lagos, Nigeria from 1998 to the beginning of 2004, with most of the data in 2000 and 2003. Thus the first climatology of tropospheric ozone over West Africa up to 200 hPa (12 km) was established by Sauvage et al. (2005). In particular, they showed that the ozone distribution over West Africa is influenced by two biomass burning seasons, in December to February (DJF) due to fires in the Sahelian area and in June to August (JJA) due to fires in the northern part of the southern hemisphere. Further details can be found in the following studies: Sauvage et al. (2006, 2007b,c). Previously, the complexity of the ozone distribution in this region (equatorial Atlantic and adjacent continents) was highlighted by the analysis of Thompson et al. (2000); Martin et al. (2002); Edwards et al. (2003); Jenkins and Ryu (2004) based on satellite data or in-situ data during a cruise between the East coast of the US and South Africa.

As part of the African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) program, which aims in particular to document the chemical composition of the West African atmosphere and its variations linked to dynamics and climate, an ozone sounding station was set up in Cotonou, Benin (6.21° N, 2.23° E) (Fig. 1) thanks to the IRD (Institut de Recherche et Développement) and the SMN/ASECNA (Service Météorologique National/Agence de sécurité et de navigation aérienne) people located there. These regular soundings were performed during the Enhanced Observation Period (EOP) in 2005–2006 and aimed to better assess the seasonal and interannual variability of ozone vertical profiles in Equatorial Africa.

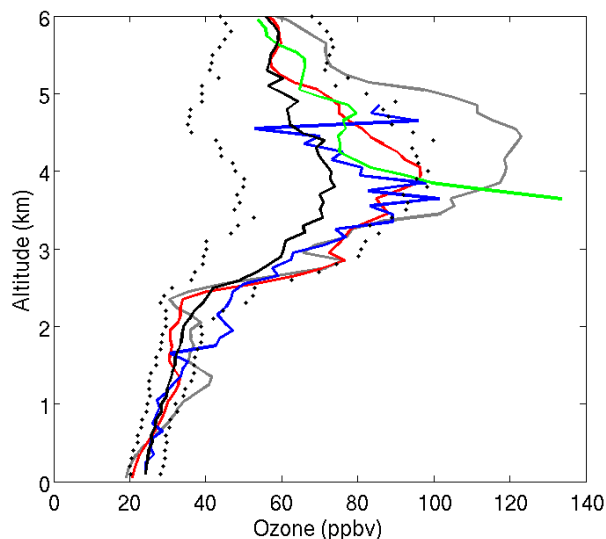


Fig. 2. Vertical profiles of ozone up to 6 km from the RS data set: August monthly mean (black solid line) and standard deviation (black dots), average of the two soundings on 10 and 14/08 (red solid line), sounding on 14/08 (grey solid line); from BAe-146 in the region between 5.5° N and 7° N on the 08 and 13/08 (dark blue solid line); and from D-F20 in the region $4-5.5^{\circ}$ N on the 13/08 (green solid line).

This new data set supplies complementary and additional knowledge regarding the ozone vertical distribution in the tropics and in particular in West Africa where ozonesondes were launched for the first time. The uses of such a data set range from ozone distribution studies (its main features and variations related to dynamics and climate), remote sensing satellite validation (in particular the tropospheric ozone column) to validation of chemistry-transport models used to interpret observations from various platforms (satellite, airborne, in-situ). The objectives of this paper are the following:

1. present the entire data set from December 2004 to January 2007, including the evaluation against aircraft measurements during the campaign in summer 2006 and against the MOZAIC climatology (Sect. 2)
2. detail the measurements performed during the Special Observing Periods (SOPs) during the dry and wet seasons of 2006 (December–February and June–August respectively) and set these data into a climatological context (Section 3).
3. highlight new features identified in this data set. In particular, we will characterize the UTLS (Upper Troposphere/Lower Stratosphere - above 200 hPa) that has not been sampled previously (Sect. 4). In Sect. 5, we will give a first assessment of the tropospheric columns over West Africa based on the in-situ data.

Table 1. Number of ozone soundings recorded over Cotonou during AMMA.

	January	February	March	April	May	June	July	August	September	October	November	December
2004												2
2005	2	4	2	4	3	4	0	3	3	5	4	3
2006	5	3	4	3	4	9	8	7	3	3	3	1
2007	6											

2 Data presentation and evaluation in the lower and mid troposphere

2.1 Data acquisition

Regular weekly measurements were performed from December 2004 to January 2007. This frequency was doubled during the SOPs in January 2006 and July–August 2006 to provide better statistics during the dry and wet seasons. A total of 98 profiles are now archived and available in the AMMA data base (<http://database.amma-international.org/>), on the SHADOZ archive (Southern Hemisphere Additional Ozonesondes; <http://croc.gsfc.nasa.gov/shadoz/> and Thompson et al. (2003a,b)) and in the WOUDC archive (World Ozone Data Center sponsored by the World Meteorological Organization (WMO); <http://www.woudc.org>) as well. Table 1 gives the number of profiles for each month. Due to serious technical problems in July 2005, January 2006 and December 2006, we were not able to perform as many soundings as scheduled.

The ozone measurements were made with balloon-borne ECC (Electrochemical Concentration Cell) ozonesondes coupled with a standard radiosonde including a sensor for relative humidity and temperature. We used the Vaisala manufactured RS80 radiosondes during the entire AMMA period. The air for the ozone measurements was sampled with a Science Pump 6A type. Briefly, the principle of an ECC sensor is the following. A potential difference is set up between two cells (anode and cathode) with different strengths of KI (potassium iodide) solution (Komhyr, 1967). Then, the amount of ozone present in the sampled air is given by a formula including the current developed due to electrochemical reactions, the current relative to a zero-ozone background value, the temperature of the pump, the flow rate, and a correction factor accounting for the response time of the solution and the slowdown in the efficiency of the ozonesonde pump at high altitude and low temperature. All these terms are sources of uncertainties. It has long been recognized that the pump efficiency correction is the greatest source of uncertainty in the profile as a whole (Komhyr, 1986; DeBacker et al., 1998). Similar to the SHADOZ data (Thompson et al., 2003a), no correction factors from a co-located total ozone instrument have been applied to these AMMA soundings data. The overall uncertainties in the ozone soundings measurements have been evaluated to be in the range 4–12%

for the ECC sondes (Barnes et al., 1985; Beekmann et al., 1994; Komhyr et al., 1995). As part of the SHADOZ programme (tropical area), Thompson et al. (2003a) have shown an ozonesonde precision of 5% when compared to independent Dobson instruments. More recently, sonde intercomparisons experiments have been conducted, as a WMO sponsored work, in simulation chamber (Smit et al., 2007) or in balloon flight (Deshler et al., 2008) for looking at data quality critically. They finally showed that standardization of operating procedures for ECC-sondes yields a precision better than $\pm(3\text{--}5)\%$ and an accuracy of about $\pm(5\text{--}10)\%$ up to 30 km altitude. Thompson et al. (2007) have also evaluated the SHADOZ data with simulated flight profiles. Smit et al. (2007) also showed that the best agreement with UV-photometer was found with ECC-SP sondes types using a 1.0% buffered solution, which is that used in Cotonou. When compared to UV analysers onboard commercial aircrafts, Thouret et al. (1998) have shown that mean concentrations derived from ozonesondes are about 3 to 13% higher than those obtained by the MOZAIC program in the free troposphere in a similar geographic location.

2.2 Comparison with aircraft data in August 2006

It is well recognized that ozone soundings are quite difficult to operate. Many sources of errors can be attributed to the sonde preparation 4 to 7 days in advance, to the storage of the sondes and electrochemical solutions and to the balloon preparation just before launching. These errors are particularly sensitive to tropical conditions due to high temperature and humidity. There is no easy way to check the data quality and consistency. Each ozonesonde launched is a new instrument. During the AMMA SOPs, ozone measurements were also made onboard research aircraft using UV photometers. Characteristics of the instruments (accuracies, detection limits) are summarized in Reeves et al. (2009). Unfortunately we did not have the opportunity to coordinate a sounding with the take off or landing from Cotonou airport of one of the aircraft measuring ozone. A good agreement between the average vertical profiles of ozone from aircraft data around 6° N and those from the radiosoundings over Cotonou during July and August 2006 has been found by Reeves et al. (2009). However, they note the soundings data are higher than the aircraft data in the upper troposphere (between 550 and 150 hPa) due to the difference in measurement technique

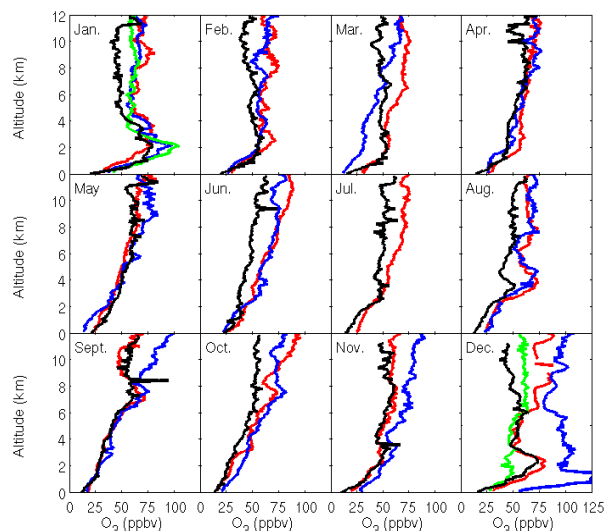


Fig. 3. Monthly mean vertical profiles of O_3 from the Cotonou RS (December 2004 and January 2007: green, 2005: blue and 2006: red) and from the MOZAIC climatology (black) over Lagos (1° E from Cotonou) from the surface to 12 km.

but also, in part, to the strategy of operations. Balloons were launched every 3 to 4 days regardless of meteorological conditions while some aircraft flights in the upper troposphere were dedicated to the analyses of the mesoscale convective system outflows (explaining the relatively low ozone concentrations in the UT). The July–August 2006 mean profiles measured from both the ozonesondes and aircraft show an ozone enhancement in the lower troposphere characteristic of the biomass burning plumes from the southern hemisphere as detailed in Sauvage et al. (2005, 2007a) and Mari et al. (2008). Reeves et al. (2009) show that on average, the ozone radiosoundings data exhibit lower concentrations than the aircraft data in the lower troposphere (around 3–4 km) and suggest that a greater amount of air sampled by the aircraft had been influenced by biomass burning.

A thorough comparison between soundings and aircraft data is made in Fig. 2 for a shorter period (8–14 August 2006). This period is characterized by the so-called “extreme event” recorded on 14 August 2006 when the highest ozone concentrations (120 ppbv) were measured over Cotonou (Fig. 2, grey line). Figure 2 presents the mean vertical profiles between the surface and up to 6 km recorded by the soundings on the 10th and 14th, the BAe-146 aircraft on the 8th and 13th between 5.5 – 7° N and the D-F20 aircraft on the 13th around 4 – 5.5° N. They all show maxima from 80 to more than 130 ppbv between 3 and 5 km, well above the seasonal average (black line). The mean ozone profile from the BAe data (dark blue line) shows good agreement with the ozonesonde data regarding the altitude and magnitude of the enhancement. The two data sets also well agree in the lower

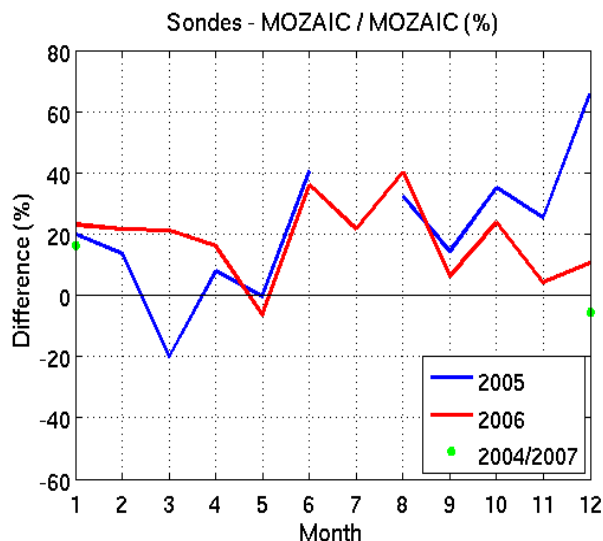


Fig. 4. Differences calculated between Cotonou RS and MOZAIC climatology over Lagos between 2 and 8 km for December 2004, years 2005 and 2006 and January 2007.

troposphere. On the 13th the D-F20 (green line) sampled a biomass burning pollution plume located below 5 km with highly enhanced concentrations of ozone and ozone precursors (Andr s-Hernández et al., 2009). The ozone maximum sampled by the D-F20 is higher and at lower altitude probably because it has been sampled further south and further west. However, the top of the enhanced ozone layer is very similar to that observed from soundings.

2.3 Comparison with the MOZAIC climatology

An objective for this new data set is to be a reference for the ozone distribution throughout the troposphere and the lower stratosphere over West Africa. Therefore, it is necessary to assess how well this AMMA data set agrees with the MOZAIC climatology over Lagos presented by Sauvage et al. (2005). Lagos is situated 110 km east of Cotonou, also by the Gulf of Guinea coast (Fig. 1) and we expect similar seasonal characteristics at least above the boundary layer. Equipped MOZAIC aircraft started collecting data en-route to Lagos in 1998, but unfortunately stopped their regular operation there in March 2004 before the start of the AMMA soundings (December 2004). No direct comparison is therefore possible to evaluate any bias between the two measurement techniques.

Figure 3 presents the monthly mean vertical profiles of ozone over Lagos for the MOZAIC climatology and over Cotonou for the 26 month period (both averaged every 100 m). As expected, both data sets show similar seasonal variations. In particular, both are marked with ozone enhancements around 2–3 km in the Harmattan layer during

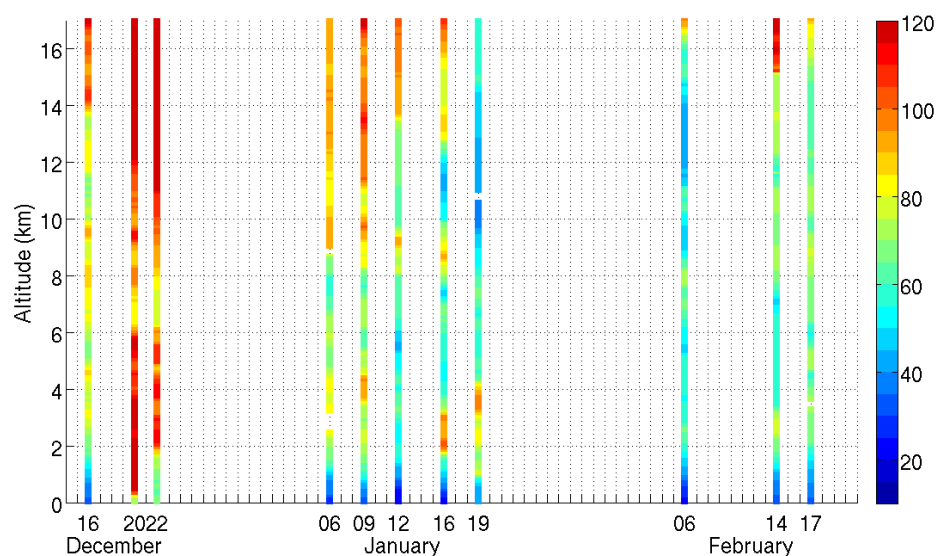


Fig. 5. Time series of the ozone profiles from the surface up to 17 km during December-January-February 2005/2006.

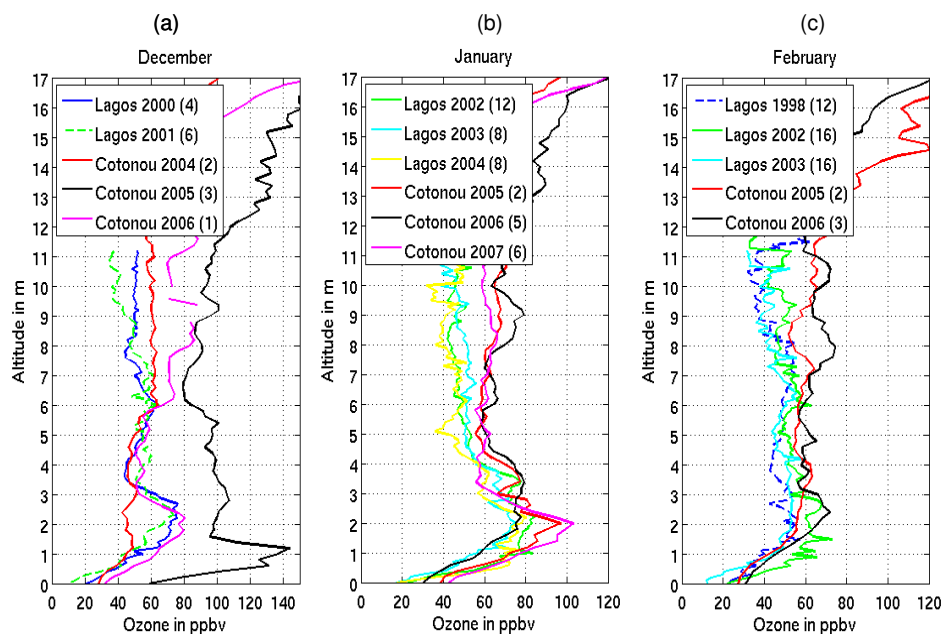


Fig. 6. Monthly mean ozone profiles over Lagos and Cotonou in December (a), January (b) and February (c). Colour Code for Cotonou RS: dry season 2004–2005 (red), 2005–2006 (black), 2006–2007 (pink).

the dry season (December-January-February) and around 3–4 km during the wet season (June-July-August) due to fires in the Sahelian region and in the northern part of the Southern Hemisphere, respectively. However, it seems that the soundings data show higher concentrations than the MOZAIC data in the middle and upper troposphere (e.g. see JJA, DJF, as

well as October). Indeed, Thouret et al. (1998) have shown that there can be up to 13% difference between the ozonesondes and MOZAIC data. However, this overestimation does not seem to be global or systematic. In April and May, soundings and aircraft data show only small differences. For instance, September and November 2006 exhibit profiles

close to the MOZAIC average whereas large differences relative to the MOZAIC climatology appear in the mid and upper troposphere in 2005. Conversely, the January profiles from soundings are similar to each other and high compared to MOZAIC. In December, all four profiles show very different ozone levels above 6 km.

To further quantify this variability, Fig. 4 gives the difference (%) between MOZAIC (taken as the reference) and the sonde data for the layer 2–8 km and for the 3 years of sampling. This is the layer where the comparison is probably the most relevant because the local surface effects (different urban pollution and time of sampling) do not have a significant influence and the locations of the different measurements are in the range of one to two hundred km. In general, the highest differences relatively to MOZAIC are observed in JJA, DJF and October. In JJA, the sounding profiles are similar while the MOZAIC distributions were more variable (Figs. 3 and 9 which is detailed in Sect. 3.2 and presents MOZAIC and AMMA monthly means for each sampled wet season). However, in December, the differences range from 7 to 60% as also seen in Fig. 6 (which is detailed in Sect. 3.1 and presents MOZAIC and AMMA monthly means for each sampled dry season). This difference is noticeable throughout the troposphere. For the annual average, the difference is 20% (sondes higher than MOZAIC) which is higher than the range of uncertainties of the measurements. As there is no overlap in the sampling periods, we cannot conclude on differences or bias between instruments. Given that the strongest differences are seen in DJF and JJA when ozone maximize in the lower troposphere, the interannual variabilities of the processes leading to ozone enhancements (emission and transport of biomass burning products) may explain most of these 20%.

3 Measurements during the Special Observation Periods

One of the objectives of the EOP measurements was to give a more general and regional context for the data from the SOPs. The following sub-sections focus on the dry and the wet seasons for which SOPs were carried out in 2006.

3.1 Climatological context for the 2005–2006 dry season DJF

The first SOP, SOP-0, took place in January 2006 (Haywood et al., 2008). It mainly focused on the measurement of aerosols originating from Saharan dust and biomass burning as detailed in Mallet et al. (2008) and Raut and Chazette (2008). The individual soundings measured during the dry season 2005–2006 are presented in Fig. 5 as a time series. The highest values recorded during this period were on 20 and 22 December 2005 notably in the lower troposphere but also for the entire tropospheric column. In addition to the

very high ozone concentrations measured above 2 km, extreme ozone values were recorded around 1 km on 20 December (Fig. 5) (Minga et al., 2009). Biomass burning signatures are clearly observed in each profile in January at 3–4 km in the Harmattan layer. High ozone concentrations were also measured near 8–10 km in January 2006. These ozone enhanced layers probably originate from biomass burning products lifted by convection as previously described in the frame of TRACE-A by Pickering et al. (1996). Within AMMA, Mari et al. (2008) described such processes during the wet season. Although these processes are similar, they are symmetrical in that they occur in opposing hemispheres and seasons. Pollutants emitted by fires in the southern (northern) hemisphere during the wet (dry) season are trapped over the continent and advected to the north (south) by the trade winds (Harmattan flow) where they reach convective regions located further north (south) of the fire regions and are injected in the upper troposphere. A further study should be dedicated to better analyse these signatures and draw symmetrical schemes of the processes involved during the dry and the wet seasons. In February, the profiles are more homogeneous vertically with lower values in the lower troposphere.

Figure 6 compares the monthly mean of ozone vertical profiles over Cotonou recorded during the months of December, January and February between 2004 and 2007, with the MOZAIC measurements taken over Lagos in 2002, 2003 and 2004. In January, average concentrations in the Harmattan layer (1–3 km) almost reach 80 ppbv. This is quite similar to that observed over Lagos in 2002, 2003 and 2004. However, MOZAIC aircraft measured more ozone in the lower part of the Harmattan layer in 2002 than the soundings in 2006. Concentrations over Lagos reach 84 ppb at 2.2 km and are greater than 70 ppb between 1 and 3.6 km altitude this month. On the other hand soundings in 2005 and 2007 show average concentrations as high as 100 ppb at 2 km altitude. Within the AMMA data set, overall 2006 shows the highest values above 4 km. This is consistent with December 2005 showing very high ozone concentrations from the ground to the lower stratosphere compared to 2004 and 2006 (Fig. 6a). Indeed, individual soundings from the beginning of January (6, 9, 12) show higher concentrations than those from the end of the month (16, 19) especially in the upper troposphere (Fig. 5). In general, this dry season DJF 2005–2006 presents higher ozone concentrations which is consistent with higher concentrations of black carbon from biomass burning in 2005 compared to 2006 (C. Liousse, personal communication).

3.2 Climatological context for the wet season JJA 2006

The third SOP, SOP-2, took place in July and August 2006 with various chemical objectives described by Janicot et al. (2008) and a large aircraft operation between Niamey, Niger and the Gulf of Guinea. The chemical characterization of the troposphere over West Africa during this period is widely described by Reeves et al. (2009). Other aircraft data regarding

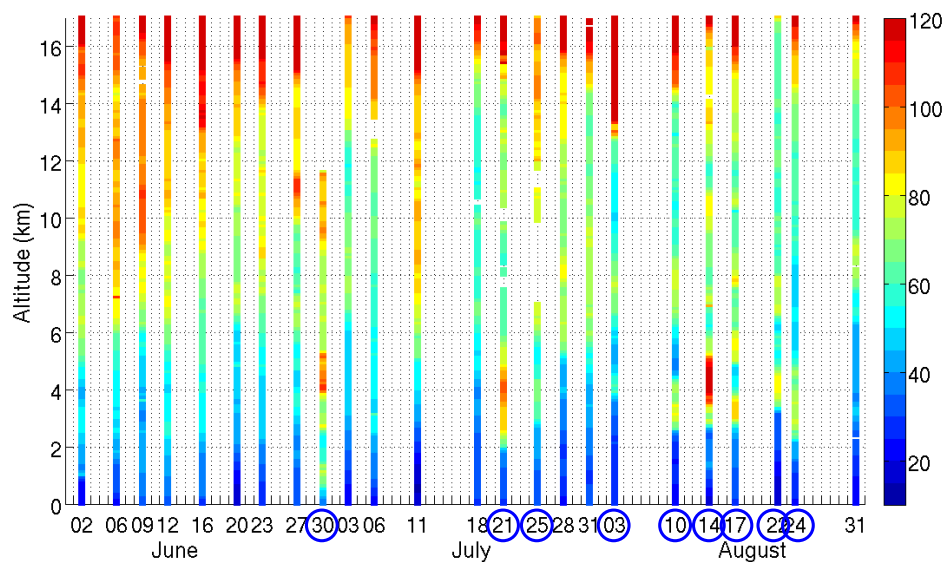


Fig. 7. Time series of the ozone profiles from the surface up to 17 km during June–July–August 2006. Dates with O₃ enhancement are circled.

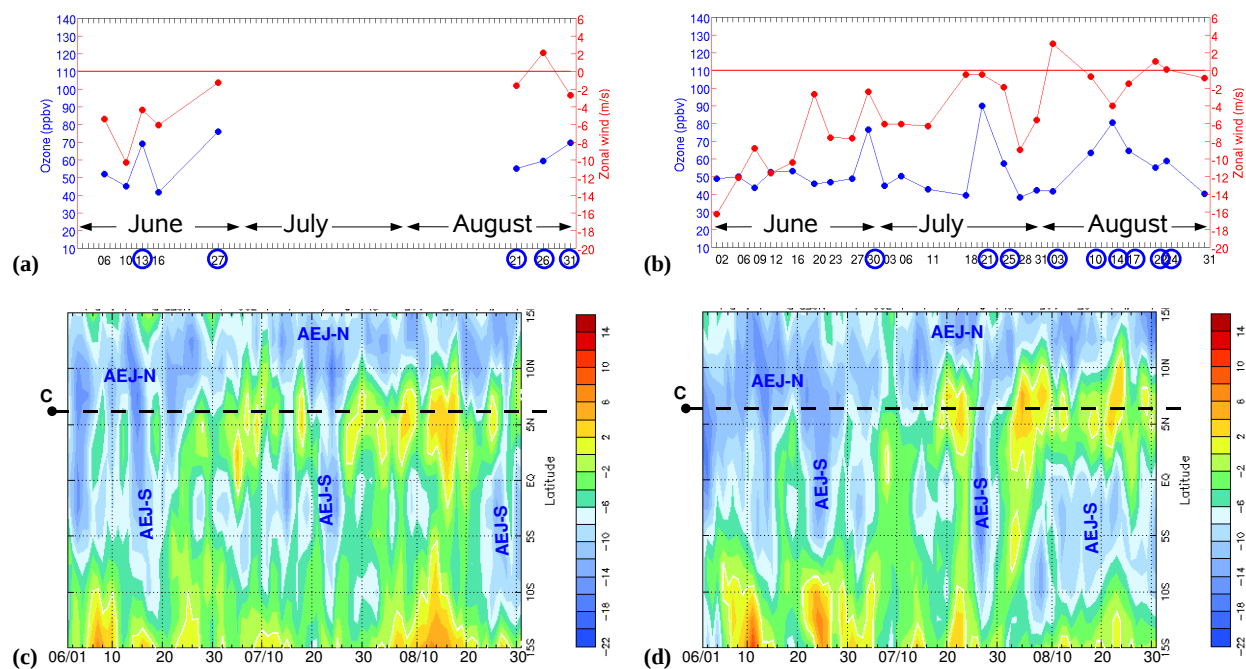


Fig. 8. Time series during the period June–July–August 2005 (a) and June–July–August 2006 (b) of the mean ozone concentration (blue) and zonal wind speed (red) as measured by radiosounding and averaged between 600 and 800 hPa. Date with O₃ enhancement are circled. Bottom panel: time–latitude diagram of the mean zonal wind speed in m s^{-1} between 0°E and 10°E from NCEP reanalysis at 700 hPa for June–July–August 2005 (c) and June–July–August 2006 (d). The dark line corresponds to the latitude of Cotonou.

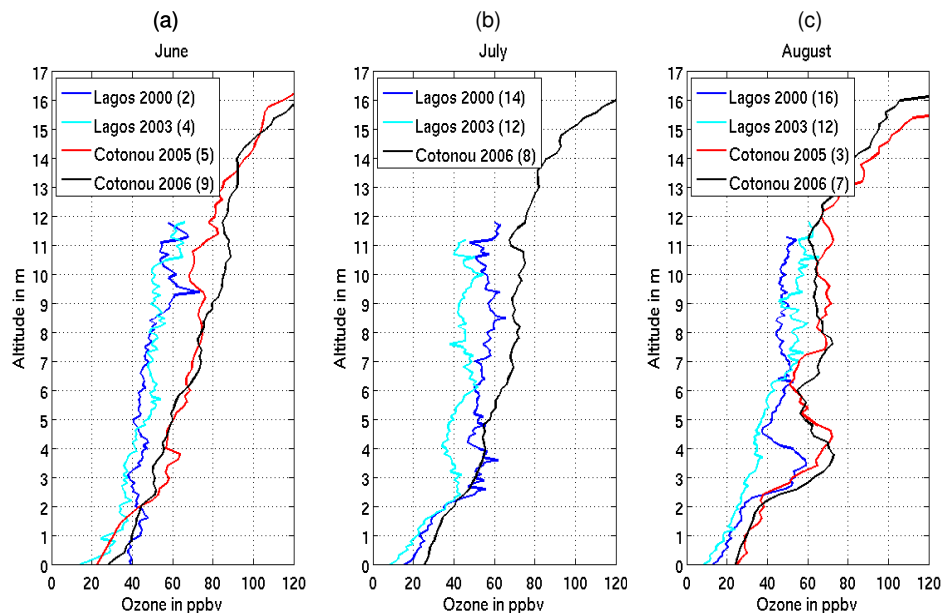


Fig. 9. Monthly mean ozone profiles over Lagos (2000: dark blue and 2003: light blue) and Cotonou (2005: black and 2006: red) in June (a), July (b) and August (c).

the influence of convection on the chemical composition are presented by Ancellet et al. (2009) and Andrés-Hernández et al. (2009). Figure 7 presents the 24 vertical profiles recorded in JJA 2006. In contrast to the dry season DJF, the vertical gradient of ozone is more pronounced. This period is characterized by ozone enhanced layers between 3 and 5 km attributed to southern biomass burning products (see Sect. 2.2) and profiles with such ozone layers correspond to the dates circled. These southern intrusions were rare in June (only the 30th) and July (2 on 8) whilst they were nearly a daily occurrence during August 2006. Ozone concentrations in the upper troposphere are higher in June and in the beginning of July compared to August. We have characterized the SOP-2 by the “extreme event” (Sect. 2.2, Fig. 2) when up to 120 ppb were measured at 4 km on 14 August. Figure 8 has been designed to highlight the intra seasonal variability and the relationship between the ozone concentrations and the meteorological conditions in the layer 600–800 hPa. For each sounding in JJA 2005 and 2006, the ozone concentrations and the zonal wind speed have been averaged between 600 and 800 hPa (Fig. 8a and b). The ozone background value at this pressure is around 40–50 ppbv. Days without intrusions generally show strong easterly zonal wind ($< -5 \text{ m s}^{-1}$) attributed to the northern African Easterly Jet (AEJ-N) while days with intrusions are characterized by weak zonal wind speed, the AEJ-N being further north. Figure 8c and 8d give the temporal variation of the zonal wind at the longitude of Cotonou during JJA 2005 and 2006 respectively from NCEP reanalysis. A good agreement is found be-

tween in-situ observations and NCEP reanalysis zonal wind speed, especially regarding temporal variations during the JJA period. When Cotonou is under the influence of the AEJ-N, the jet prevents biomass burning intrusions going further north (“blocking effect”). Mari et al. (2008) have already suggested that the intra seasonal variability of the biomass burning intrusions is related to the activity of the AEJ-S (located at $\sim 5^\circ \text{ S}$, latitude of the fires regions). Indeed, most of days with intrusions have been preceded by days characterized by strong easterly winds at $2.5\text{--}5^\circ \text{ S}$ (AEJ-S). This jet allows an efficient transport of pollutants over the ocean and the Gulf of Guinea. The same analysis has been done for JJA 2005 with 5 out of 8 profiles showing biomass burning signatures (Fig. 8b). The zonal wind is much more variable during the 2005 wet season and the AEJ-S is not well pronounced for long periods (as in August 2006 for instance). As for 2006, days with intrusions show weak zonal wind. However, it is difficult to see if all these days were preceded by a strong transport by the AEJ-S over the ocean. Nevertheless, these two figures highlight the strong intra-seasonal and interannual variability regarding wind patterns and ozone concentrations in this region. They suggest that intrusions are favoured by an AEJ-N located north of Cotonou and possibly by an active AEJ-S over the fires region in the southern hemisphere. However, other processes are still to be investigated to completely explain these southern intrusions. At the monthly mean scale, different dynamical situations in August 2005 and 2006 can lead to similar ozone vertical profiles as discussed below.

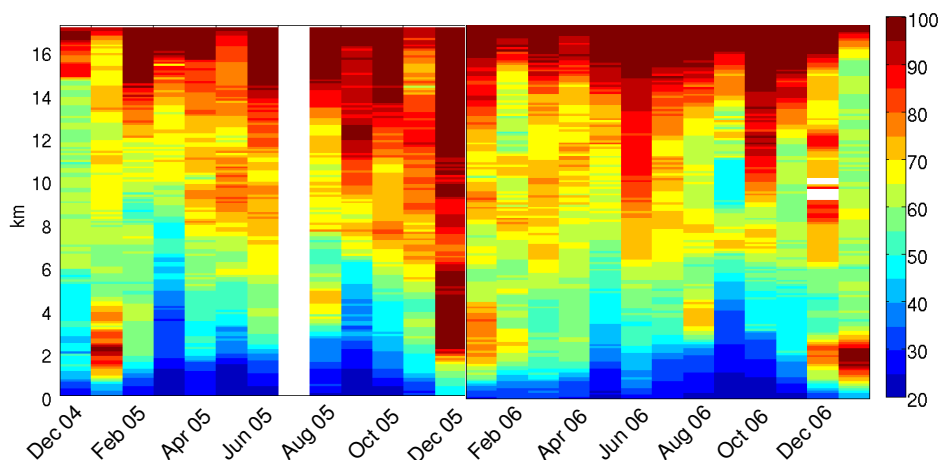


Fig. 10. 26 month timeseries of ozone (ppb) monthly means over Cotonou between 0 and 17 km, averaged every 100 m.

Figure 9 presents an overview of the interannual variability of the JJA profiles as seen in the AMMA program and in the MOZAIC measurements over Lagos. In August, the two mean profiles from soundings are similar while the MOZAIC profiles in 2000 and 2003 show the two distinct behaviours (with and without the southern intrusions, respectively). Cotonou data exhibit thicker ozone layers with higher concentrations compared to the aircraft data over Lagos. The years 2005 and 2006 seem to have had more favourable conditions for these southern intrusions. Within the MOZAIC data set, 28% of the profiles in JJA 2003 presented such layers while the soundings time series (2005 and 2006) exhibited this phenomenon for 41% of the samples. The monthly mean for 2006 in July is closer to the one observed over Lagos in 2000, at least up to 5 km altitude. The mean vertical profiles in June do not present a well marked layer in general. Little signature of the southern intrusion is seen in 2005 and to a less extent in 2006 (only one profile presents such layers out of the 9 recorded).

Similar to the dry season, the AMMA SOP-2 took place in a rather “high ozone” environment with frequent enhanced layers originating from the southern hemisphere. The SOP-2 has also been characterized by the “extreme event” on 14 August 2006 when up to 120 ppbv were measured in the lower troposphere, a value similar to the highest measured during the dry season.

4 Upper troposphere/lower stratosphere

MOZAIC vertical profiles are limited to 12 km, the aircraft cruise altitude, which is well below the tropical tropopause. The soundings have the capability of sampling ozone throughout the troposphere and the lower stratosphere (balloons have reached altitudes of 26 km). Consequently they have provided the first data regarding the ozone distri-

bution in the UTLS over West Africa. The aim of this section is to present the seasonal cycles of ozone and temperature in the UTLS.

Figure 10 shows the monthly mean time series of ozone concentrations averaged every 100 m from the ground to 17 km altitude between December 2004 and January 2007. The UT over Cotonou presents ozone concentrations higher than expected from the interpolation presented in Thompson et al. (2003b) and from the study by Sauvage et al. (2006) when they assumed the values of 70 ppb recorded at 12 km to be valid up to the tropopause. This AMMA data set shows that ozone concentrations between 12 and 17 km are closer to 90–110 ppbv on average, and up to 150 ppbv in August and September.

For further details of this UTLS region and for clarity of colour scale, Fig. 11a and b give the monthly mean ozone and temperature distributions between 12 and 22 km averaged every 100 m. The white line on the figures gives an indication of the tropopause altitude. This has been defined as the lowest altitude where the temperature vertical gradient reaches the value of -2 K/km. As expected, the tropopause altitude is around 17 km (16.9 ± 0.4 as standard deviation). However, from June to October the tropopause is a little bit lower and warmer than in the period from December to May. The difference is up to 10 K, in agreement with Reed and Vicek (1969) and Reid and Gage (1981) and visible in both 2005 and 2006. The ozone seasonal cycle seems to be in phase with the well-known annual cycle of temperature. For better clarity we have averaged over the two years of sampling and we present the mean seasonal cycle of ozone concentrations and temperature at 12–14, 14–16, 16–17 and 17–18 km altitude in Fig. 12. The lowest layer shows no significant seasonal variation (70–80 ppb throughout the year) while a broad summer maximum of ozone is observed in the three upper layers. Nevertheless, the amplitude below 16 km

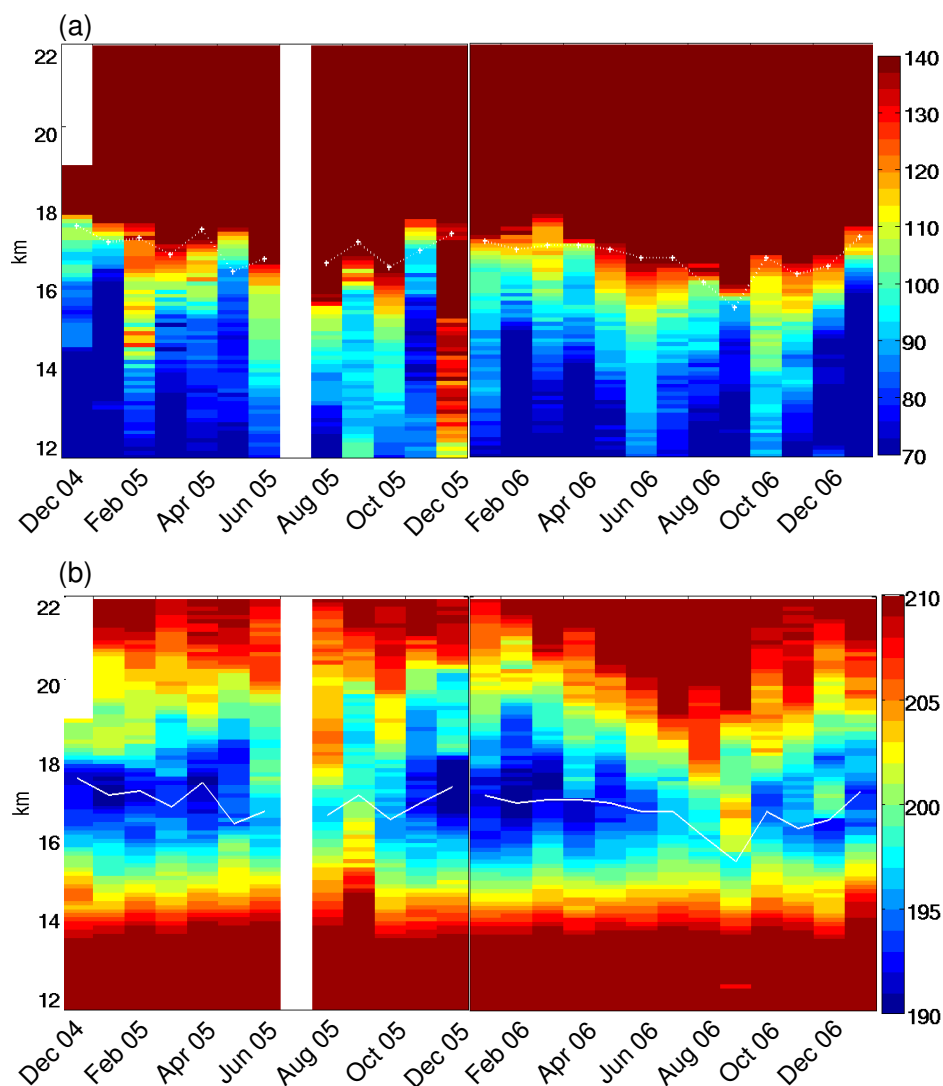


Fig. 11. 26 month timeseries of **(a)** ozone (ppb) and **(b)** temperature (K) monthly means over Cotonou between 12 and 22 km, averaged every 100 m.

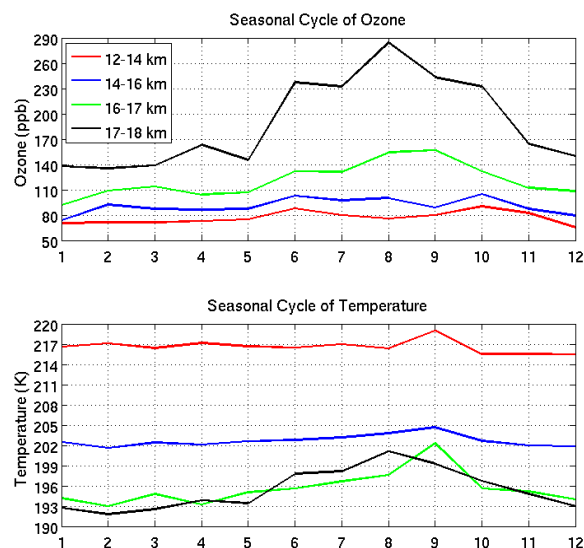
is very weak (less than 20 ppb or 20%) while it increases to 50 ppb at 16–17 km and up to around 150 ppb or 100% in the layer just above the tropopause, at 17–18 km. Concentrations between 17 and 18 km above Cotonou are in the range of 140–290 ppb, in agreement with that shown in Randel et al. (2007) based on a study of the SHADOZ profiles not including Cotonou. They linked this large annual cycle in ozone above the tropical tropopause to the variability of the Brewer-Dobson circulation. The amplitude of the temperature seasonal cycle is also higher above 17 km (up to 10 K) compared to the tropospheric layers (less than 3 K) and in phase with the ozone cycle, as expected. Ozone concentrations at 16–17 km are attributed to the upper troposphere and its seasonal cycle is very similar to the one just above the

tropopause (17–18 km), but with a lower amplitude though. A similar pattern is observed for the temperature cycle. This may reflect a non-negligible influence of the stratosphere on the ozone distribution in the UT over Cotonou during the broad summer period (June to October).

This ozone data set is of particular interest for further investigation of the different origins of air masses recorded in the TTL (Tropical Tropopause Layer, between 150 hPa or 14.5 km and 70 hPa or 17 km as defined by Fueglistaler et al. (2009) and references therein) over this location throughout the year. Indeed, Barret et al. (2008) have shown the influence of the Indian Monsoon and the Tropical Easterly Jet on the composition of the TTL over Northern Africa. Moreover, Law et al. (2009) systematically analyzed the high altitude

Table 2. Monthly mean tropospheric ozone columns (from the ground to the tropopause as calculated in Sect. 4) in Dobson Unit (DU) based on ozone soundings over Cotonou.

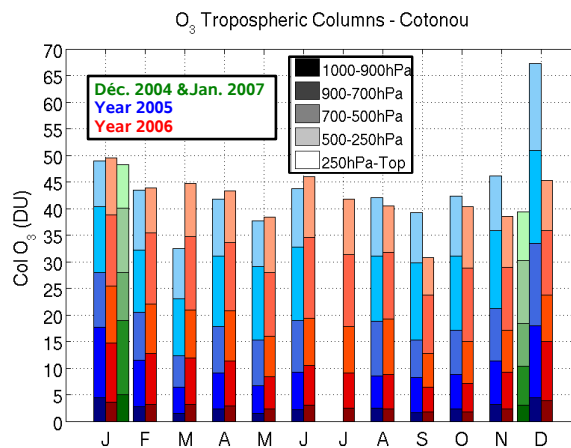
	January	February	March	April	May	June	July	August	September	October	November	December
2004												39.4
2005	49.0	43.4	32.5	41.8	37.7	43.8	–	42.0	39.2	42.3	46.1	67.2
2006	49.5	43.9	44.7	43.3	38.4	45.9	41.8	40.5	30.8	40.3	38.5	45.3
2007	48.3											

**Fig. 12.** Seasonal cycle of ozone (ppb) and temperature (K) averaged over the two years of the RS data set for four different layers, 12–14 km in red, 14–16 km in blue, 16–17 km in green and 17–18 km in black.

aircraft data recorded during the SOPs in JJA 2006. They show that the region is mainly under the influence of African convection around 200 hPa (12.5 km), and of the Indian Monsoon around 150 hPa (14.5 km) while air masses sampled around 100 hPa (17 km) are related to stratospheric origins.

5 Tropospheric columns of ozone

This present data set is actually the first one that allows a thorough quantification of tropospheric columns of ozone (TCO) over West Africa. The objectives of this section are to present the seasonal variations of these TCO and to compare them with satellite retrievals. Comparisons are based on monthly means to evaluate the seasonal and interannual variations of the columns. The goal is not a thorough comparison to the satellite data on a daily basis. Given that the satellite data are the only available records representative of monthly mean columns over this region, we aim to check whether our data set matches them despite its low sampling frequency.

**Fig. 13.** Monthly mean tropospheric columns of ozone in Dobson Unit (DU) over Cotonou between December 2004 and January 2007. Columns are divided into 5 layers from 1000 hPa to the tropopause (called Top and calculated as defined in Sect. 4). Each year corresponds to one color: blue for 2005, red for 2006 and green for December 2004 and January 2007.

Meanwhile, we specifically discuss the sensitivity of remote instruments in the lower troposphere.

5.1 Seasonal variations

Figure 13 and Table 2 present the annual variations of monthly mean TCO derived from the soundings and calculated in Dobson Unit (DU, $1 \text{ DU} = 2.69 \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-2}$). The TCO range from 32.5 to 67.2 DU, with high annual and interannual variabilities (up to 20 DU). March, September and December show the strongest interannual variability. To better assess which atmospheric layer contributes to these variabilities, the TCO were divided into 5 layers, related to air masses origin. The first layer from 1000 to 900 hPa is under monsoon flux influence, the air masses coming from S-SW. The second layer (900–700 hPa) roughly corresponds to the Harmattan layer during boreal winter (DJF) and to trade winds during boreal summer (JJA). The third one from 700 to 500 hPa generally relates to the African Easterly Jet altitude, with large scale transport influence. The fourth and

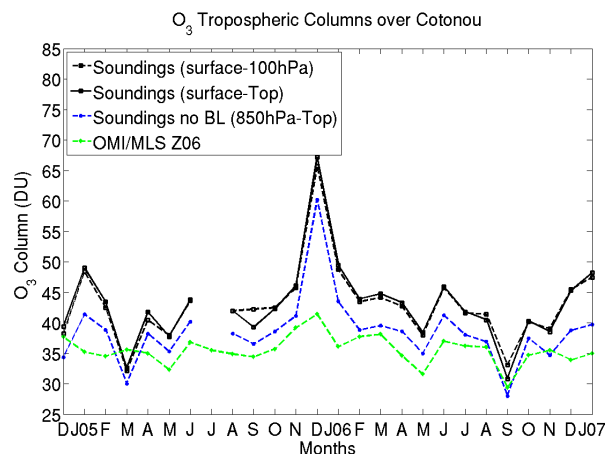


Fig. 14. Time evolution between December 2004 and January 2007 of the monthly mean tropospheric columns of ozone in DU from OMI/MLS Ziemke et al. (2006) (green dashed line) and derived from the ozone soundings from the surface to 100 hPa (dark dashed line), the surface to the tropopause (called Top and calculated as defined in Sect. 4) (dark solid line), and 850 hPa to the tropopause (blue dashed line).

fifth ones represent for mid-upper and upper tropospheric layers which can be both effected by large scale transport and deep convection. The fifth one is also influenced by the lower stratosphere as seen in Sect. 4. The tropospheric ozone columns show little difference between 2005 and 2006 (2–3 DU) except for the beginning of the dry season (November and December) and the months of March and September (Fig. 13).

The seasonal variations appear to be largely driven by the first three layers partly due to surface emission changes between dry and wet seasons. A maximum of partial TCO is clearly seen during the dry season (DJF) when emissions from biomass burning maximize with around 15 DU from the surface up to 700 hPa whilst rarely exceeding 10 DU the rest of the year. The mean ozone column amount averaged over the DJF season show 48 DU over Cotonou which is higher than that found over Lagos (41 DU) by Sauvage et al. (2006) using MOZAIC data. The difference in total ozone amount can be partly attributed to the climatological values of 70 ppbv between 186 and 100 hPa used by Sauvage et al. (2006) to augment MOZAIC vertical profiles. Figures 11a and 12 have shown that ozone values over Cotonou can reach up to 130 ppbv near the tropopause, higher than the assumed value used in their study. Nevertheless interannual and geographical variabilities might be part of the difference too. The ozone column below 700 hPa contributes to 14.9 DU of the TOC in DJF which is in fairly good agreement with the Sauvage et al. (2006) results over Lagos (17.3 DU).

In the following, some observed interannual variabilities are highlighted. However our goal is more to give a first as-

essment of this tropospheric ozone variability and its probable causes rather than a detailed explanation of them that would require further studies. A 12 DU difference, essentially confined to the lower layers (below 500 hPa), is calculated between March 2005 and March 2006 showing a lower (higher) amount of ozone in 2005 (2006). Such a difference is less pronounced in February and April. However OMI/MLS does not capture this difference (Fig. 14 and next subsection), suggesting that unfortunately sparse sampling (3 soundings each month) might be responsible of this difference. A 8.4 DU difference is calculated between September 2005 and September 2006 showing a lower amount of UT ozone in 2006 in agreement with the mean ozone profiles in Fig. 3. Only three ozone soundings were performed for each September month; however this difference is supported by OMI/MLS TCO retrievals (Fig. 14 and next subsection). NCEP Reanalysis show lower Outgoing Long wave Radiation (OLR) above Western and Equatorial Africa in September 2006 compared to September 2005 (not shown). Thus more convective events in 2006 decreasing UT ozone by uplifting poor ozone air masses from the boundary layer are likely to be responsible for part of the variability between the sampled profiles. More specific studies should be made to investigate these hypotheses. Lower ozone columns are found during the dry season 2006 compared to 2005 with -7.6 DU (20%) and -21.9 DU (48%) in November and December, respectively. The monthly mean profiles for December (Figs. 3 and 6) show that the differences are essentially in the lower troposphere under the AEJ influence (above the Harmattan layer and below 5 km or 500 hPa) and in the upper troposphere (above 10 km). Those two parts contribute equally to the interannual difference. 61% and 48% of this difference is confined in the lower troposphere below 500 hPa in November and December respectively. The variability in the lower part of the troposphere is probably due to enhanced biomass burning emissions in 2005 in Africa (as discussed previously in Sect. 3.1.2). Logan et al. (2008) also found lower ozone in the middle troposphere over Equatorial Africa in December 2006 compared to 2005 using data from the Tropospheric Emission Spectrometer (TES) and suggested that these changes could be related to the late 2005 drought in eastern Africa leading to enhanced biomass burning as well as lower NO_x production from lightning in 2006 compared to 2005 leading to lower ozone production in the UT in 2006. The 2005–2006 difference in the upper part of the troposphere might be due to enhanced convection in December 2005 leading to more NO_x in the UT and more biomass burning pollutants up-lifted, which favour enhanced ozone production.

A secondary maximum is seen in JJA related to biomass burning plume intrusions from the Southern Hemisphere as discussed in Sect. 3.2. Here we attempt to assess the contribution of the Southern Hemisphere influence on the tropospheric ozone total amount by selecting and comparing two groups of ozone profiles (with and without ozone

Table 3. Mean tropospheric ozone columns in DU over Cotonou during July and August for profiles with and without an ozone enhancement around 700–500 hPa. Standard deviation for each group appears in brackets.

	1000–900 hPa	900–700 hPa	700–500 hPa	500–250 hPa	250 hPa–Top	1000 hPa–Top
With O ₃ layer	2.45(±0.42)	6.95(±1.3)	11.20(±2.10)	11.41(±3.00)	9.50(±2.20)	41.40(±3.97)
W/o O ₃ layer	2.40(±0.56)	5.42(±0.76)	7.74(±0.59)	13.07(±1.66)	9.52(±1.49)	37.94(±3.30)
Diff (W-W/o)	0.05	1.53	3.46	−1.66	0.02	3.46

enhancement). For this comparison we use only July and August profiles to avoid the variations of upper tropospheric ozone levels which are clearly higher in June compared to July and August. During July and August 2005 and 2006, 18 ozone soundings were performed and 10 of them present an ozone layer located between 750 hPa and 500 hPa. When processing these two groups of profiles separately, we found a 3.5 DU difference in the total tropospheric ozone amount (41.4 DU and 37.9 DU for profiles with and without the ozone layer, respectively, see Table 3). Ozone enhancements from southern biomass burning pollution are located between 750 hPa and 500 hPa, consequently the biomass burning influence is seen mostly in the third level (700–500 hPa) and little in the second level (900–700 hPa). Therefore, a difference of 5 DU between 900 and 500 hPa is computed. However this positive difference is balanced by a 1.7 DU negative difference between 500 and 100 hPa. These results are consistent with those found by Mari et al. (2008) and support the hypotheses of a mid-troposphere enrichment of CO and ozone from biomass burning during the active phase of the southern AEJ (AEJ-S) whilst during its break phase, pollutants are first confined to the continent where they can reach a convective region further north and then be up-lifted to the upper troposphere. The up-lifting of biomass burning pollutants from the southern hemisphere contribute to the 1.66 DU. However, the electrical activity associated with the convective systems produces nitrogen oxides which may also enhance ozone levels in the UT (e.g. Smyth et al., 1996; Pickering et al., 1996; Moxim and Levy, 2000; Martin et al., 2000; DeCaria et al., 2005; Sauvage et al., 2007d; Sauniois et al., 2008a). Overall the biomass burning pollution from the Southern Hemisphere influences West Africa, at least the region of the Guinean coast close to Cotonou, either in the mid- or in the upper-troposphere depending on meteorological conditions and leads to up to 5 DU (12%) ozone enhancement in July and August.

5.2 Comparison between ozone soundings and OMI/MLS tropospheric residuals

Since the launch of Aura on 15 July 2004, tropospheric ozone columns or residuals can be derived by subtracting the stratospheric column estimated by Aura MLS (Microwave Limb Sounder) from the total ozone column measured by Aura OMI (Ozone Monitoring Instrument). OMI/MLS tro-

pospheric ozone residuals (TOR) have been compared with ozonesondes by Ziemke et al. (2006) (denoted as Z06 in the following) in the tropics and outside the tropics using a pressure-averaged ozone volume mixing ratio (VMR). The tropopause pressure used by Z06 was determined from NCEP reanalysis using the 2 K/km thermal vertical gradient criterion and corresponds to an average of 100 hPa (~17 km) in the tropics with a range from 95 to 110 hPa over the two year period. Z06 did not find a substantial offset relative to ozonesondes using a pressure-averaged ozone mixing ratio (VMR). However their highest differences corresponded to tropical SHADOZ stations, Natal and Ascension with 5.9 and 3.1 ppbv. They found an average offset of 2 DU between OMI/MLS and several WOUDC/SHADOZ stations and pointed out that considering VMR reduces the scatter. Schoeberl et al. (2007) (denoted as S07 in the following) estimate the 200-hPa-to-surface ozone column using a trajectory model to increase the horizontal resolution of the stratospheric columns derived from MLS. Their product, TTOR 200TSC, shows an improvement over Z06, especially in the mid-latitudes. They bilinearly interpolate their TTOR 200TSC product to compare with ozonesonde points. They found a 2.4 DU offset in the tropics, with TTOR 200TSC being lower and a 5 DU standard deviation probably representing the total uncertainty of the measurements.

In Fig. 14, we compare the monthly means of OMI/MLS TOR derived by Z06 and publicly available from the NASA Goddard web page (http://hyperion.gsfc.nasa.gov/Data_services/cloud_slice) with the monthly means of ozonesonde columns (calculated from the ground to the altitude of the tropopause as defined in Sect. 4). The comparison shows a good agreement between ozonesondes and OMI/MLS tropospheric columns. In particular they both agree for smaller values in May 2005 and 2006 and September 2006. Although similar, amplitudes of the seasonal cycle and interannual variability seem weaker in OMI/MLS data set. During the 26 month period, the highest tropospheric ozone amount over Cotonou was measured in December 2005 by the ozone soundings. This extreme value is also reported by OMI/MLS, but to a lesser extent though. The OMI/MLS tropospheric column reaches up to 41.4 DU in December 2005 whilst its mean value is 35.5 DU through the 26 months (i.e. 17% higher). Generally, OMI/MLS tropospheric residuals from Z06 exhibit a significant negative offset relative to ozonesondes: 11.8 DU and 6.7 DU in DJF

Table 4. Mean tropospheric ozone columns in DU over Cotonou during DJF and JJA for OMI/MLS and ozonesonde columns and their absolute and relative differences. RS1 correspond to the columns from the surface up to the tropopause level and RS2 correspond to the columns from 850 hPa up to the tropopause.

		Mean DJF		Mean JJA	
OMI/MLS (DU)		36.4		36.1	
RS1 (surf-Top) (DU)		48.2		42.8	
RS2 (850 hPa-Top) (DU)		41.9		38.9	
RS1-sat (DU)	RS1-sat (%)	11.8	24.5%	6.7	15.7%
RS2-sat (DU)	RS2-sat (%)	5.5	13.1%	2.8	7.2%

and JJA, respectively (Table 4). Those results are greater than those found by Z06 or S07. The different sampling frequency of ozonesondes (3 to 9 days a month) and of satellite data (almost everyday) used to compute monthly means as well as the missing ozone variation within the pixel size of OMI/MLS data ($1^\circ \times 1.25^\circ$) are two basic sources of discrepancy for such a comparison. This could be the main reason for large differences observed in December 2005 when 2 out of our 3 profiles were characteristics of an extreme small scale event. Also MLS stratospheric columns are biased such that they are slightly high by a few DU and assuming no bias for the OMI column, the TTOR would also be low by a few DU (S07). Z06 explicitly added ozone based on a recent evaluation of OMI and MLS offset differences (S07). However the MLS high bias does not explain our 7–12 DU differences.

Compared to Cotonou, most of the SHADOZ stations are subject to low amounts of pollution and pretty clean near the surface. Considering that OMI is not very sensitive near the surface due to strong Rayleigh scattering (S07), we have computed ozonesonde TCO minus the lowest layers below 850 hPa. These reduced columns compare better with the OMI/MLS tropospheric residuals (Fig. 14) and diminish the offsets to 5.5 DU and 2.8 DU for DJF and JJA, respectively (Table 3). These results are consistent with the low sensitivity of OMI in the boundary layer. Also using a model comparison Z06 noticed that a band of +10 DU difference centered over Northern Africa is persistent and coincides with mineral dust plumes from desert. This discrepancy was not explained but they suggested that desert dust affects either OMI measurements or the model. This assumption is in agreement with our higher difference in DJF compared to JJA; in DJF the Harmattan flux transporting mineral dust from the Sahara as well as biomass burning pollution reaches the Guinean coast, and so Cotonou. A sensitivity test to the tropopause pressure of the column show that the ozone amount is not significantly affected by the tropopause pressure chosen (Fig. 14).

6 Conclusions

In this paper, we have presented the first ozone data set obtained through balloon-sondes launches in West Africa. During the AMMA campaign, a total of 98 vertical profiles over Cotonou, Benin, were measured over a 26 month period. These regular measurements document the seasonal and interannual variability of ozone in both the troposphere and the lower stratosphere over West Africa for the first time. This data set complements the MOZAIC observations made from Lagos between 0 and 12 km. Moreover it provides a first assessment of the ozone distribution in the UTLS and gives the first tropospheric columns of ozone based on in-situ data over West Africa.

The comparison with aircraft data has shown that the ozone concentrations from the soundings are in reasonable agreement with the ones recorded by UV analyzers. As expected, Cotonou ozone soundings show the same seasonal characteristics as those derived from the MOZAIC measurements over Lagos in the lower and mid-troposphere. Both data sets highlight the unique way in which West Africa is impacted by two biomass burning seasons from two different hemispheres. This leads to ozone enhanced layers in the lower troposphere in DJF (due to burning in the Sahelian band) and in JJA (due to burning in southern Africa) as previously described by Sauvage et al. (2005, 2007a) and Mari et al. (2008). Even though a 20% average difference has been calculated between the MOZAIC data and ozone soundings measurements between 2 and 8 km, no systematic difference has been found between the two data sets. On the contrary, high variabilities appear in each data set (examples of July and August for MOZAIC, March, September and December for the soundings). Thus, the rather high interannual variability of the ozone profiles throughout the troposphere is found to be a major characteristic of this region and has been highlighted in most of the sections. The example of the dry season 2005–2006 shows that the influences of biomass burning emission and dynamics changes on the ozone amount are large. This study has also shown that the enhancement of ozone originating from the biomass burning products in the Southern Hemisphere was more frequent during the wet seasons of 2005 and 2006 than previously established based on the MOZAIC data set with 41% of the profiles showing ozone enhancement compared to 28%. This major feature should be considered when analyzing this period. The high interannual variability of ozone in this region seems to be related to the multiplicity of the trace gas sources with their own variabilities (biomass burning, lightning, megacity of Lagos) and also to the particular atmospheric circulation. This latter factor combines the characteristics of a transition zone between the monsoon and Harmattan flows and a region under monsoon and convective influences; the three of them have significant temporal variations. Indeed, such variabilities might be typical of Equatorial Africa. Since December 2005, a MOZAIC aircraft has been operated by

Air Namibia and sampled the upper troposphere between Windhoek, Namibia and Europe. The mean ozone values in the UT around 6° N–7° N along the flight tracks also show high interannual variability with differences of up to 20–30% from one year to the next especially in February, May, June, October and December (J.-P. Cammas, personal communication). As the flights go east of Cotonou and Lagos (~10–15° E), a quantitative comparison would not have been relevant here. However, the Air Namibia data set confirms the high interannual variabilities of ozone concentrations in the African upper troposphere.

The West African UTLS shows the same patterns regarding the ozone and temperature annual cycle, as those found over other tropical stations. However the ozone concentrations registered in the UTLS above Cotonou are higher than expected from previous tropical studies. Ozone concentrations range around 90–110 ppbv on average between 12 and 17 km, and reach up to 150 ppb in August and September. A first quantification of tropospheric ozone columns based on in-situ data has been derived over Cotonou. They maximize in DJF with 45 DU on average. Such a value is higher than the one calculated by Sauvage et al. (2006) from the MOZAIC profiles over Lagos (41 DU). This difference is mainly attributed to their underestimate of the ozone distribution in the upper troposphere. These tropospheric columns derived from the ozonesoundings have been compared to satellite data and a qualitative good agreement has been found with the OMI/MLS tropospheric column. Quantitatively, the difference is around 7–12 DU and can be reduced to 3–6 DU if we omit the lowest layers of the troposphere (below 850 hPa) in the calculation from the soundings, suggesting that much of the negative bias may be attributed to the lack of sensitivity of OMI to the boundary layer.

The AMMA program has allowed the acquisition of the data set presented here that has already been used for various studies such as satellite validations (Schoeberl et al., 2007; Jiang et al., 2007), data analysis (Reeves et al., 2009) and models studies (Mari et al., 2008; Williams et al., 2009b,a). We believe its use will last long after the AMMA programme. Quantifying the tropospheric ozone budget over West Africa will require further analysis. For example it is still a challenge for Chemical Transport Models to be able to reproduce these seasonal characteristics (Saunois et al., 2008b; Williams et al., 2009b,a).

Acknowledgements. Based on a French initiative, AMMA was built by an international scientific group and is currently funded by a large number of agencies, especially from France, the United Kingdom, the United States, and Africa. It has been the beneficiary of a major financial contribution from the European Community's Sixth Framework Research Programme. Detailed information on scientific coordination and funding is available on the AMMA International Web site at www.amma-international.org. Besides, authors warmly thank all the people from IRD based in Cotonou for their help before, during and after this sounding operation, as

well as Mr Francis Didé, from SMN/ASECNA. Finally, collaborations with Mrs Aristide Akpo, Etienne Houngrinou and Basile Kounouhewa from the University of Abomey-Calavi have been really appreciated.

Edited by: J. Williams

References

- Aghedo, A. M., Schultz, M. G., and Rast, S.: The influence of African air pollution on regional and global tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1193–1212, 2007, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/1193/2007/>.
- Ancellet, G., Leclair de Bellevue, J., Mari, C., Nedelec, P., Kukui, A., Borbon, A., and Perros, P.: Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 383–411, 2009, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/383/2009/>.
- Andreae, M. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cy.*, 15, 955–966, 2001.
- Andr s-Hernández, M. D., Kartal, D., Reichert, L., Burrows, J. P., Meyer Arnek, J., Lichtenstern, M., Stock, P., and Schlager, H.: Peroxy radical observations over West Africa during the AMMA 2006 campaign: Photochemical activity in episodes of formation of convective systems on the basis of radical measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3681–3695, 2009, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/3681/2009/>.
- Barnes, R. A., Bandy, A. R., and Torres, A. L.: Electrochemical concentration cell ozone sonde accuracy and precision, *J. Geophys. Res.*, 90, 7881–7887, 1985.
- Barret, B., Ricaud, P., Mari, C., Atti , J.-L., Bousserrez, N., Josse, B., Le Flochmo n, E., Livesey, N. J., Massart, S., Peuch, V.-H., Piacentini, A., Sauvage, B., Thouret, V., and Cammas, J.-P.: Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season: a study based upon the assimilation of spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3231–3246, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/3231/2008/>.
- Beekmann, M., Ancellet, G., M gie, G., Smit, H. G. J., and Kley, D.: Intercomparison campaign of vertical ozone profiles including electrochemical sondes of ECC and Brewer-Mast Type-A ground-based UV-differential absorption lidar, *J. Atmos. Chem.*, 19, 259–288, 1994.
- Cros, B., Fontan, J., Minga, A., Helas, G., Nganga, D., Delmas, R., Chapuis, A., Benech, B., Druilhet, A., and Andrea, M.: Vertical profiles of ozone between 0 and 400 m in and above an African Equatorial forest, *J. Geophys. Res.*, 97, 12 877–12 877, 1992.
- Cros, B., Delon, C., Affre, C., Marion, T., Druilhet, A., Perros, P., and Lopez, A.: Sources and sinks of ozone in savanna forest areas during EXPRESSO: Airborne turbulent flux measurements, *J. Geophys. Res.*, 105, 29 347–29 358, 2000.
- DeBacker, H., Demuer, D., and De Saelaer, D.: Comparison of ozone profiles obtained with Brewer-Mast and Z-ECC sensors during simultaneous ascents, *J. Geophys. Res.*, 103, 19 641–19 648, 1998.
- DeCaria, A., Pickering, K., Stenchikov, G., and Ott, L.: Lightning-generated NO_x and its impact on tropospheric ozone production:

- A three dimensional modeling study of a Stratosphere-Troposphere Experiment: Radiation, Aerosols and Ozone (STERAO-A) thunderstorm, *J. Geophys. Res.*, 110, D14303, doi:10.1029/2004JD005556, 2005.
- Delmas, R. A., Druilhet, A., Cros, B., et al.: Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO): An overview, *J. Geophys. Res.*, 104, 30 609–30 624, 1999.
- Deshler, T., Mercer, J., Smit, H. G. J., et al.: Atmospheric comparison of electrochemical cell ozonesondes from different manufacturers, and with different cathode solution strengths: The Balloon Experiment on Standards for Ozonesondes, *J. Geophys. Res.*, 113, D04307, doi:10.1029/2007JD008975, 2008.
- Edwards, D. P., Lamarque, J.-F., Attie, J.-L., Emmons, L. K., Richter, A., Cammas, J.-P., Lyjak, L. V., Francis, G. L., Gille, J. C., and Drummond, J.: Tropospheric ozone over the tropical Atlantic: A satellite perspective, *J. Geophys. Res.*, 108, 4237, doi:10.1029/2002JD002927, 2003.
- Fueglistaler, S., Dessler, A., Dunkerton, T. J., Folkins, I., Fu, Q., and Mote, P. W.: Tropical tropopause layer, *Rev. Geophys.*, 47, RG1004, doi:10.1029/2008RG000267, 2009.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181–3210, 2006, <http://www.atmos-chem-phys.net/6/3181/2006/>.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873–8892, 1995.
- Haywood, J., Pelon, J., Formenti, P., et al.: Overview of the dust and biomass-burning experiment and African Monsoon multidisciplinary analysis special observing period-0, *J. Geophys. Res.*, 113, D00C17, doi:10.1029/2008JD10077, 2008.
- Höller, H., Betz, H.-D., Schmidt, K., Calheiros, R. V., May, P., Houngrinou, E., and Scialom, G.: Lightning characteristics observed by a VLF/LF lightning detection network (LINET) in Brazil, Australia, Africa and Germany, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 6061–6146, 2009, <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/6061/2009/>.
- Jacob, D. J., Heikes, E. G., Fan, S.-M., et al.: Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *J. Geophys. Res.*, 101, 23 889–23 907, 1996.
- Jaeglé, L., Martin, R., Chance, K., Steinberger, L., Kurosu, T., Jacob, D., Modi, A., Yobou, V., Sigha-Nkamdjou, L., and Galy-Lacaux, C.: Satellite mapping of rain-induced nitric oxide emissions from soils, *J. Geophys. Res.*, 109, D21310, doi:10.1029/2004JD004787, 2004.
- Jaeglé, L., Steinberger, L., Martin, R., and Chance, K.: Global partitioning of NO_x sources using satellite observations: relative roles of fossil fuel combustion, biomass burning and soils emissions, *Faraday Discuss.*, 130, 1–17, 2005.
- Janicot, S., Thorncroft, C. D., Ali, A., Asencio, N., Berry, G., Bock, O., Bourles, B., Caniaux, G., Chauvin, F., Deme, A., Kergoat, L., Lafore, J.-P., Lavaysse, C., Lebel, T., Marticorena, B., Mounier, F., Nédélec, P., Redelsperger, J.-L., Ravagnani, F., Reeves, C. E., Roca, R., de Rosnay, P., Schlager, H., Sultan, B., Tomasini, M., Ulanovsky, A., and ACMAD forecasters team: Large-scale overview of the summer monsoon over West Africa during the AMMA field experiment in 2006, *Ann. Geophys.*, 26, 2569–2595, 2008, <http://www.ann-geophys.net/26/2569/2008/>.
- Jenkins, G. S. and Ryu, J. H.: Space-borne observations link the tropical atlantic ozone maximum and paradox to lightning, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 361–375, 2004, <http://www.atmos-chem-phys.net/4/361/2004/>.
- Jiang, Y. B., Froidevaux, L., Lambert, A., et al.: Validation of Aura Microwave Limb Sounder Ozone by ozonesonde and lidar measurements, *J. Geophys. Res.*, 112, D24S34, doi:10.1029/2007JD008776, 2007.
- Jonquière, I., Marenco, A., Maalej, A., and Rohrer, F.: Study of ozone formation and transatlantic transport from biomass burning emissions over West Africa during the airborne Tropospheric Ozone Campaigns TROPOZ I and TROPOZ II, *J. Geophys. Res.*, 103, 19 059–19 073, 1998.
- Komhyr, W. D.: Nonreactive gas sampling pump, *Rev. Sci. Instrum.*, 38, 981–983, 1967.
- Komhyr, W. D.: Operations handbook ozone measurements to 40 km altitude with model 4A-ECC-ozone sondes, Tech. rep., NOAA Tech. Memo. ERL-ARL-149, 1986.
- Komhyr, W. D., Barnes, R. A., Brothers, G. B., Lathrop, J. A., and Opperman, D. P.: Electrochemical concentration cell ozonesonde performance during STOIC, *J. Geophys. Res.*, 100, 9231–9244, 1995.
- Law, K., Cairo, F., Fierli, F., et al.: Air mass origins influencing TTL chemical composition over West Africa during 2006 summer monsoon, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in preparation, 2009.
- Logan, J., Megretskaia, I., Nassar, R., et al.: Effects of the 2006 El Nino on tropospheric composition as revealed by data from the Tropospheric Emission Spectrometer (TES), *Geophys. Res. Lett.*, 35, L03816, doi:10.1029/2007GL031698, 2008.
- Mallet, M., Pont, V., Lioussé, C., Gomes, L., Pelon, J., Osborne, S., Haywood, J., Roger, J. C., Dubuisson, P., Mariscal, A., Thouret, V., and Goloub, P.: Aerosol direct radiative forcing over Djougou (northern Benin) during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis dry season experiment (Special Observation Period-0), *J. Geophys. Res.*, 113, D00C01, doi:10.1029/2007JD009419, 2008.
- Marenco, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., Poschmann, G., Von Wrede, R., Hume, C., and Cook, T.: Measurement of ozone and water vapor by airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, An Overview, *J. Geophys. Res.*, 103, 25 631–25 642, 1998.
- Mari, C. H., Cailley, G., Corre, L., Saunio, M., Attié, J. L., Thouret, V., and Stohl, A.: Tracing biomass burning plumes from the Southern Hemisphere during the AMMA 2006 wet season experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3951–3961, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/3951/2008/>.
- Martin, R., Jacob, D. L. J., Ziemke, J., and Washington, R.: Detection of a lightning influence on tropical tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1639–1642, 2000.
- Martin, R. V., Jacob, D. J., Logan, J. A., Bey, I., Yantosca, R. M., Staudt, A. C., Li, Q. B., Fiore, A. M., Duncan, B. N., Liu, H., Ginoux, P., and Thouret, V.: Interpretation of TOMS

- observations of tropical tropospheric ozone with a global model and in situ observations, *J. Geophys. Res.*, 107(D18), 4351, doi:10.1029/2001JD000462, 2002.
- Minga, A., Thouret, V., Sauniois, M., Delon, C., Mari, C., Serca, D., Sauvage, B., Mariscal, A., Leriche, M., and Cros, B.: High ozone concentrations over Cotonou in december 2005 as observed in the frame of the AMMA program, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in press, 2009.
- Moxim, W. J. and Levy, H.: A model analysis of the tropical South Atlantic Ocean tropospheric ozone maximum: The interaction of transport and chemistry, *J. Geophys. Res.*, 105, 17 393–17 415, 2000.
- Newchurch, M. J., Ayoub, M. A., Oltmans, S., Johnson, B., and Schmidlin, F. J.: Vertical distribution of ozone at four sites in the United States, *J. Geophys. Res.*, 108, 4031, doi:10.1029/2002JD002059, 2003.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Wang, Y., Tao, W.-K., McNamara, D. P., Kirchhoff, V. M. J. H., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Bradshaw, J. D., Gregory, G. L., and Blake, D. R.: Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *J. Geophys. Res.*, 101, 23 993–24 012, 1996.
- Randel, W. J., Park, M. J., Wu, F., and Livesey, N.: A large annual cycle in ozone above the tropical tropopause linked to the Brewer–Dobson circulation, *J. Atmos. Sci.*, 64, 4479–4488, 2007.
- Raut, J.-C. and Chazette, P.: Radiative budget in the presence of multi-layered aerosol structures in the framework of AMMA SOP-0, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6839–6864, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/6839/2008/>.
- Reed, R. and Viecek, C. L.: Annual temperature variation in lower tropical stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, 26, 163, 1969.
- Reeves, C., Formenti, P., Ancellet, G., Borbon, A., Cairo, F., Mari, C., Methven, J., Schlager, H., and Thouret, V.: Chemical characterisation of the West Africa monsoon during AMMA, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in preparation, 2009.
- Reid, G. and Gage, K.: On the annual variation in height of the tropical tropopause, *J. Atmos. Sci.*, 38, 1928–1938, 1981.
- Sauniois, M., Mari, C., Thouret, V., Cammas, J.-P., Peyrillé, P., Lafore, J.-P., Sauvage, B., Volz-Thomas, A., Nédélec, P., and Pinty, J.-P.: An idealized two-dimensional approach to study the impact of the West African monsoon on the meridional gradient of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 113, D07306, doi:10.1029/2007JD008707, 2008a.
- Sauniois, M., Thouret, V., Mari, C., Sauvage, B., and Jacob, D. J.: Ozone Enhancement over Cotonou during the Wet Season: Combined influence of Biomass Burning and Local Anthropogenic pollution, in: IGAC 10th International Conference, 2008b.
- Sauvage, B., Thouret, V., Cammas, J.-P., Gheusi, F., Athier, G., and Nédélec, P.: Tropospheric ozone over Equatorial Africa: regional aspects from the MOZAIC data, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 311–335, 2005, <http://www.atmos-chem-phys.net/5/311/2005/>.
- Sauvage, B., Thouret, V., Thompson, A., Witte, J. C., Cammas, J.-P., Nédélec, P., and Athier, G.: Enhanced view of the tropical Atlantic ozone paradox and zonal wave one from the in situ MOZAIC and SHADOZ data, *J. Geophys. Res.*, 111, D01301, doi:10.1029/2005JD006241, 2006.
- Sauvage, B., Gheusi, F., Thouret, V., Cammas, J.-P., Duron, J., Escobar, J., Mari, C., Mascart, P., and Pont, V.: Medium-range mid-tropospheric transport of ozone and precursors over Africa: two numerical case studies in dry and wet seasons, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5357–5370, 2007a, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/5357/2007/>.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Liu, X., Chance, K., Jaeglé, L., Palmer, P. I., Wu, S., and Fu, T.-M.: Remote sensed and in situ constraints on processes affecting tropical tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 815–838, 2007b, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/815/2007/>.
- Sauvage, B., Martin, R. V., van Donkelaar, A., and Ziemke, J. R.: Quantification of the factors controlling tropical tropospheric ozone and the South Atlantic maximum, *J. Geophys. Res.*, 112, D11309, doi:10.1029/2006JD008008, 2007c.
- Sauvage, B., Thouret, V., Cammas, J.-P., Brioude, J., Nédélec, P., and Mari, C.: Meridional ozone gradients in the African upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L03817, doi:10.1029/2006GL028542, 2007d.
- Schoeberl, M., Ziemke, J., Bojkov, B., et al.: A trajectory-based estimate of the tropospheric ozone column using the residual method, *J. Geophys. Res.*, 112, D24549, doi:10.1029/2007JD008773, 2007.
- Serça, D., Delmas, R., Le Roux, X., Parsons, D. A. B., Scholes, M. C., Abbadie, L., Lensi, R., Ronce, O., and Labrousse, L.: Comparison of nitrogen monoxide emissions from several African tropical ecosystems and influence of season and fire, *Global Biogeochem. Cy.*, 12(4), 637–651, 1998.
- Smit, H. G. J., Straeter, W., Johnson, B. J., et al.: Assessment of the performance of ECC-ozone sondes under quasi-flight conditions in the environmental simulation chamber: Insights from the Jülich Ozone Sonde Intercomparison Experiment (JOSIE), *J. Geophys. Res.*, 112, D19306, doi:10.1029/2006JD007308, 2007.
- Smyth, S. B., Standholm, S. T., Bradshaw, J. D., et al.: Factors influencing the upper free tropospheric distribution of reactive nitrogen over the South Atlantic during the TRACE A experiment, *J. Geophys. Res.*, 101(D19), 24 165–24 186, 1996.
- Swap, R., Suttles, J., King, M., Platnick, S., Privette, J., and Scholes, R.: Africa burning: A thematic analysis of the Southern African Regional Science Initiative (SAFARI 2000), *J. Geophys. Res.*, 108(D13), 8465, doi:10.1029/2002JD002762, 2003.
- Thompson, A. M., Doddridge, B. G., Witte, J. C., Hudson, R. D., Luke, W. T., Johnston, J. E., Johnston, B. J., Oltmans, S. J., and Weller, R.: A tropical Atlantic paradox: Shipboard and satellite views of a tropospheric ozone maximum and wave-one in January–February 1999, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 3317–3320, 2000.
- Thompson, A. M., Witte, J. C., McPeters, R. D., et al.: Southern Hemisphere Additional Ozone sondes (SHADOZ) 1998–2000 tropical ozone climatology 1. Comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements, *J. Geophys. Res.*, 108, 8238, doi:10.1029/2001JD000967, 2003a.
- Thompson, A. M., Witte, J. C., Oltmans, S. J., et al.: Southern Hemisphere Additional Ozone sondes (SHADOZ) 1998–2000 tropical ozone climatology 2. Tropospheric variability and the zonal wave-one, *J. Geophys. Res.*, 108, 8241, doi:10.1029/2002JD002241, 2003b.
- Thompson, A. M., Witte, J. C., Smit, H. G. J., et al.: Southern Hemisphere Additional Ozone sondes (SHADOZ) 1998–2004 tropical ozone climatology 3. Instrumentation, station variability,

- evaluation with simulated flight profiles, *J. Geophys. Res.*, 112, D03304, doi:10.1029/2005JD007042, 2007.
- Thouret, V., Marenco, A., Logan, J., Nédélec, P., and Grouhel, C.: Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations, *J. Geophys. Res.*, 103(D14), 25 695–25 720, 1998.
- van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Kasibhatla, P. S., and Arellano Jr., A. F.: Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3423–3441, 2006, <http://www.atmos-chem-phys.net/6/3423/2006/>.
- Williams, J. E., Scheele, M. P., van Velthoven, P. F. J., Cammas, J.-P., Thouret, V., Galy-Lacaux, C., and Volz-Thomas, A.: The influence of biogenic emissions from Africa on tropical tropospheric ozone during 2006: a global modeling study, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 10367–10427, 2009a, <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/10367/2009/>.
- Williams, J., Bouarar, I., Josse, B., et al.: Global Chemistry simulations in the AMMA-Model Intercomparison project, *B. Am. Meteorol. Soc.*, under revision, 2009b.
- Ziemke, J., Chandra, S., Duncan, B., Froidevaux, L., Bhartia, P., Levelt, P., and Waters, J.: Tropospheric ozone determined from aura OMI and MLS: Evaluation of measurements and comparison with the Global Modeling Initiative's Chemical Transport Model, *J. Geophys. Res.*, 111, D19303, doi:10.1029/2006JD007089, 2006.

6.2 Evènement extrême de pollution pétrochimique en décembre 2005

Cette section décrit les principaux éléments (préliminaires) d'une étude en cours. Ces travaux portent sur l'analyse du radiosondage du 20 décembre 2005 lors duquel de fortes concentrations d'ozone ont été mesurées. Ils font l'objet d'un article en cours de soumission pour ACP AMMA Special Issue : Minga A., Thouret V., Saunio M., Delon C., Mari C., Serca D., Mariscal A., Sauvage B., Leriche M. and Cros B. "What caused extreme Ozone Concentrations over Cotonou in December 2005 ?".

6.2.1 Contexte et présentation du cas d'étude

Durant le mois de décembre, les basses couches de l'atmosphère à la verticale de Cotonou sont sous l'influence du flux de mousson (en deça de 1 km) et du flux d'Harmattan (entre 1 km et 3 km). Dans la moyenne troposphère le jet d'Est Africain est centré autour de 5°N à 700 hPa (3 km) (Fig. 3.2).

Durant la saison sèche (DJF) 2005-2006, 11 radiosondages ont été lancés dont 3 en décembre (Fig. 6.1.a). Le profil du 20 décembre présente des mesures d'ozone extrêmement élevées (maximum à 294 ppbv) entre le sol et 800 hPa, alors que les mesures faites durant la saison sèche 2005-2006 n'excède pas 80 ppbv à cette altitude (Fig. 6.1.c). Dans la couche atmosphérique du dessus (au delà de 900-850 hPa), la pollution due au feux de biomasse pendant la saison sèche et transportée par l'Harmattan entraîne de fortes concentrations d'ozone mais celles-ci sont limitées à 100-120 ppbv. De même, les mesures faites à Lagos dans le cadre de MOZAIC n'excèdent jamais 120 ppbv (Fig. 6.1.d). Par conséquent, des concentrations particulièrement inhabituelle d'ozone ont été mesurées le 20 décembre 2005 à Cotonou entre le sol et 800 hPa. Doit-on faire confiance à ces mesures ? Sont-elles réalistes ? La partie précédente a montré un bon accord entre les mesures faites par les sondes et les mesures aéroportées avec des instruments UV pendant la campagne AMMA en particulier. Il est donc peu probable que ces mesures résultent d'un défaut de la sonde.

Dans la littérature, divers cas de concentrations d'ozone aussi élevées sont rapportés. Parmi lesquels :

- dans la banlieue nord de Pékin (18 millions d'habitants) en Chine, 286 ppbv d'ozone ont été mesurés et attribués à de la pollution urbaine [Wang *et al.*, 2006],
- dans la région de Mexico (20 millions d'hab.), 200-250 ppbv d'ozone sont régulièrement simulés en réponse aux fortes émissions anthropiques [Tie *et al.*, 2007],
- à Houston (5.5 millions d'hab.), aux Etats-Unis, où les émissions urbaines sont amplifiées par les émissions des usines pétrochimiques implantées dans la "Houston Ship Channel Region", la région est parfois soumise à des concentrations d'ozone de l'ordre de 225 ppbv [Kleinman *et al.*, 2002].

De telles concentrations d'ozone (>200 ppbv) sont donc envisageables. La plupart des

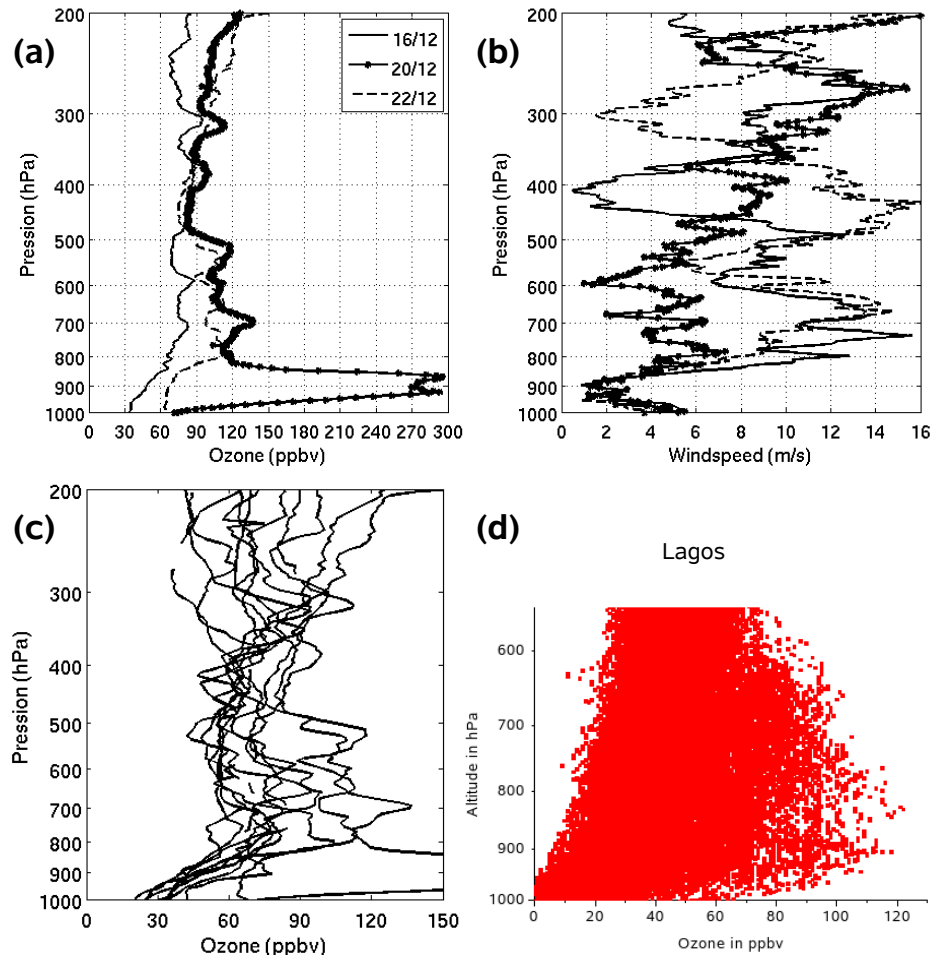


FIGURE 6.1 – Profils verticaux d’ozone mesurés en décembre 2005 (a) et décembre-janvier-février 2005-2006 (c) à Cotonou. (b) Profils verticaux des vitesses de vents lors des 3 sondages de décembre 2005. (d) Ensemble des mesures d’ozone enregistrées à Lagos dans la base de donnée MOZAIC.

études citées relèvent le rôle primordial des oxydes d'azote dans la production de l'ozone, ainsi que celui des VOCs issus des émissions anthropiques et leur forte réactivité, en particulier, les aromatiques et les alcènes. Bien que Cotonou (1.2 millions d'hab.) et Lagos (10 millions d'hab.) soient des villes moins peuplées que Pékin ou Mexico, elles ont la particularité d'être situées proche de l'équateur, où le fort rayonnement solaire rend la photochimie plus active. De plus, le Nigéria, 11ème producteur mondial de pétrole compte de nombreuses installations pétrochimiques localisées essentiellement dans le Delta du Niger (Figure 6.2). cependant la région de Lagos est traversée par des pipelines de gaz et produits dérivés (gasoline, propane et éthylène) sur les routes F14, F16 et F40 (Figure 6.2). Le Nigerian National Petroleum Corporation (NNPC) reporte un total de 2258 ruptures de conduite pour l'année 2005, parmi lesquelles 2237 sont dues au vandalisme [NNPC, 2005]. La région touchée majoritairement est celle de Port Harcourt (Delta du Niger) avec 1017 cas de vandalisme. La zone centrée sur Mosimi, banlieue de Lagos, comptabilise 194 actes de vandalisme et 15 ruptures accidentelles sur l'année 2005. Ces ruptures de conduites sont fréquentes et sont parfois associées à des incendies violents. Lors de ces incendies, une destruction complète de la végétation, le décès d'animaux et la perte de vies humaines sont souvent déplorées au delà de la seule perte des produits pétroliers [Otitoloju et al., 2007]. Le 18 décembre 2005, des accidents meurtriers ont été reportés dans les états du Delta (vers Warri) et de Edo (vers Benin City) faisant un total de 17 morts (This Day, 18 déc. 2005). Le 20 décembre 2005, l'explosion d'un oléoduc à Port Harcourt dans le Delta du Niger tue huit personnes à la suite d'acte de vandalisme (This day, 20 Déc. 2005). Ces exemples montrent la fréquence de tels incidents. D'autres incidents non meurtriers peuvent avoir eu lieu sans pour autant apparaître à la une des quotidiens locaux.

Des rétro-panaches ont été calculés à partir du modèle lagrangien de dispersion Flexpart (voir chapitre suivant partie 7.2.1 pour une description détaillée). Les simulations Flexpart en "backward" consiste à relâcher des particules dans des boîtes définies en latitude/longitude/altitude. Les particules sont soumises aux schémas d'advection et de turbulence à rebours dans le temps, sans puits par dépôt sec ou humide. Le paramètre de sortie appelé temps de résidence et basé sur une statistique des particules relâchées et arrivant sur une grille de sortie pré-définie. La valeur du temps de résidence représente les temps de résidence de l'ensemble des particules à un endroit donné pendant un lapse de temps donné. La valeur du temps de résidence est proportionnelle à la contribution qu'une source unité aurait sur le rapport de mélange du récepteur. Ce paramètre permet de juger les zones de plus grande influence sur le mélange qui a été subit par le panache de particules. Par exemple, un maximum de temps de résidence dans une certaine région traduit le fait que la concentration chimique d'une boîte aura une origine particulièrement localisée, alors que des temps de résidence globalement homogène dans l'espace signifient que la boîte initiale a subit un mélange de plusieurs masses d'air et ceci de façon homogène. Pour cette étude, les boîtes desquelles sont relâchées les particules sont définies le long des profils des radiosondages, c'est-à-dire à la verticale de Cotonou. L'analyse consiste à considérer une tranche verticale de ce profil, contenant une ou plusieurs boîtes réceptrices selon l'épaisseur de la tranche, et à étudier les temps de résidence des particules relâchées dans ces



FIGURE 6.2 – Tracé des routes des pipelines en Afrique de l'Ouest et au Nigeria (Source : www.theodora.com).

boîtes et arrivant sur une grille de sortie définie, avec en particulier un choix en altitude.

La Figure 6.3 montre les rétro-panaches calculés à partir du modèle lagrangien de dispersion Flexpart et révèle l'origine des masses d'air échantillonnées entre 0.8 et 1.6 km le long du profil du 20 décembre 2005. Le rétro-panache obtenu entre le jour J-2 et le jour J-1 montre un mélange entre des masses d'air venant du nord-est (influence continentale du flux d'Harmattan) et du sud-ouest (influence maritime, du flux de mousson) avec une extension plus importante vers le nord et des temps de résidence dans l'ensemble plus importants sur la zone nord que la zone sud. Il est donc probable que les masses d'air échantillonnées soient issues d'un mélange de masses d'air "propres" issues de l'océan et de masses d'air polluées par les feux de biomasse, localisés au nord de Cotonou comme les montrent les pixels des points chauds vus par l'instrument MODIS. Cependant, le rétro-panache obtenu entre le jour J et le jour J-1 montre que les masses d'air ont stagné aux alentours de la région de Cotonou/Lagos, en accord avec les vents faibles relevés sur les radiosondages (Fig. 6.1.b). En particulier, une forte influence des masses d'air passant au dessus de la région de Lagos est à envisager. La pollution urbaine de Lagos, voire la pollution pétrochimique mentionnée précédemment sont d'autres sources potentielles de précurseurs d'ozone à prendre en compte en plus des feux de biomasse.

6.2.2 Modélisation de la composition chimique des masses d'air

Le transport des feux de biomasse se fait par le flux d'Harmattan, un flux sec du nord-est d'air stable [Sauvage *et al.*, 2005]. Le transport des masses d'air considérées par la suite ayant lieu dans ces couches stables, l'hypothèse de l'absence de dilution est fondée. Aux abords de la côte, proche de la rencontre du flux de mousson et du flux d'Harmattan à cette période de l'année, un mélange peut avoir lieu avec des masses d'air océanique. Les vitesses de vent étant faibles ($< 2 \text{ m.s}^{-1}$, Fig. 6.1.b), le transport des masses d'air entre Lagos et Cotonou nécessite environ 15h. Le mélange peu efficace, est donc négligé. L'hypothèse de l'absence de dilution permet l'utilisation d'un modèle de boîte pour simuler les réactions photochimiques dans le panache venant du nord-est. Le modèle de boîte utilisé est le modèle du NCAR (National Center of Atmospheric Research) appelé NCAR Master Mechanism et décrit dans Madronich *et Calvert* [1990]. Ce modèle contient un schéma explicite et détaillé de la photochimie. Afin de configurer le modèle, l'utilisateur liste les espèces importantes dans la chimie mise en jeu et entre les autres paramètres d'entrées (émissions, température, dilution et hauteur de couche limite). Le modèle détermine ensuite toutes les espèces nécessaires à prendre en compte pour avoir un schéma chimique réaliste et le plus complet possible. Finalement le schéma chimique approprié ainsi que le nombre d'équations et les espèces supplémentaires à la liste initiale sont déterminés. Pour cette étude, 800 espèces (sur 1846 disponibles) et 2155 réactions (sur 4959) ont été utilisées. Les taux de photolyses sont calculés avec le modèle de radiation TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible). Le modèle calcule l'évolution temporelle de la composition chimique de la parcelle d'air initialisée à une composition connue, en supposant ni dilution,

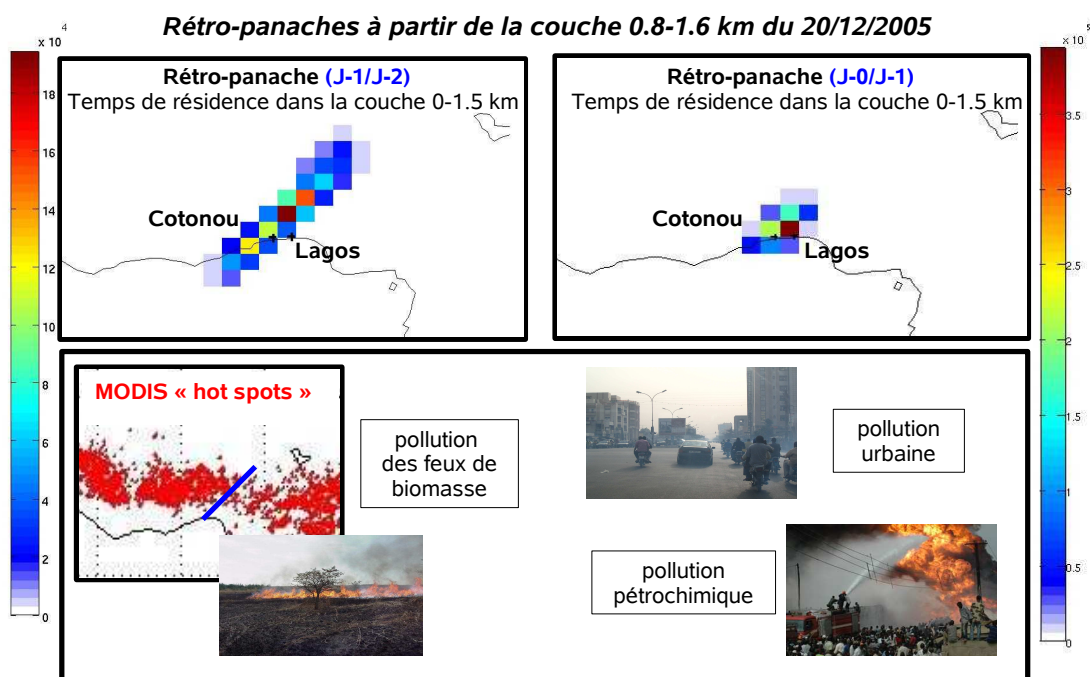


FIGURE 6.3 – Rétro-panaches calculés avec Flexpart à partir du segment de profil entre 0.8 et 1.6 km à la vertical de Cotonou le 20 décembre 2005, entre le jour J-2 et le jour J-1 (à gauche) et le jour J-1 et le jour J (à droite). Les rétromanaches sont colorés par le temps de résidence des particules calculé sur la période considérée ; les échelles de couleur se trouvent sur les côtés de la figure. En dessous des rétromanaches, les sources de précurseurs d'ozone associées sont illustrées.

ni ajout d'émission et ni processus hétérogène.

Latitude	6.21°N
Longitude	2.23°E
Date	20 Déc. 2005
Altitude de la parcelle	1 km
Température	295 K

TABLE 6.1 – Conditions environnementales des simulations.

Le modèle est forcé aux conditions environnementales données dans le Tableau 6.1. La simulation est faite pour une parcelle d'air se situant à 1 km au dessus du sol, altitude moyenne du panache échantillonné avec les valeurs extrêmes d'ozone. La première simulation, appelée BB, est initialisée à partir des concentrations typiques d'une masse d'air après passage au dessus de feux de biomasse (Tab. 6.2, *Poppe et al.* [1998]). Cette première simulation commence à 00UT et dure deux jours et demi. Durant ces deux jours, la concentration d'ozone atteint 70-80 ppbv ou 120 ppbv après 1 ou deux journées de production photochimique (Fig. 6.4). Les concentrations de NO_x diminuent de 40 à quelques ppbv durant ces deux jours et demi. La composition chimique de l'atmosphère (en ce qui concerne l'ozone tout du moins) est typique des situations généralement échantillonnées à Lagos par MOZAIC ou à Cotonou durant AMMA (Fig. 6.1). A partir de cette situation, deux scénarii sont considérés en supposant que la masse d'air ainsi polluée par les feux de biomasse passe au dessus de Lagos et est de nouveau enrichie en NO_x et COVs supplémentaires.

Dans l'état final de la première simulation, certaines concentrations d'espèces sont modifiées de sorte à représenter cet apport supplémentaire en NO_x et COVs. Le premier scénario, appelé BB+Lagos urbain, simule l'évolution de la composition de la masse d'air avec un enrichissement supplémentaire par la pollution urbaine telle qu'elle a été mesurée au dessus de Lagos en août 2006 durant la campagne AMMA (Tab. 6.2, [*Hopkins et al.*, 2009]). Cette simulation début à 1200UT. La production photochimique est réactivée par l'apport en NO_x mais n'aboutit qu'à la production de quelques dizaines de ppbv en plus. La concentration d'ozone atteint, même après plusieurs jours de simulation une valeur limite de 150 ppbv (Fig. 6.4), insuffisante pour expliquer les observations du 20 décembre 2005. Pour le second scénario, l'hypothèse d'une fuite ou d'une explosion d'un pipeline dans la région de Lagos est ajoutée; nous avons vu que ces évènements sont fréquents. Un tel incident entraîne le rejet dans l'atmosphère de quantités importantes de NO_x et d'hydrocarbures dans la couche limite. Les concentrations des COVs sont adaptées des études de *Kleinman et al.* [2002]; *Ryerson et al.* [2003] (entre autres), et sont typiques des concentrations mesurées dans les alentours d'installations pétrochimiques (Tab. 6.2). L'évolution des concentrations des espèces chimiques à la suite de cet ajout (Fig. 6.4) montre que la production d'ozone est fortement activée. La concentrations maximale d'ozone simulée atteint 280 ppbv environ au bout de 12 h. Des concentrations de plus de 220 ppbv sont maintenues durant deux jours ensuite. Ce dernier scénario est le seul qui permette de simuler

Espèce	BB ⁽¹⁾	BB + Lagos urbain ⁽²⁾	BB + pétrochimie ⁽³⁾
O3	50	-	-
NO	38	5	50
NO2	2	1	5
CO	1000	-	-
Methane	1981	-	-
Ethane C2H6	30	-	30
Propane C3H8	0.5	-	-
Butane C4H10	0.5	1.3	10
Ethène C2H4	20	1.4	50
Propène C3H6	10	1.4	30
Ethyne C2H2	0.5	1.8	20
Benzène C6H6	5	-	30
Toluène C7H8	0.05	1	20
HCHO	0.5	2.5	10
CH3CHO (aldéhyde)	0.5	6	10
CH3COOH (acide acétique)	0.5	-	-
CH3COCH3 (acétone)	0.5	1.6	5
H2O2	0.002	-	-
SO2	10	-	-
NH3	10	-	-
OH	0.04*10 ⁻³	-	-

TABLE 6.2 – Concentrations initiales des espèces chimiques pour les trois simulations. (1) adapté de *Poppe et al.* [1998]; (2) tiré de *Hopkins et al.* [2009]; (3) adapté des travaux de *Kleinman et al.* [2002]; *Ryerson et al.* [2003] (entre autres). Les " - " indiquent que les concentrations de l’espèce considérée sont inchangées par rapport à la fin de la simulation appelée BB.

des concentrations d’ozone proche des valeurs observées ce 20 décembre 2005. L’apport de NO_x et VOCs en abondance par une installation pétrochimique (fuite ou explosion) est une hypothèse probable dans la région.

6.2.3 Conclusion

Un épisode de forte pollution à l’ozone (295 ppbv) le 20 décembre 2005 a été enregistré à Cotonou. Les fortes concentrations d’ozone ont été échantillonnées dans la couche limite entre 0.8 et 1.6 km. Les données et études météorologiques montrent que les masses d’air en provenance du nord-est (région des feux de biomasse) passent au dessus de Lagos où elles peuvent être enrichies en polluants anthropiques. Par rapport aux jours précédents et suivants échantillonnés par les ballons sondes, les vents sont plus faibles dans les basses

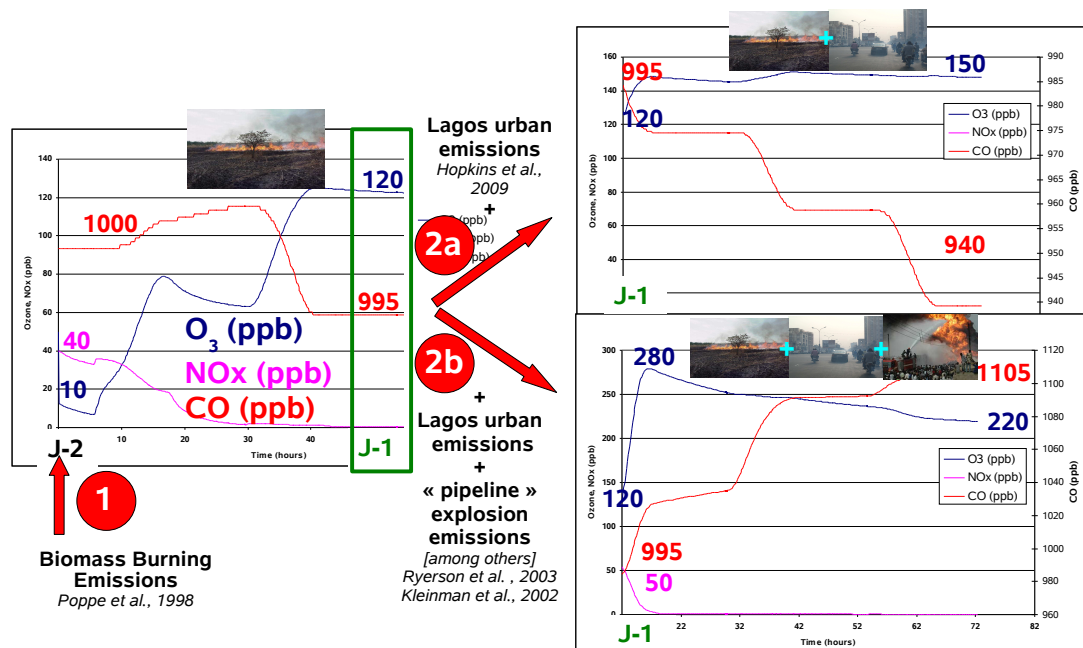


FIGURE 6.4 – Evolution temporelle des concentrations d'ozone, de CO et de NO_x en ppbv calculée par le modèle de boîte NCAR Master Mechanism dans les différents scénario possible. **(1)** Initialisation avec des émissions de feux de biomasse à J-2. A J-1, les émissions urbaines de Lagos **(2a)** ou les émissions urbaines de Lagos + des émissions type fuite pétrochimique **(2b)** sont ajoutées.

couches, permettant une stagnation des masses d’air et favorisant la production d’ozone et une dilution négligeable avec l’air environnant (océanique en particulier). Un modèle de boîte a été utilisé afin de simuler l’évolution de la composition chimique de ces masses d’air. La source par les feux de biomasse explique bien les concentrations habituellement élevées durant la saison sèche (80-120 ppbv). La pollution urbaine de Lagos additionnelle n’est pas une source suffisante en NO_x et COVs pour expliquer les valeurs mesurées. Seule une pollution d’origine pétrochimique pour laquelle de plus larges émissions de NO_x et COVs sont attendues, active suffisamment la production photochimique d’ozone et reproduit les concentrations mesurées. Ce scénario reste en l’état d’hypothèse car nulle autre source de mesures (satellites ou locales) ne permet de le confirmer. Il reste cependant le seul envisageable.

6.3 Regards sur les feux de biomasse pendant les saisons humides 2005 et 2006

Cette section est consacrée à l’étude de la saison humide en Afrique de l’Ouest (juin-juillet-août). Dans l’Article 3, nous avons vu que les mois de juin, juillet et août étaient marqués par une signature particulière : celle des intrusions des panaches de fumée produits par les feux de biomasse de l’hémisphère sud, comme l’avaient précédemment montré *Sauvage et al.* [2005, 2007a]. Ces feux sont transportés vers l’ouest au dessus de l’océan Atlantique ou au dessus du continent par les Alizés et peuvent atteindre la côte du Golfe de Guinée si le transport se fait suffisamment au nord. Les radiosondages ozone ont permis de mieux quantifier la fréquence de ces intrusions. Cette section détaille les deux saisons humides échantillonnées 2005 et 2006.

6.3.1 32 profils verticaux en saison humide

Lors des deux saisons humides, 32 profils verticaux d’ozone ont été obtenus et sont présentés sur la Figure 6.5. Un problème technique rencontré en juillet 2005 n’a malheureusement pas permis d’échantillonner ce mois. La fréquence des sondages ayant été doublée pendant les SOPs de 2006, la saison humide 2006 est mieux renseignée que celle de 2005. Les concentrations d’ozone en surface à cette saison sont de l’ordre de 20-30 ppbv. Entre 800 et 500 hPa, les concentrations présentent une forte variabilité. La valeur de fond à cette altitude est de l’ordre de 40-60 ppbv. 13 profils sur 32 (soit 41%) présentent un pic d’ozone visible entre 500 et 800 hPa, avec un maximum atteignant 80-100 ppbv, voire 120 ppbv le 14 août 2006. Ces pics d’ozone attribués aux feux de biomasse de l’hémisphère sud sont aussi visibles en haute troposphère. Par exemple, sur le cas du 14 août 2006, de fortes valeurs d’ozone ont été mesurées entre 300 et 250 hPa (80 ppbv le 14 contre 60 ppbv en valeur de fond). Les panaches de fumée transportés vers le nord au-dessus du continent peuvent être

pris dans la convection et transportés par les mouvements ascendants jusque dans la haute troposphère comme nous le verrons par la suite, en particulier avec l'étude de *Mari et al.* [2008].

En ne considérant que l'été 2006, nous voyons que seul un profil en juin (à la fin du mois) présente un pic d'ozone. En juillet, seuls 2 profils vers le 20 juillet sont concernés par ces intrusions alors qu'au mois d'août un panache de fumée est échantillonné pratiquement tous les jours. Cela montre la forte variabilité saisonnière de l'occurrence de ces intrusions ainsi que la variabilité de l'amplitude du pic.

6.3.2 Observations spatiales de CO

Les observations satellites montrent aussi le transport des panaches de feux. L'instrument AIRS (Atmospheric InfraRed Sounder) embarqué sur le satellite Aqua de la NASA fournit des mesures de la colonne de monoxyde de carbone. L'instrument balaye 1650 km avec une résolution de 13.5 km sur l'horizontale en visée au nadir. Les colonnes de CO mesurées par AIRS (Version 4) ont été comparées aux données de MOPITT par *Warner et al.* [2007]; *Yurganov et al.* [2008]. Une comparaison globale entre AIRS et MOPITT durant Intex-A (du 15 juin au 14 août 2004) dans *Warner et al.* [2007] montre que AIRS est biaisé positivement dans les tropiques comparé à MOPITT au dessus des océans où les colonnes sont faibles. Cependant, les colonnes de CO de AIRS sont plus faibles que celles de MOPITT au dessus des continents, et en particulier dans la région des feux en Afrique, lorsque la colonne est importante. Ceci est du en partie à la faible sensibilité aux basses couches de l'atmosphère pour les spectromètres tels que AIRS regardant vers le bas. Les concentrations de CO à ces niveaux sont fortement pondérées par l'"a priori", dont la fiabilité est critiquable. *Yurganov et al.* [2008] ont trouvé un biais positif de 20-40% au sud-est de l'Australie et dans les tropiques et suggèrent que la version 4 de AIRS ne peut être utilisé que qualitativement. Nous présentons ici les données satellites enregistrées durant le mois d'août 2006. La Figure 6.6 présente la moyenne mensuelle de la colonne de CO mesurée par AIRS ainsi que le nombre de mesure associée sur l'ensemble du globe. Les régions tropicales sont marquées par de fortes valeurs de colonnes de CO dans les zones des feux de biomasse (centre de l'Afrique et Brésil). Le panache de CO est bien étendu sur l'océan Atlantique et le Golfe de Guinée en particulier, atteignant la côte de l'Afrique de l'Ouest. La région n'est pas échantillonnée quotidiennement mais seulement 20-25 jours par mois sont renseignés.

Des mesures journalières sont présentées sur la Figure 6.7. La période du 10 au 18 août a été choisie pour illustrer ces propos car elle contient le cas extrême mesuré le 14 août par les radiosondages. Sur ces images, le manque de données du au balayage de l'instrument, insuffisant aux tropiques, apparaît nettement. Cependant elles permettent de visualiser les panaches et leur variabilité temporelle et spatiale. La région des feux se localise par des valeurs élevées de colonnes de CO ($3.5-4 \cdot 10^{18}$ molécules.cm⁻²). Des filaments jaune/orange se détachent sur le Golfe de Guinée, ils correspondent à des valeurs de l'ordre

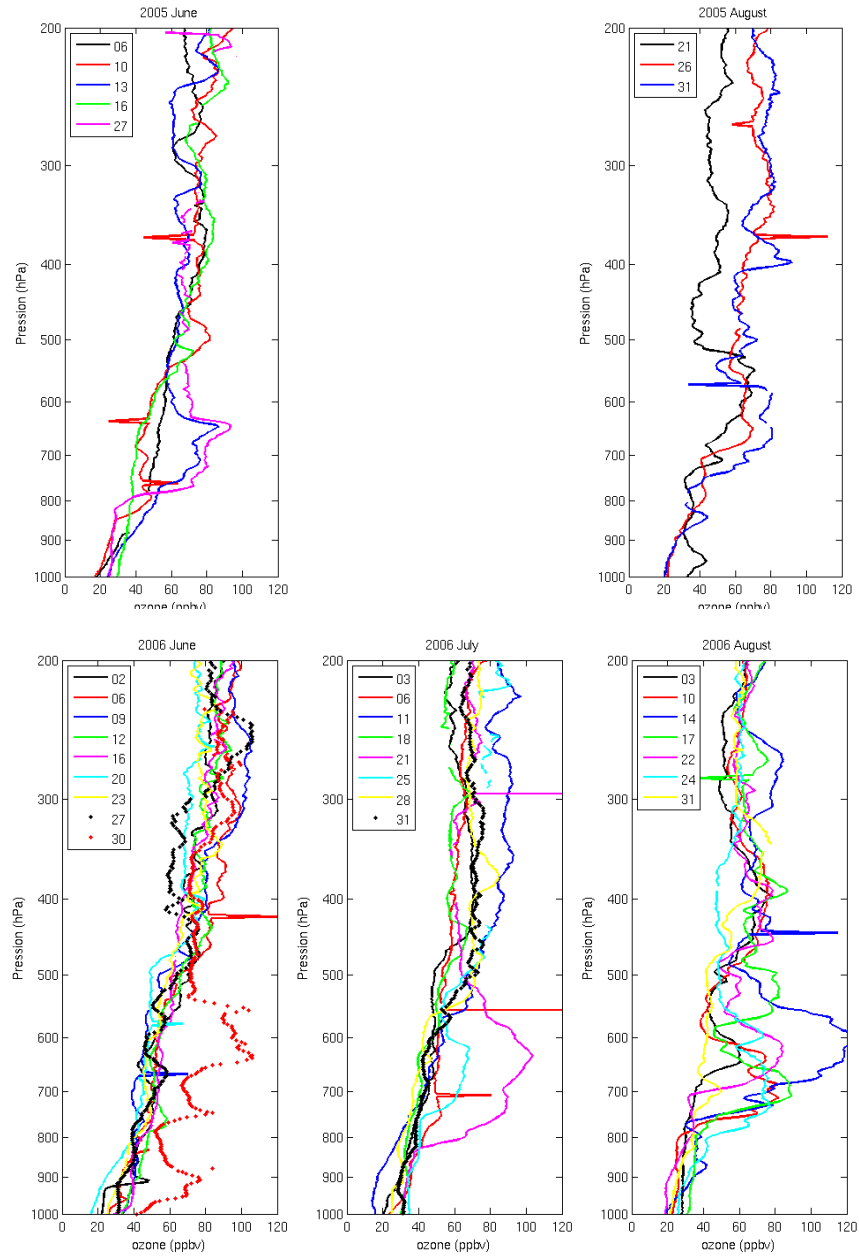


FIGURE 6.5 – Profils verticaux d’ozone mesurés en juin, juillet et août en 2005 et 2006 à Cotonou.

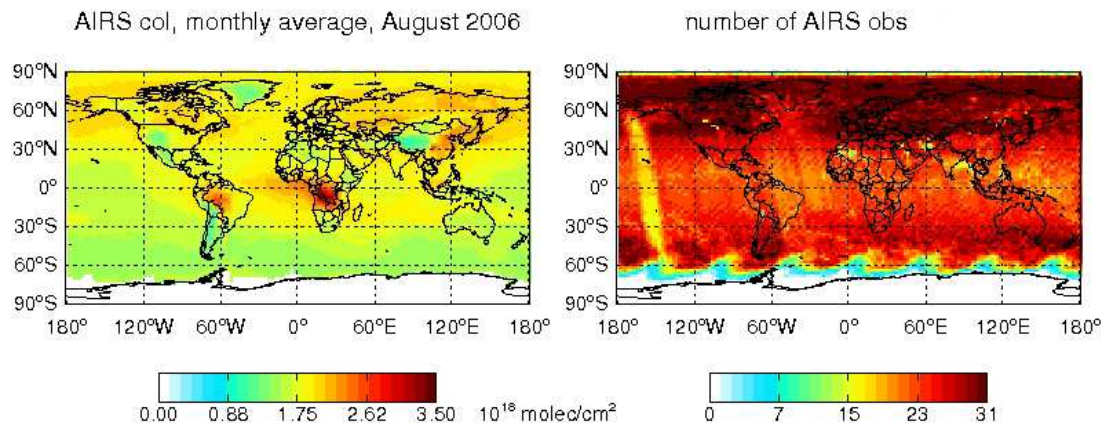


FIGURE 6.6 – Moyenne mensuelle de la colonne de CO en molécules.cm⁻² (à gauche) et nombre d’observation (à droite) mesurées par l’instrument spatial AIRS à bord de Aqua au mois d’août 2006.

de 2.75-3 10¹⁸ molécules.cm⁻²; les valeurs de "fond" au dessus du Golfe à cette période sont de l’ordre de 2-2.25 10¹⁸ molécules.cm⁻² en bleu/vert. Ces images montrent une grande variabilité temporelle des panaches. Le manque de données rend difficile le suivi de chaque panache. Cependant une forte variabilité spatiale apparait, l’étendue des panaches (tout du moins celle des plus fortes valeurs) est souvent restreinte à quelques centaines de kilomètres de largeur, soit quelques degrés en latitude. Le 13 août de fortes valeurs de CO sont mesurées au sud du Bénin. Celles-ci font sans doute suite au déplacement vers l’ouest du panache du 12 août localisé le long de la côte ouest du Gabon, du Cameroun et du Nigéria. Le 14 août, la région de Cotonou est malheureusement mal échantillonnée, mais un état intermédiaire entre le 13 et le 15 août est attendu. Ces fortes valeurs de CO vers la période des 13-15 août sont en accord avec les fortes concentrations d’ozone et de ces précurseurs (dont le CO) mesurées par les radiosondages et les avions à cette même période de la SOP2.

6.3.3 Variabilité des intrusions et circulation atmosphérique

Avant de rentrer dans les études de modélisation qui font l’objet du dernier chapitre du manuscrit, nous développons ici une première analyse de la saison humide 2006 en regardant uniquement des données météorologiques.

Sur la Figure 6.8.a est présentée une série temporelle résumant le comportement de la couche située entre 600 et 800 hPa, couche influencée par les intrusions des panaches de feux. La série temporelle du haut montre la moyenne de la concentration d’ozone (bleu) et du vent zonal (rouge) dans la couche 600-800 hPa mesurées par les radiosondages. Les barres d’erreurs matérialisent la présence d’un pic d’ozone et son amplitude en ppbv. Cette approche permet de repérer les épisodes avec et sans intrusion de panaches de fumée et

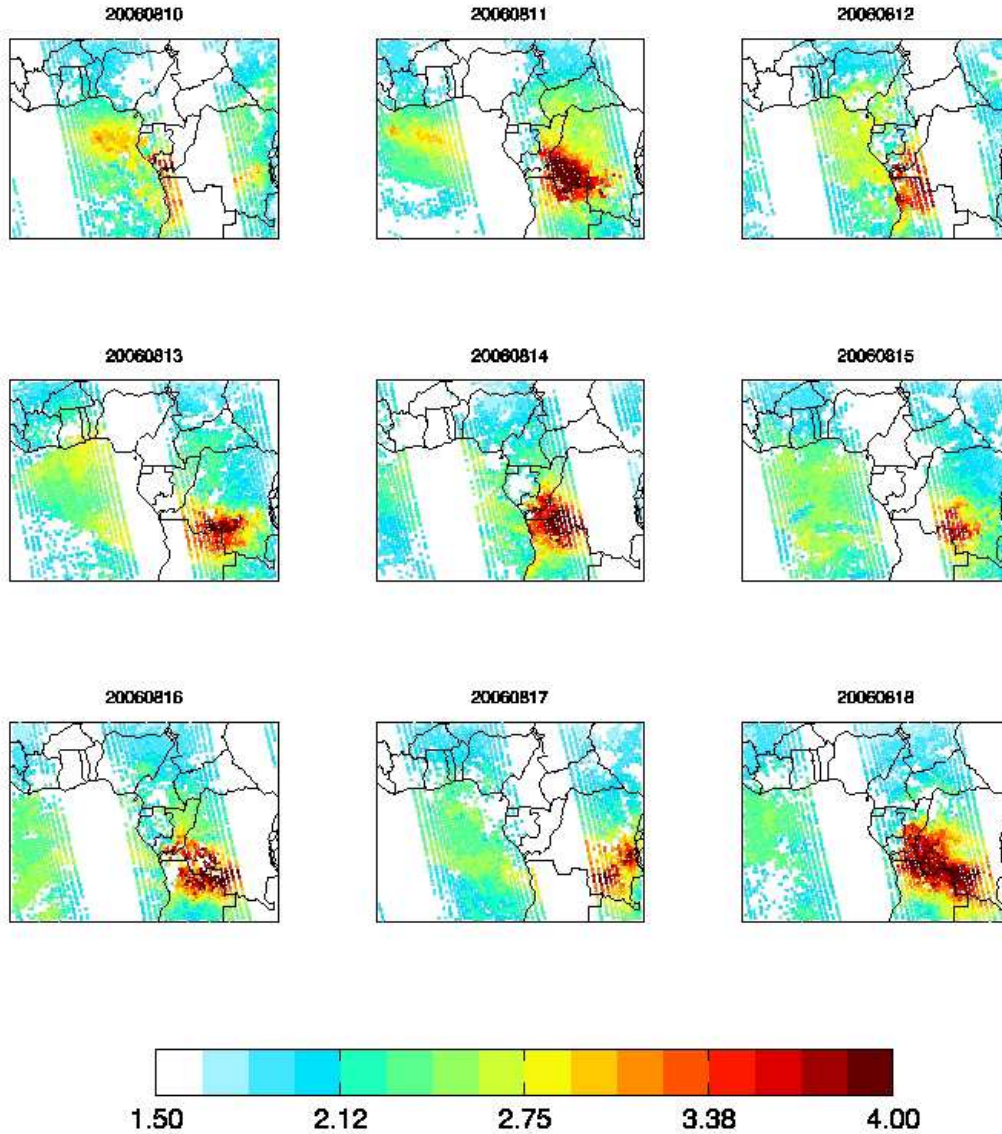


FIGURE 6.7 – Mesures journalières de la colonne de CO en molécules.cm⁻² à 13h30UTC par l'instrument spatial AIRS à bord de Aqua entre le 10 et le 18 août 2006 en 10¹⁸ molécules.cm⁻². Les données ont été filtrées pour ne conserver que les données passant le test de qualité.

de les corrélérer avec la moyenne du vent zonal. Il apparaît que l'absence d'intrusion se traduit généralement par un vent zonal fort ($< -5 \text{ m.s}^{-1}$) dans cette couche d'atmosphère, vent d'est attribuée au Jet d'Est Africain (AEJ). Au contraire, la présence des intrusions est associée à un vent zonal faible (positif ou négatif). La série temporelle en bas de la Figure 6.8.a présente la variation de la moyenne entre 0°E et 10°E du vent zonal issu des réanalyses NCEP à 700 hPa entre 15°S et 15°N . La ligne horizontale rouge y matérialise la latitude de Cotonou. A cette latitude, on observe tout d'abord un bon accord entre le vent zonal mesuré par les radiosondages et celui calculé dans les réanalyses avec un vent d'est fort en juin et début juillet 2006, et des vents plus faibles vers le 20 juillet et durant le mois d'août. Les ordres de grandeur entre mesures et réanalyses sont aussi en bon accord. Lorsque Cotonou est sous l'influence du jet d'est africain (AEJ), les panaches de feux ne peuvent être transportés plus au nord et sont en somme "bloqués" par l'AEJ. Il n'y a pas d'intrusion possible de ces panaches au dessus de la côte guinéenne. Ceci est le cas lorsque le vent d'est est plus fort que $\sim 4 \text{ m.s}^{-1}$, en valeur absolue. Cependant cette limite n'est pas forcément un critère pertinent ou/et suffisant pour décider si oui ou non il peut y avoir intrusion. Les cas d'intrusions sont caractérisés par un vent zonal faible au dessus de Cotonou, mais la direction (est/ouest) ne semble pas importer. Nous pouvons aussi remarqué que les jours d'intrusions sont généralement associés à ou précédés par la présence d'un fort vent d'est au sud de l'équateur (vers 2.5°S - 5°S), noté AEJ-S, qui favorise le transport des panaches de feux au dessus de l'océan Atlantique et du Golfe de Guinée (voir étude de *Mari et al.* [2008] dans le chapitre suivant).

La même analyse est faite pour la saison humide de 2005 (Figure 6.8.b). Le nombre de sondage en 2005 est moindre et 5 profils sur 8 présentent une intrusion de panache de feux. On remarquera cependant que les panaches en août 2005 sont un peu plus élevés en altitude (550-750 hPa) qu'en juin ou qu'en 2006. Par conséquence la moyenne a été faite sur cette dernière couche d'altitude pour le mois d'août 2005. Les réanalyses NCEP montrent une forte variabilité du vent zonal, et un comportement assez différent en ce qui concerne le mois d'août : le jet d'est AEJ-S n'est pas marqué pendant de si longues périodes en 2005 contrairement à 2006. En juin, les deux jets d'est se rejoignent à divers moments du mois, mais de façon moins marquée qu'en 2006. Le point commun entre les deux années est sans nul doute un vent faible dans la région de Cotonou les jours d'intrusions de panache. Par contre au mois d'août 2005, les jours d'intrusions (fin du mois) ne sont pas forcément précédés par l'existence d'un fort transport du panache au dessus du Golfe de Guinée.

Cette première analyse souligne l'importance de la dynamique atmosphérique. En particulier la montée vers le nord des panaches de fumée semble fortement dépendre de la localisation de l'AEJ-N. L'enrichissement en polluant de l'air au dessus du Golfe de Guinée semble lui être soumis à l'intensité du jet d'est au sud de l'équateur (AEJ-S). Cela construit une première base de réflexion sur les conditions météorologiques favorables aux intrusions. Cependant rien ne les relie à l'intensité du pic et sa variabilité.

De cette première analyse, diverses questions ressortent : la variabilité est-elle contrôlée essentiellement par la circulation atmosphérique ? Y a-t-il effectivement des conditions

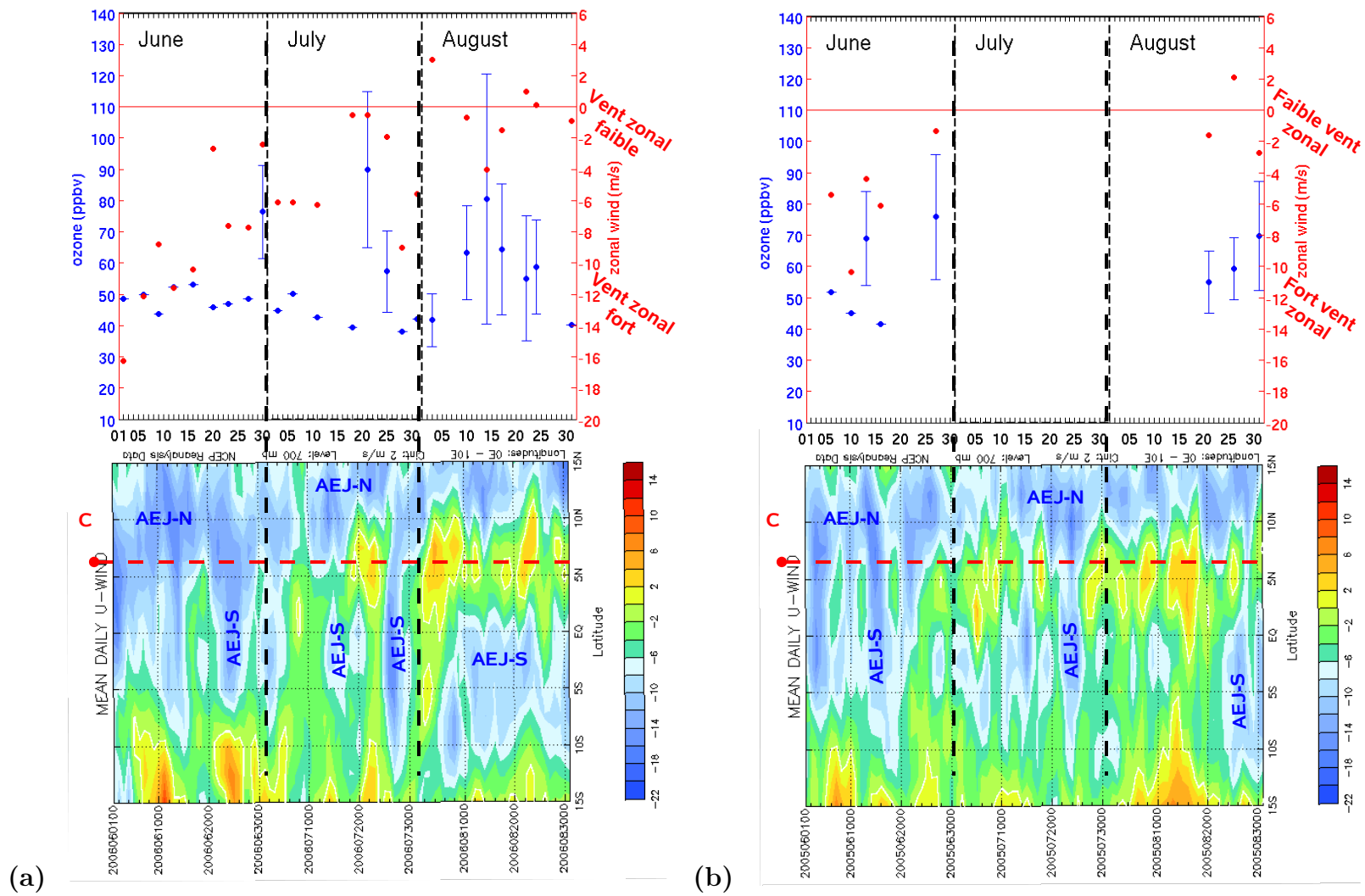


FIGURE 6.8 – (a) : Séries temporelles sur l'été 2006. La figure du haut montre la moyenne de la concentration d'ozone (bleu) et du vent zonal (rouge) dans la couche 600-800 hPa recueillis sur les radiosondages. Les barres d'erreurs matérialisent la présence d'un pic d'ozone et son amplitude en ppbv. La figure du bas représente la série temporelle de la moyenne entre 0°E et 10°E du vent zonal issu des réanalyses NCEP à 700 hPa entre 15°S et 15°N. La ligne horizontale rouge y matérialise la latitude de Cotonou. (b) : Séries temporelles sur l'été 2005. Comme pour (a), sauf pour le mois d'août 2005, pour lequel les moyennes sont faites entre 550 et 750 hPa sur les radiosondages.

météorologiques favorables à ces intrusions ? La variabilité journalière (amplitude et localisation) des émissions elles-mêmes rentre-t-elle en compte ? Les concentrations des maxima d'ozone sont-elles contrôlées par l'amplitude des émissions ? l'âge du panache ? un mélange avec de l'air océanique plus propre ? une contribution d'émissions plus locales (anthropique, éclairs) ? Et finalement : les modèles sont-ils capables de reproduire de telles signatures ? Si oui, la modélisation peut-elle nous apporter des éléments de réponses ? Et si oui, quel type de modélisation pour quelles réponses ?

L'approfondissement de ce sujet nécessite de faire un pas vers la modélisation dans le but de (i) appuyer les premières conclusions et (ii) tenter de répondre à tout ou partie des questions posées.

Chapitre 7

Modélisation du transport inter-hémisphérique des feux de biomasse

Sommaire

7.1	Modélisation à l'aide de modèles de chimie-transport	159
7.1.1	Présentation des modèles de chimie-transport	160
7.1.2	Comparaison de modèles, GEOSChem et MOCAGE	161
7.1.3	Signatures chimiques des feux de biomasse dans GEOSChem . . .	164
7.1.4	Conclusion	171
7.2	Etude lagrangienne	172
7.2.1	Présentation du modèle Flexpart	172
7.2.2	Prévision du transport du panache	173
7.3	Conclusion	177

Durant la saison humide de l'Afrique de l'Ouest, les feux de biomasse ont lieu au sud de l'équateur et l'analyse des profils verticaux de CO et d'O₃ au dessus des villes du Golfe de Guinée échantillonnées par MOZAIC a montré l'existence d'un transport inter-hémisphérique des panaches de fumée du sud vers le nord en juin-juillet-août [Savauge *et al.*, 2005, 2007a]. Les sondages ozone à Cotonou au Bénin ainsi que des mesures avions faites durant la campagne AMMA ont confirmé l'existence de ce transport (chapitres 5 et 6, Mari *et al.* [2008]; Reeves *et al.* [2009]). Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent que la fréquence des intrusions et l'amplitude de la signature en ozone sont très variables (d'une année sur l'autre et lors une même saison). Une analyse des champs météorologiques a montré l'importance de la position du jet d'est africain (AEJ) et la présence du jet d'est au dessus de l'Afrique dans l'hémisphère sud (vers -5-10°S) favorisant le transport vers l'ouest au dessus du Golfe de Guinée.

Savauge *et al.* [2007a] ont étudié les processus méso-échelles de ce transport inter-hémisphérique en se basant sur un cas d'étude enregistré à Lagos. En effet les rétro-trajectoires effectuées dans un contexte climatologique dans [Savauge *et al.*, 2005] n'incluaient ni les phénomènes de diffusion ni ceux de la convection et utilisaient des analyses météorologiques en moyenne mensuelle ou bien des analyses toutes les 6h. Ces rétro-trajectoires ne parvenaient pas à reproduire les phénomènes d'injection dans la troposphère libre. Savauge *et al.* [2007a] ont utilisé le modèle méso-échelle Méso-NH pour étudier la dynamique des masses d'air transportant les fumées et dériver des trajectoires pour relier la région réceptrice aux sources. Ils montrent qu'une cellule de basses couches (en dessous de 2 km) est formée vers 20°E et 5°S et s'étend sur quelques centaines de kilomètres. Elle résulte d'un gradient de température de surface entre les zones semi-arides de l'hémisphère sud et les régions plutôt humides de la forêt tropicale du nord. Un jet d'est au dessus de cette cellule (vers 0°N) est produit de façon similaire au jet d'est africain (AEJ) de l'hémisphère nord mais de moindre intensité et étendue. Ils ont proposé un schéma conceptuel de ce transport des feux : un transport vers le nord par un flux du sud-est dans l'HS, puis un transport vertical par cette cellule de basse couche jusque dans la troposphère libre où le jet d'est transporte les polluants jusque Lagos. Ils notent aussi une possible élévation des masses d'air par la convection associée à la ZCIT. Cette étude est un premier pas vers la compréhension du transport inter-hémisphérique sud-nord des panaches de fumées des feux de biomasse. Cependant de multiples questions restaient en suspend à propos des différents processus dynamiques, de leur lien avec la variabilité des intrusions, de la quantification de la production d'ozone lors de ces processus dynamiques et de la contribution relative des émissions des feux sur les concentrations d'ozone dans les basses couches locales et dans la troposphère de l'Afrique de l'Ouest.

Ce chapitre s'appuie essentiellement sur des études numériques et s'articule autour de différentes questions :

- Les modèles globaux de chimie-transport sont-ils capables de reproduire ces signatures ? en CO ? en O₃ ? Si oui, peut-on quantifier l'influence de ce transport inter-hémisphérique sur la distribution de l'ozone en Afrique de l'Ouest ? Si non, quelles

sont les limitations de ces modèles ? (Section 7.1)

- Les modèles lagrangiens à plus fines résolutions (temporelle et spatiale) permettent-ils l'étude du transport des polluants ? Comment transportent-ils les polluants et quelles conclusions peut-on en tirer concernant la circulation atmosphérique favorisant les intrusions en Afrique de l'Ouest ? (Section 7.2)
- Quel est le bilan des connaissances sur ce transport à ce jour (les études n'étant pas closes !) ? Que peut-on recommander pour les études futures ? Quelles questions restent en suspend et comment pourrait-on y répondre ? (Section 7.3)

7.1 Modélisation à l'aide de modèles de chimie-transport

Les modèles de chimie-transport (CTMs) permettent l'étude de la composition chimique de l'atmosphère relativement à des processus d'échelles synoptiques, comme par exemple l'analyse des transports intra ou inter-continentaux tout en décrivant la composition chimique de l'atmosphère au cours de ces transports. Pour comprendre la variabilité des profils d'ozone recueillis à la verticale de Cotonou, les CTMs sont des outils adaptés pour simuler à la fois le transport et la composition chimique des panaches des feux de biomasse.

La première comparaison entre le modèle GEOS-Chem et les observations in-situ MOZAIC et satellites de TOMS au dessus d'Abidjan (entre autre station tropicale) a été faite dans *Martin et al.* [2002], montrant que le modèle reproduisait correctement le cycle saisonnier des observations in-situ, alors que celui-ci était mal restitué par les données spatiales de TOMS. *Sauvage et al.* [2007b] ont utilisé GEOS-Chem pour évaluer la compatibilité de diverses mesures satellites (GOME pour les colonnes de NO_2 et HCHO, OTD et LIS pour les éclairs) et pour étudier les processus contrôlant l'ozone troposphérique dans les tropiques. Ils ont trouvé que dans la haute troposphère, l'ozone est très sensible à la distribution spatiale des éclairs, montrant ainsi l'importance d'une redistribution locale des éclairs dans le modèle à partir des données satellites de OTD et LIS. Des contraintes sur les émissions de surface de NO_x et de COVs en utilisant des mesures des colonnes de NO_2 et de HCHO (respectivement) de l'instrument spatial GOME ont permis d'améliorer sensiblement les simulations relativement aux données in-situ MOZAIC, essentiellement en Afrique, où l'ozone de la basse troposphère est très sensible aux émissions de surface. Un test de sensibilité aux champs météorologiques utilisés a montré l'influence du schéma de convection utilisé et son effet sur la distribution de l'ozone et ses précurseurs. Cette version améliorée du modèle a ensuite été utilisée pour évaluer les facteurs contrôlant l'ozone troposphérique tropicale et le maximum d'ozone observé au dessus de l'océan Atlantique sud [*Sauvage et al.*, 2007c]. La source de NO par les éclairs participe majoritairement à la production d'ozone au dessus de l'Atlantique alors que les sources de surface, d'intensité pourtant équivalente ont un impact 4 à 6 fois plus faible sur la colonne troposphérique d'ozone. Cependant durant la saison humide (JJA), les concentrations d'ozone de l'Afrique

de l'Ouest sont principalement affectées par les émissions de NO par les sols puis par les éclairs. Ces travaux de modélisation montrent que les feux de biomasse de l'hémisphère sud semblent peu contribuer aux colonnes troposphériques d'ozone dans cette région en moyenne saisonnière durant l'année 2000.

Le modèle MOCAGE a récemment été utilisé dans le cadre de AMMA par *Barret et al.* [2008] soulignant le lien entre la variabilité des concentrations de CO dans la haute troposphère de l'Afrique de l'Ouest et celle du transport par le jet d'est tropical (TEJ) et l'anticyclone de la mousson asiatique entre l'Asie et l'Afrique.

La discussion développée ici est centrée autour de la saison humide 2006 de l'Afrique de l'Ouest et le transport interhémisphérique des feux de biomasse. Elle s'articule en particulier autour des résultats obtenus avec le modèle GEOS-Chem, lors d'un séjour ATUPS de 3 mois (mai 2008-juillet 2008) dans le groupe "Atmospheric Chemistry Modeling" dirigé par Daniel J. Jacob à l'Université de Harvard, Cambridge, MA, USA. Cependant il est fait aussi mention du modèle MOCAGE (Météo France), dans la section 7.1.2 où une comparaison de modèles est faite.

7.1.1 Présentation des modèles de chimie-transport

GEOS-Chem GEOS-Chem est un modèle 3D de chimie-transport forcé par les champs d'analyses météorologiques "Goddard Earth Observing System" (GEOS) du "NASA Global Modeling and Assimilation Office". La version du modèle utilisée est la v8-01-01. Une description du modèle est donnée dans *Bey et al.* [2001] ainsi que sur le site web du modèle <http://www.as.harvard.edu/ctm/geos/doc/man/>. Différentes versions de champs météorologiques sont disponibles. Pour l'année 2006, j'ai pu utiliser GEOS-4 et GEOS-5 qui ont respectivement 30 et 47 niveaux verticaux en σ -pression entre la surface et 10 hPa. La résolution horizontale utilisée est de $2^\circ \times 2.5^\circ$. Ces champs sont fournis toutes les 6h (3h pour les variables de surface et les hauteurs de mélange). L'advection est calculée avec un pas de temps de 15 minutes avec une méthode de flux semi-lagrangiens. Pour la convection humide, le modèle utilise un schéma à flux de masse de convection, d'entraînement et de déentraînement d'après *Allen et al.* [1996a,b]. Le modèle inclut une chimie troposphérique détaillée du système O_3 - NO_x -COVs ainsi que des aérosols et leur précurseurs (environ 90 espèces et 300 réactions).

Les principales émissions de gaz en trace considérées sont :

- l'inventaire EDGAR 2000 pour les émissions anthropiques [*Olivier et al.*, 2005], ainsi que des inventaires régionaux pour l'Europe (EMEP), le Mexique (BRAVO), l'Asie du Sud-Est (STREETS) et les Etats-Unis (EPA/NEI99),
- les émissions du modèle MEGAN pour les biogéniques [*Guenther et al.*, 1995, 2006],
- l'inventaire GFEDv2 pour les feux de biomasse [*van der Werf et al.*, 2006],
- des sources de NO_x par les sols utilisant une version modifiée de l'algorithme de *Yienger et Levy II* [1995] et décrit dans *Wang et al.* [1998], par les avions et par les éclairs cette dernière incluant la redistribution locale décrite dans *Sauvage et al.*

[2007b].

MOCAGE MOCAGE (MODèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle) a été développé par Météo France et récemment évalué par *Bousserez et al.* [2007]; *Teyssèdre et al.* [2007]; *Ricaud et al.* [2007]. Il utilise un schéma d'advection semi-lagrangien [*Josse et al.*, 2004]. Le modèle est nourri par les analyses du centre européen ECMWF toutes les 6h. Les vitesses verticales sont calculées à partir des champs de vent en imposant la conservation de la masse sur chaque colonne atmosphérique. Les simulations sont faites sur une grille horizontale de $2^\circ \times 2^\circ$ et sur 47 niveaux verticaux hybrides (σ , P) entre la surface et 5 hPa. Les processus convectifs sont paramétrisés par le schéma de *Bechtold et al.* [2001]. La diffusion turbulente est quant à elle calculée par le schéma de *Louis* [1979]. Le schéma chimique utilisé est RACMOBUS combinant le schéma stratosphérique REPROBUS [*Lefèvre et al.*, 1994] et le schéma troposphérique RACM [*Stockwell et al.*, 1997].

Les principales émissions de gaz en trace considérées sont :

- l'inventaire RETRO pour les émissions anthropiques [*Schultz et al.*, 2005] sauf pour l'Afrique où l'inventaire AMMABB (C. Liousse) est pris en compte à la place,,
- l'inventaire GEIA pour les émissions biogéniques,
- pour les feux de biomasse, l'inventaire GFEDv2 [*van der Werf et al.*, 2006] sauf pour l'Afrique où l'inventaire AMMABB (C. Liousse) est pris en compte à la place,
- une source de NO par les éclairs résultant d'une paramétrisation implémentée dans le schéma de convection selon *Mari et al.* [2006].

7.1.2 Comparaison de modèles, GEOSChem et MOCAGE

La comparaison présentée ici se base en partie sur la présentation orale faite lors de la 10ème conférence internationale de l'IGAC à Annecy en septembre 2008 : M. Saunio, C. Mari, V. Thouret, B. Sauvage, D. J. Jacob, "Ozone enhancement over Cotonou during the wet season : Combined influence of biomass burning and local anthropogenic pollution". Les résultats présentés sur GEOSChem sont issus de mon travail à Harvard et ceux sur MOCAGE sont le fruit du travail de Brice Barret au Laboratoire d'Aérodynamique. GEOSChem est forcé avec les champs météorologiques GEOS4. La période étudiée est la saison humide 2006, seuls les résultats obtenus pour le mois d'août sont présentés. Ceux des mois de juin ou juillet sont sensiblement les mêmes en moyenne mensuelle.

Distribution de monoxyde de carbone L'altitude moyenne des panaches observés pendant l'été 2006 à Cotonou correspond à une pression de 700 hPa. Nous présentons donc la distribution de CO, qui est un bon traceur pour le transport des feux de biomasse, à cette altitude sur la Figure 7.1.a pour les modèles GEOSChem et MOCAGE. Les deux modèles simulent correctement un panache de CO qui s'étend depuis la région des feux, où les concentrations sont maximum vers l'océan Atlantique. MOCAGE semble transporter

le panache vers l'ouest plus efficacement que GEOSChem. Les valeurs absolues de CO ne sont cependant pas comparables car les deux modèles n'utilisent pas les mêmes inventaires d'émissions, celui de MOCAGE ayant des flux plus forts. La comparaison faite ici est donc qualitative et porte essentiellement sur la forme du panache. La distribution verticale moyenne de CO à Cotonou est présentée sur la Figure 7.1.b. Les concentrations de CO dans la moyenne troposphère sont bien reproduits dans GEOSChem relativement à la climatologie MOZAIC à Lagos. Par contre, les concentrations de CO en surface sont trop faibles et le modèle ne simule qu'une faible augmentation du CO et à une altitude plus basse que les observations (800 hPa au lieu de 700 hPa). MOCAGE est en bon accord avec Lagos en dessous de 500 hPa et surestime le CO aux plus hautes altitudes. Cependant, les concentrations de CO vers 800-600 hPa sont sous-estimées, le modèle ne reproduisant pas de signature des intrusions du sud.

Les modèles parviennent à transporter les panaches de feux vers l'ouest au dessus de l'océan Atlantique mais pas suffisamment vers le nord. Les concentrations de CO sont trop faibles au niveau de la côte de Guinée, ce qui ne permet pas de simuler correctement la forme du profil vertical. Diverses raisons peuvent expliquer ces différences entre les observations et les modèles. L'inventaire d'émission utilisé dans GEOSChem (GFEDv2) sous-estime peut-être les émissions (voir la comparaison modèle/satellite). Cependant l'inventaire de C. Lioussé (AMMABB, inventaire spécial AMMA) inclu dans MOCAGE prescrit des émissions plus importantes (facteur ~ 1.5). De grandes incertitudes existent sur les inventaires d'émissions des feux de biomasse établis à partir de données satellites (pixels de feux ou surfaces brûlées). En effet, les produits satellites entraînent de larges incertitudes sur les estimations des surfaces et leur localisation [Boschetti *et al.*, 2004; Hyer *et Reid*, 2009], à ceci s'ajoutent les incertitudes sur les facteurs d'émissions et la quantité de biomasse brûlée. Le mélange dans la couche limite et les hauteurs d'injection des feux peuvent être mis en cause. Cependant, Labonne *et al.* [2007] ont montré que les gaz et particules émises par les feux en Afrique sont injectés au sein de la couche limite. Dans GEOSChem, la couche limite subit un mélange total, ce qui revient à injecter les feux de façon homogène dans toute la couche limite. Dans MOCAGE, les gaz émis par les feux sont injectés entre la surface et 1 km. Pour élever les particules dans la troposphère libre, il faut que le transport vertical (de grande échelle ou par convection) se fasse correctement. L'influence des champs météorologiques est discutée dans la suite.

Distribution d'ozone Les distributions d'ozone à 700 hPa calculées par les deux modèles sont présentées sur la Figure 7.1.c. Un maximum d'ozone est simulé au dessus de la région des feux comme pour le CO. Pour les deux modèles, une production d'ozone a bien lieu sous le vent du panache au dessus de l'océan Atlantique. Des valeurs relativement fortes (70-80 ppbv) sont obtenues dans le Golfe de Guinée avec MOCAGE, mais les valeurs proches de la côte restent faibles. Dans GEOSChem, le panache d'ozone semble plus étendu et plus au sud que dans MOCAGE. La côte de Guinée est soumise à de faibles valeurs d'ozone (~ 50 ppbv), valeurs correspondant à des valeurs de fond d'après les observations.

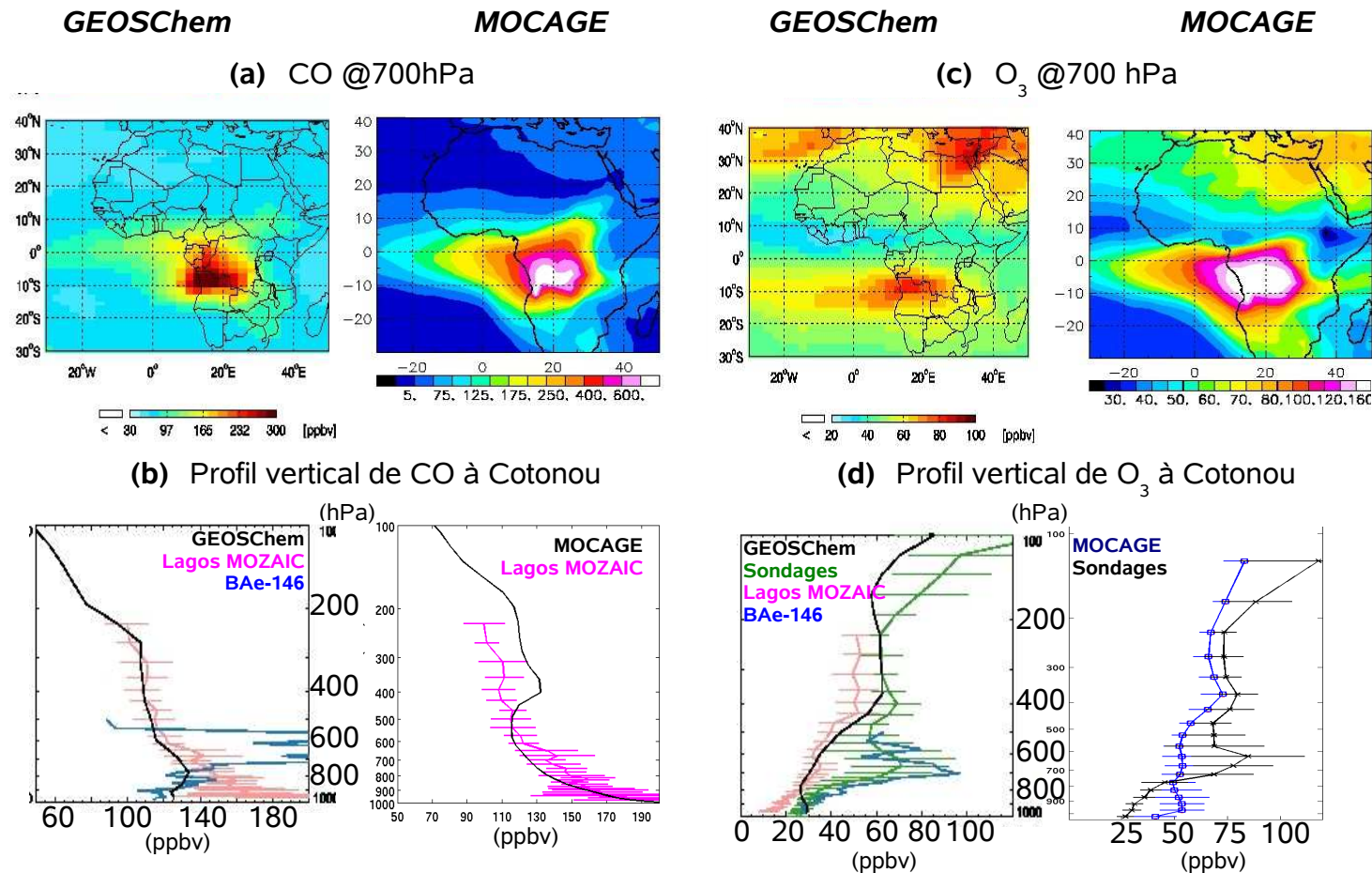


FIGURE 7.1 – (a) Distributions moyennes à 700 hPa et (b) profils verticaux de CO en ppbv au mois d’août 2006 simulés par GEOSChem (à gauche) et MOCAGE (à droite). Les profils de GEOSChem sont comparés à la climatologie MOZAIC mesurée à Lagos et aux mesures du BAE-146 durant la SOP2 de AMMA entre 5.5°N et 7°N. (c) Distributions moyennes à 700 hPa et (d) profils verticaux d’ozone en ppbv au mois d’août 2006 simulés par GEOSChem (à gauche) et MOCAGE (à droite). Les profils sont comparés à la climatologie MOZAIC mesurée à Lagos, aux mesures du BAE-146 durant la SOP2 de AMMA entre 5.5°N et 7°N ainsi qu’à la moyenne des sondages ozone de ce même mois.

Il semble cependant que le minimum d’ozone dans sa distribution latitudinale se situe plus au sud dans GEOSChem qu’il ne l’est dans MOCAGE. Aussi la forme des panaches de CO et d’O₃ sont semblables entre elles dans MOCAGE alors qu’elles sont vraiment différentes dans GEOSChem. Les profils verticaux d’ozone à Cotonou sont présentés sur la Figure 7.1.d. Les niveaux de surface sont bien reproduits par GEOSChem et sur-estimés par MOCAGE. Dans la haute troposphère, le minimum d’ozone, résultant de la convection [Sauvage et al., 2007d; Saunoy et al., 2008; Reeves et al., 2009], vers 250 hPa est bien reproduit par MOCAGE. Par contre GEOSChem simule un minimum plus haut, vers 150 hPa. MOCAGE simule une très faible augmentation du niveau d’ozone entre 700 et 500 hPa. Par contre GEOSChem ne reproduit pas de signature semblable, mais est en accord avec la climatologie MOZAIC à Lagos jusque 400-500 hPa. Les différences de niveau d’ozone en surface entre Cotonou et Lagos résultent de pollutions urbaines différentes dans la couche limite.

7.1.3 Signatures chimiques des feux de biomasse dans GEOSChem

Dans la suite la discussion porte essentiellement sur les résultats obtenus à partir du modèle GEOSChem. Cependant les conclusions ressortant de cette discussion peuvent servir à une réflexion générale sur les capacités des CTMs à reproduire ce transport inter-hémisphérique des panaches de fumée et la production d’ozone dans ces panaches. Un test sur les champs météorologiques (GEOS4 / GEOS5) pour étudier l’influence du transport et de la convection sur la distribution des gaz en trace est effectué. Des comparaisons modèle-satellite sont ensuite discutées pour illustrer les biais du modèle. Il est important de noter que les résultats obtenus ici avec GEOS5 utilisent la première version (0.1) de ces analyses météorologiques. Une nouvelle version sera prochainement disponible pour notre période d’étude (2.0). Des différences significatives sur les flux de masses convectifs sont attendues entre ces deux versions. Aussi au moment où ces simulations ont été faites, une erreur dans la formulation de l’épaisseur optique de GEOS5 était encore présente dans le code, ce qui pourrait avoir eu des implications sur les distributions des gaz en trace. L’épaisseur optique (OD, Optical Depth) donnée dans GEOS5 est l’OD dans le nuage et non la moyenne sur la grille. En présence de nuage, l’OD a donc été sur-estimée dans le modèle, réduisant ainsi les taux de photolyses. La zone d’étude étant proche de la ZCIT où de nombreux nuages sont présents, l’effet y est sans doute significatif. Malheureusement une nouvelle simulation incluant la correction de cette erreur n’a pas été faite. Les résultats présentés avec le forçage GEOS5 sont donc préliminaires et sujets à modification.

Influence du forçage dynamique Dans ce paragraphe nous comparons deux simulations GEOSChem faites à la même résolution, avec les mêmes inventaires d’émissions (sauf ceux dépendant des conditions de surface comme les émissions de NO par les sols et les biogéniques par la végétation), mais avec un forçage météorologique différent. Cette différence implique des champs de vents différents mais aussi un schéma de convection et

un nombre de niveaux verticaux différents. GEOS5 ayant plus de niveaux verticaux que GEOS4 (47 contre 30), le niveau 6 de GEOS4 est comparé à la moyenne sur les niveaux 16 à 19 de GEOS5, ce qui correspond à une couche comprise entre 650 et 750 hPa environ.

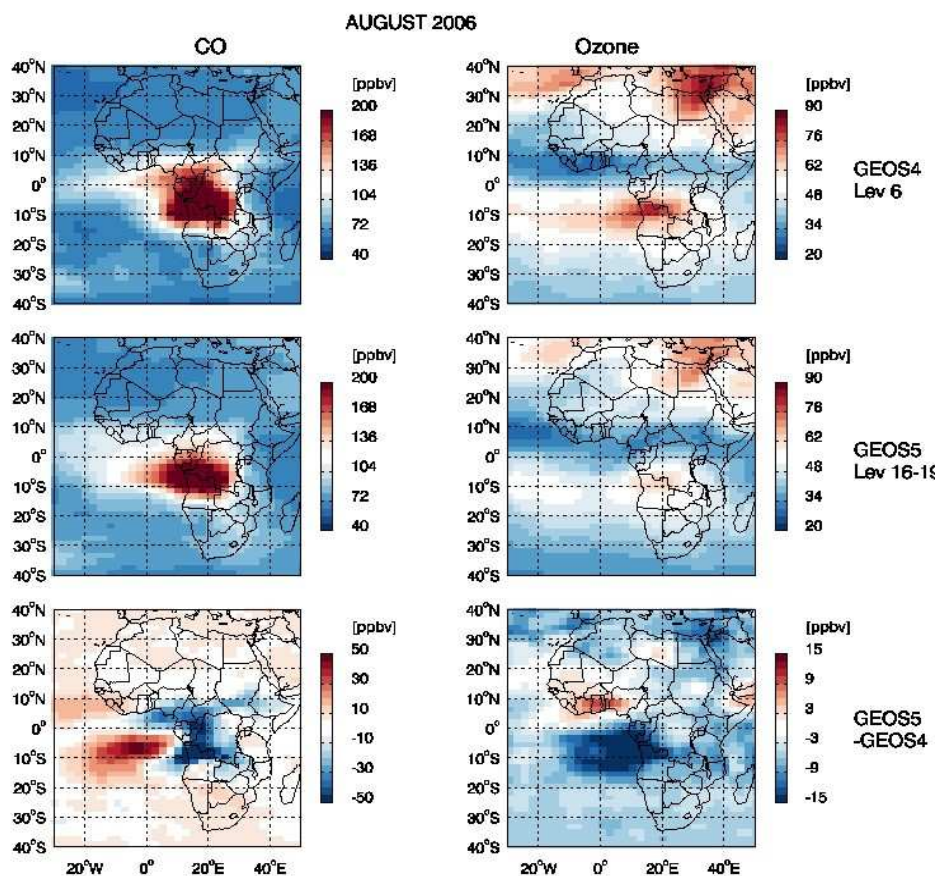


FIGURE 7.2 – Distributions moyennes de CO (à gauche) et d’ozone (à droite) en ppbv pour le mois d’août 2006 entre ~ 750 hPa et ~ 650 hPa simulés par GEOSChem avec le forçage GEOS4 (haut) et GEOS5 (milieu), et la différence GEOS5-GEOS4 (bas).

La distribution de CO simulée avec chacun des deux forçages dynamiques est présentée sur la Figure 7.2 (à gauche). La forme et la position du panache diffèrent entre les deux simulations : le panache de CO avec le forçage des analyses GEOS5 est moins étendu vers le nord au dessus du continent et plus allongé vers l’ouest au dessus de l’océan Atlantique. Alors que les champs de vent sont sensiblement semblables et que leur différence n’est que de quelques m.s^{-1} , la forme du panache varie, favorisant un transport continental ou bien océanique. Aussi des concentrations moindres sont simulées au dessus de la région source des feux dans la simulation utilisant GEOS5. Le nombre de niveaux variant entre

les deux simulations, une dilution des espèces plus importante avec les champs GEOS5 peut intervenir et expliquer en partie ces plus faibles concentrations de CO.

Les distributions d’ozone sont aussi affectées par ces différences de forçage. Il est nécessaire de prendre aussi en compte la photochimie et en particulier la distribution des oxydes d’azote pour expliquer les différences de distributions d’ozone. De manière générale, il y a moins d’ozone produit sous le vent des feux avec GEOS5 qu’avec GEOS4, car les concentrations d’oxydes d’azote y sont plus faibles. Sur la côte de Guinée, les plus fortes concentrations d’ozone avec GEOS5 ne sont pas dues aux émissions de feux de biomasse du sud. Les émissions de NO par les sols dans GEOSChem sont fonction des conditions de surface des sols et de l’historique des précipitations. La comparaison de ces émissions en Afrique de l’Ouest montre que les flux de NO calculés en utilisant GEOS5 comme forçage sont plus forts, expliquant des concentrations de NO_x et PAN plus élevées et donc une production d’ozone accrue (le régime étant limité en NO_x). Quoiqu’il en soit aucune des deux simulations ne rend compte d’une signature significative des feux de biomasse sur la côte de Guinée dans la distribution de l’ozone. La différence de schéma de convection entre GEOS4 et GEOS5 joue un rôle essentiellement dans la haute troposphère et assez peu à l’altitude considérée. Cependant la source de NO par les éclairs est liée à la convection et influence fortement les concentrations de NO_x en haute et moyenne troposphère [Savvage et al., 2007c; Saunoy et al., 2008] et donc d’ozone. Savvage et al. [2007c] ont examiné la sensibilité du modèle au forçage (GEOS3 vs GEOS4) et montré que la convection et l’épaisseur optique (OD) sont les sources majeures de l’incertitude sur la capacité oxydante de l’atmosphère et entraînent une variation de 10-20% de l’ozone dans la haute et moyenne troposphère. L’erreur liée à la mauvaise prise en compte de l’OD avec GEOS5 ne peut être quantifiée ici.

Comparaisons Modèle-Satellite Dans ce paragraphe, nous évaluons le modèle en le comparant à des mesures satellites : les colonnes troposphériques de CO mesurées par AIRS et concentrations de CO et d’ O_3 mesurées par TES à 680 hPa.

AIRS vs GEOSChem forcé avec GEOS4 La colonne de CO calculée par le modèle (avec application des "averaging kernels") est comparée aux mesures satellites de AIRS en moyenne mensuelle tout d’abord (Fig. 7.3). Le modèle simule de fortes colonnes de CO dans les régions tropicales soumises aux feux de biomasse, en accord avec les mesures. Par contre il sous-estime de 30% environ la colonne de CO aux hautes latitudes de l’hémisphère nord. Malgré le biais positif de AIRS observé dans des études précédentes (voir Section 6.3.2), le modèle semble être en bon accord dans l’ensemble des régions tropicales (en particulier l’Indonésie et l’Amérique du Sud). Cependant il sous-estime fortement (30-45%) la colonne de CO dans la partie australe de l’Afrique, au dessus de la région des feux. Un zoom sur l’Afrique montre que GEOSChem sous-estime le CO au dessus de la région source de 40% et sous le vent du panache au dessus de l’océan Atlantique de 20%. Ces résultats laissent penser que les émissions par les feux de biomasse sont sous-estimées en

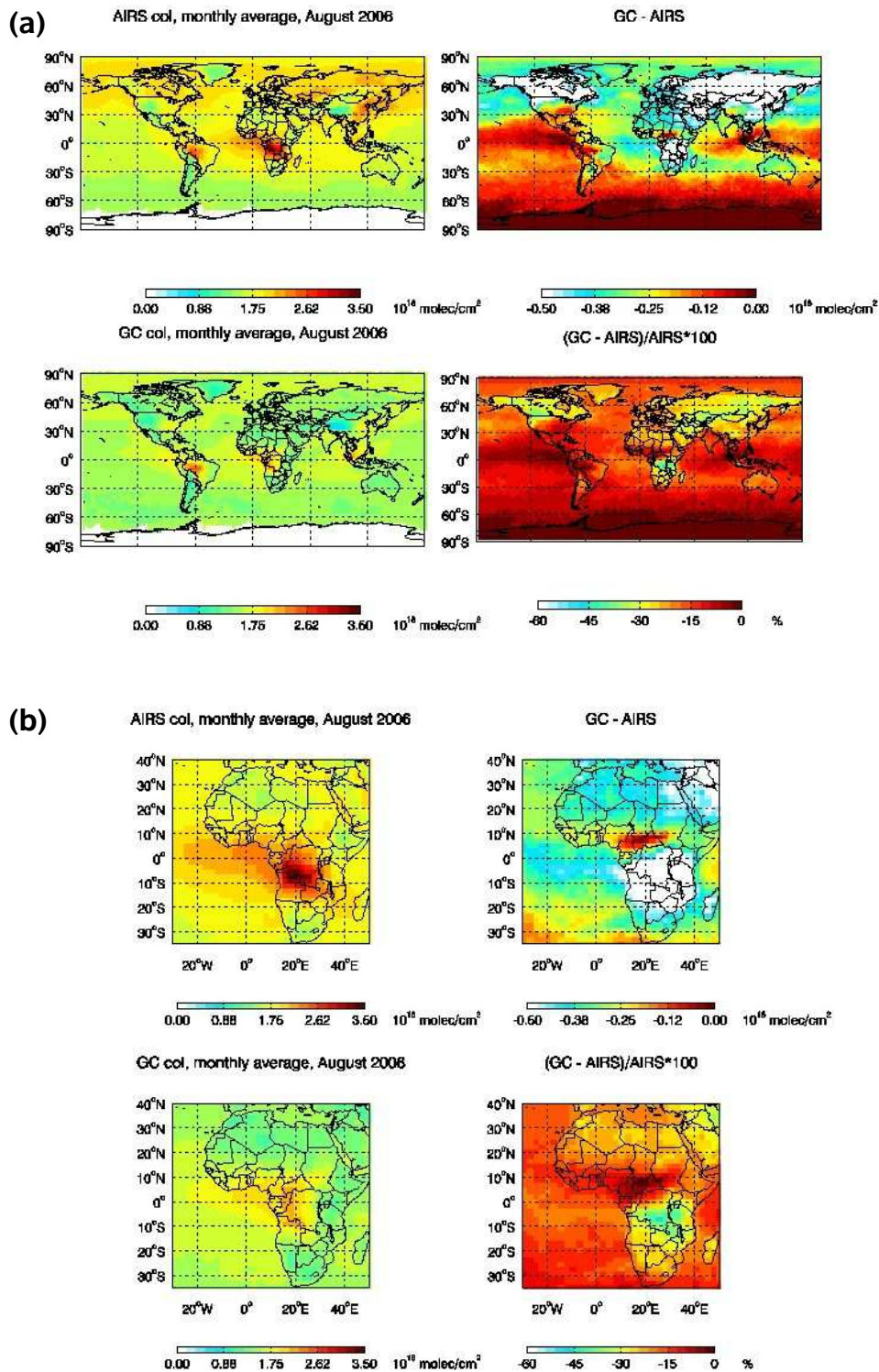


FIGURE 7.3 – Colonnes de CO en molécules.cm² mesurées par AIRS et calculé par GEO-SCHEM (forçage GEOS4) ainsi que leur différences absolue et relative sur l'ensemble du globe (a). Zoom sur l'Afrique en (b).

Afrique dans l'inventaire GFEDv2, comme mentionné précédemment. En supposant que ces émissions soient augmentées (ce qui sera le cas dans la prochaine version GFEDv3), il est probable qu'un meilleur accord modèle-satellite en résulterait au dessus et sous le vent de la région source. Cependant, si le transport continental vers le nord est sur-estimé avec GEOS4, cette amélioration des émissions diminuerait l'accord modèle-satellite au nord de la région des feux.

Dans la section 6.3.2, des données journalières de AIRS ont été montrées. Ces mêmes données sont utilisées pour extraire une variation temporelle de la colonne de CO à la verticale de Cotonou, ou tout du moins dans sa région. Les données sont filtrées en latitude/longitude et seules sont conservées les données appartenant à la maille de GEOSChem contenant Cotonou et centrée sur 6°N-2.5°E. Elles sont tracées en fonction du temps sur la Figure 7.4 avec leur moyenne et la valeur de la colonne calculée par GEOSChem sur ce point de grille. La variation temporelle des données de AIRS montrent une augmentation de la colonne sur les premiers jours d'août et une valeur maximale de 13 août. Ensuite les valeurs restent élevées puis rediminuent à la fin du mois. Un maximum secondaire est aussi visible le 24. Cette variation est semblable à celle observée sur les amplitudes des pics d'ozone sur les radiosondages en août 2006. Les colonnes simulées par GEOSChem sont, de manière générale plus faibles que les mesures, mais elles semblent suivre les mêmes variations temporelles à quelques exceptions près, en simulant des maxima le 13 et le 24. Cette comparaison montre que le modèle semble capable de reproduire une signature du transport inter-hémisphérique et une certaine variabilité dans les panaches de CO, même faible et pas tout à fait à la bonne altitude (Fig. 7.1). Cela signifie qu'il inclut (une partie du moins) des éléments jouant un rôle sur la variabilité du transport des panaches.

TES vs GEOSChem forcé avec GEOS5 L'instrument Tropospheric Emission Spectrometer (TES) embarqué sur le satellite AURA fournit des profils verticaux de CO et d'O₃. Dans des conditions de ciel clair, la résolution verticale de l'instrument sur l'estimation de l'ozone en visée au nadir est de 6 km avec une sensibilité à la fois dans la basse et la haute troposphère. Les mesures de TES ont été comparées à d'autres mesures satellites [Luo *et al.*, 2007] et des mesures in-situ ozone [Worden *et al.*, 2007; Nassar *et al.*, 2008]. La version 2 de TES est utilisée pour l'ozone et le CO. Les mesures de TES sont filtrées selon Nassar *et al.* [2008] et GEOSChem est échantillonné sur les positions et les horaires de TES (Delta T < 1.5h). Les "averaging kernels" (AK) de TES sont appliqués sur les profils GEOSChem et finalement les données de TES sont moyennées sur la grille de GEOSChem. GEOSChem a été forcé avec les champs GEOS5 pour cette comparaison.

La Figure 7.5.a présente les concentrations d'ozone et de CO à 680 hPa mesurées par TES et calculées dans GEOSChem. Modèle et satellite mettent en évidence les régions des feux avec de fortes valeurs de CO. L'ozone présente de fortes valeurs aux moyennes latitudes de l'HN et dans les tropiques. L'application des AK entraîne une diminution des maxima, un lissage du profil GEOSChem. Par la suite TES est comparé avec GEOSChem (après applications des AK noté w/AK). De façon assez globale, le modèle (w/AK) semble

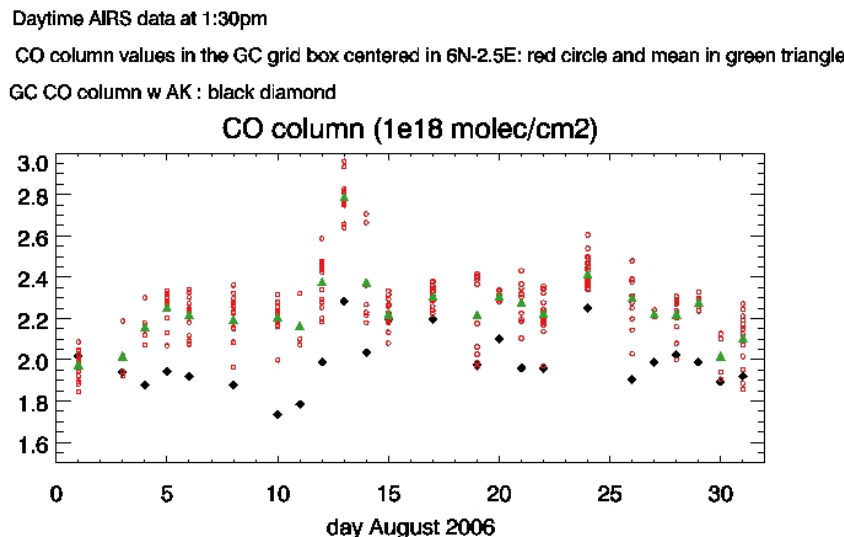


FIGURE 7.4 – Série temporelle des colonnes de CO en 10^{18} molécules. cm^2 mesurées par AIRS et calculé par GEOSChem (forçage GEOS4) pour le mois d'août 2006. Cercles rouges = données de AIRS trouvées dans le point de grille de GEOSChem centré sur 6°N - 2.5°E ; triangle vert = moyenne des données AIRS dans cette maille; diamant noir = colonne de CO simulée par GEOSChem.

être biaisé par le bas par rapport aux mesures de TES (en CO et en ozone). Il est intéressant de noter ici la forme que prend le panache de CO au dessus de l'Afrique et de le comparer à celui de l'ozone (données TES par exemple). Ce dernier est beaucoup plus étendu au dessus de l'océan Atlantique, reflétant la production d'ozone sous le vent des régions sources et sans doute l'impact des éclairs en tant que facteur dominant dans la production d'ozone au dessus de l'Atlantique sud [Savvage et al., 2007c].

Une comparaison plus fine est faite entre TES et GEOSChem en Afrique sur les Figures 7.5.b et 7.5.c pour le mois d'août 2006 en moyenne mensuelle. GEOSChem sous estime le CO par rapport à TES d'environ 20% au dessus du Golfe de Guinée mais aussi au dessus de la région des feux et sous le vent entre l'Afrique et l'Amérique du Sud. La comparaison pour l'ozone est moins facile car il y a plus de pixels vides (blanc) résultant d'un manque de données fiables. GEOSChem sous estime aussi l'ozone par rapport à TES. Alors que TES voit un minimum d'ozone dans une bande zonale centrée autour de 10°N , GEOSChem simule ce minimum plus au sud et centre la bande autour de l'équateur. Les concentrations d'ozone mesurée par TES au dessus des feux et du Golfe de Guinée sont faibles (~ 75 ppbv), du fait de la résolution de l'instrument et des AK qui ont un effet de lissage des profils verticaux, ne permettant pas de résoudre l'amplitude des pics. Les concentrations simulées par GEOSChem sont de l'ordre de 50 ppbv dans le Golfe de Guinée, valeur de fond mesurée par les radiosondages.

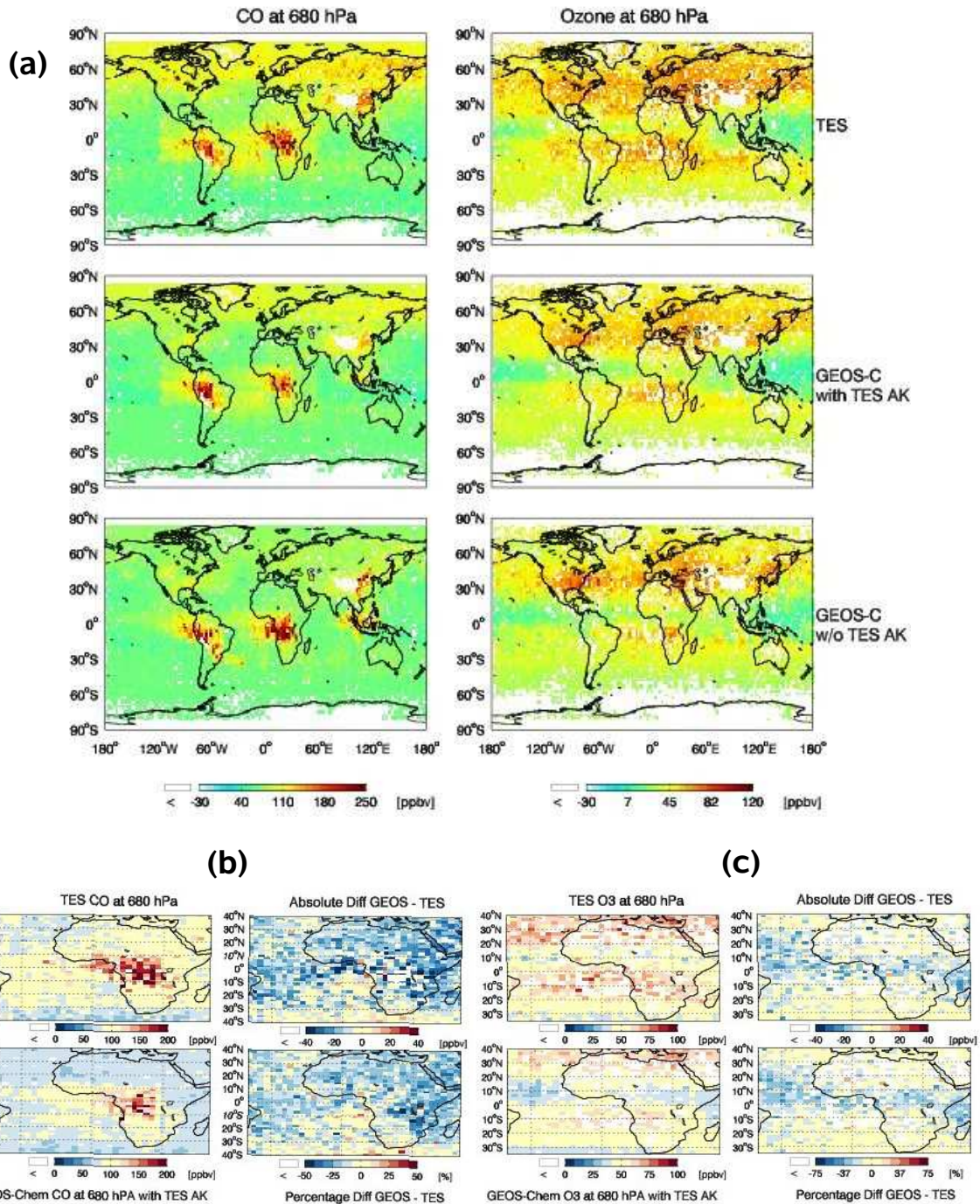


FIGURE 7.5 – (a) Concentrations de CO et d'O₃ à 680 hPa mesurées par TES et calculées dans GEOSChem (avec (w/AK) et sans (w/o AK) applications des "averaging kernels" de TES) au mois d'août 2006. Comparaison entre TES et GEOSChem(w/AK) des concentrations de CO (b) et d'O₃ (c) à 680 hPa en Afrique au mois d'août 2006.

7.1.4 Conclusion

Le transport interhémisphérique des feux de biomasse durant la mousson de l'Afrique de l'Ouest tel qu'il est simulé par les CTMs a été illustré précédemment. La première source d'incertitude dans cette étude résulte de l'inventaire d'émission utilisé dans le modèle. L'inventaire GFEDv2 semble sous-estimé les émissions en Afrique d'après les comparaisons modèle-satellite basées sur GEOSchem. La prochaine version de GFED (v3) ou l'inventaire spécial AMMA de C. Lioussé (AMMABB) proposent des quantités de polluants plus importantes. MOCAGE utilisant ce dernier inventaire simule des niveaux de CO et d'ozone plus élevés proche des sources. Cependant, cela ne semble pas suffire pour améliorer notablement les simulations dans la région de la côte guinéenne.

Le transport des polluants est l'un des points les plus critiques. En règle générale, les CTMs étudiés ici transportent les polluants émis par les feux et d'assez longue durée de vie, tels que le CO, vers l'ouest au dessus de l'océan et vers le nord au dessus du continent. Un regard sur la variabilité journalière de la colonne de CO dans GEOSchem a montré que les CTMs parvenaient à reproduire une certaine variabilité des intrusions en cohérence avec les mesures satellites et les radiosondages. Cependant ce transport est fortement sensible aux forçages météorologiques au sein d'un même modèle, faisant varier la forme du panache et favorisant un export plus ou moins important au dessus de l'océan. Le test aux champs météorologiques dans GEOSchem et la comparaison entre MOCAGE et GEOSchem souligne l'importance de la représentativité des champs de vent en Afrique. En particulier le panache de CO n'est pas suffisamment transporté vers le nord à la verticale de la côte guinéenne où les concentrations de CO vers 700 hPa restent faibles. La limite d'influence des vents Alizés du sud-est détermine l'extension vers le nord du panache, celle-ci est visiblement trop au sud dans les modèles. Les analyses météorologiques en Afrique souffrent en effet du manque d'observations servant à l'assimilation dans le calcul. L'ensemble des relevés météorologiques faits durant AMMA ont servi à recalculer des réanalyses ECMWF sur la période de la saison humide 2006 (du 1er mai au 30 septembre 2006) [Agustí-Panareda et Beljaars, 2008]. L'utilisation de ces nouveaux champs météorologiques dans les CTMs pourraient améliorer les simulations. Cependant la résolution des CTMs ($\sim 2^\circ$) est peut-être trop grossière pour résoudre les processus de transports interhémisphériques complexes subis par les polluants, tels qu'ils ont été décrits dans Sauvage et al. [2007a].

Des difficultés plus importantes sont notées concernant la simulation de l'ozone. Dans les deux modèles, une production d'ozone sous le vent est bien simulée. Cependant celle-ci ne se fait pas suffisamment au nord, proche de la côte. Ceci était attendu aux vues de la distribution des précurseurs d'ozone tel que le CO. Dans GEOSchem, le minimum d'ozone en latitude se situe plus au sud, expliquant les faibles valeurs d'ozone à la verticale de Cotonou. La comparaison modèle-satellite montre que l'ozone est généralement très sous-estimé et ne semble pas être suffisamment produit dans les panaches des feux et que la bande zonale du minimum d'ozone est souvent mal localisée, augmentant le biais des

modèles. La production d’ozone semble donc trop faible dans les modèles, en particulier lorsque la masse d’air devient plus âgée. L’ensemble de ces constatations empêchent une comparaison raisonnable avec les profils des radiosondages. Par conséquent la variabilité des concentrations d’ozone à la verticale de Cotonou ne peut être expliquée par les CTMs en l’état actuel des choses.

Dans le but de mieux appréhender le transport et les processus dynamiques intervenant dans le transport interhémisphérique, la chimie est mis de côté un instant. Un modèle avec une résolution plus fine et dédié à l’étude du transport des gaz et particules est plus adapté à cette problématique.

7.2 Etude lagrangienne

L’étude présentée dans cette section utilise le modèle de dispersion lagrangien Flexpart. Les modèles lagrangiens sont utilisés lors d’études de processus dynamiques tel que le transport de particules ou de gaz en trace sans réactions chimiques. Une utilisation en mode "forward" faite dans le cadre de la campagne AMMA pour obtenir une prévision des régions affectées par les panaches de fumées durant la SOP2 est décrite dans la Section 7.2.2, après présentation du modèle (7.2.1).

7.2.1 Présentation du modèle Flexpart

Le modèle Flexpart , développé en 1999 à l’Institut de Météorologie et de Physique de l’Université des Sciences et de l’Agriculture à Vienne, est un modèle de dispersion de polluants, gaz et particules. Mis au point récemment pour répondre à certaines situations d’urgences ainsi que pour des applications technologiques, il simule le transport à longue distance en tenant compte de la diffusion, des dépôts sec et humide et de la décroissance radioactive des polluants émis dans l’air à partir des sources. *Stohl et al.* [2005] en donnent une description extensive incluant les diverses paramétrisations utilisées. Le calcul des trajectoires et des paramètres diagnostiques est nourri par les champs d’analyses ECMWF aux échéances 00, 06, 12, 18h TU , et de prévisions à 03, 09, 15, 21h TU avec 60 niveaux verticaux sigma et une résolution de 0.5° par 0.5° . Flexpart fonctionnant avec des niveaux verticaux définis à hauteur constante, les champs diagnostiques de l’ECMWF sont interpolés sur ces 60 niveaux pour chaque point de maille en latitude/longitude. Le schéma de convection 1D développé par *Emmanuel et Zivkovic-Rothman* [1999] permet de paramétriser les processus convectifs sous-maille.

Une simulation Flexpart consiste à relâcher des particules disposées aléatoirement dans des boîtes définies en latitude/longitude/altitude. Chaque particule est ensuite soumise aux processus d’advection et de turbulence. Au bout d’un certain temps, l’ensemble des particules se présente sous la forme d’un nuage de particules, celui-ci représentatif de la

dispersion dans l'atmosphère dans le cas d'une simulation en avant ("forward") ou d'un processus de mélange dans le cas d'un mode en arrière ("backward").

7.2.2 Prévision du transport du panache

Cette section présente et résume l'article *Mari et al.* [2008] publié dans ACP : "Tracing biomass burning plumes from the Southern Hemisphere during the AMMA 2006 wet season experiment", C. H. Mari, G. Cailley, L. Corre, M. Saunois, J. L. Attié, V. Thouret, and A. Stohl, Atmos. Chem. Phys., 8, 3951-3961, 2008. Le détail de cette étude est disponible librement sur <http://www.atmos-chem-phys.net/8/3951/2008/acp-8-3951-2008.html>. L'étude se focalise sur la période de la SOP2 de AMMA soit entre le 25 juillet et le 31 Août 2006.

Présentation du modèle et objectifs de l'article Dans le cadre du programme AMMA, le modèle Flexpart a été couplé avec des émissions journalières d'un traceur de feux passif, dans le but de produire des cartes prévisionnelles de panaches pour savoir quelle région serait touchée par ces panaches (modèle GIRAFE-FLEXPART). La configuration du modèle répond donc à des contraintes inhérentes à une utilisation opérationnelle (optimisation du temps de calcul par exemple). Les données journalières des pixels de feux observés par l'instrument Moderate Resolution Imaging Sensor (MODIS) sont utilisées pour déterminer les régions sources [*Justice et al.*, 2002; *Giglio et al.*, 2003]. Seuls les points chauds d'indice de confiance de 100% sont conservés et cartographiés sur la grille du modèle. Chaque maille contenant au moins un point chaud est émettrice d'un traceur passif inerte (1000 particules par maille). Par conséquent le nombre de détection par point de grille n'est pas pris en compte, ce qui limite la discussion sur la concentration du traceur passif. Les particules sont émises pendant 48 h à un flux constant entre la surface et 3 km puis transportées pendant 10 jours. Cette hauteur d'injection a été confirmée par *Labonne et al.* [2007] avec une étude des couches d'aérosols vu par le lidar spatial CALIPSO. Dans la présente étude le cycle diurne des émissions n'est pas pris en compte et il n'a pas été tenté d'affiner les émissions du traceur passif par estimation des surfaces brûlées et utilisation de facteurs d'émission. Le traceur ne subit que les processus de transport et de dispersion ; ni chimie ni dépôt n'interviennent. Par conséquent, seul le transport du traceur est discuté et l'article a pour objectif de documenter les itinéraires empruntés par les panaches de feux de biomasse et de les relier aux conditions météorologiques afin de comprendre en partie du moins la variabilité des intrusions.

Circulation atmosphérique en Afrique de l'Ouest et Afrique centrale La circulation atmosphérique de l'Afrique de l'Ouest a été décrite en détail dans les chapitres précédents et en particulier lors de la période de mousson. Par contre nous nous sommes peu attachés à la circulation de l'Afrique équatoriale. De même dans la littérature, la

circulation de la MAO est bien renseignée alors que peu de choses sont développées sur l'Afrique équatoriale. L'article fait un point sur ces connaissances. En particulier, il présente la moyenne du vent zonal dans un plan altitude-latitude, dans un secteur ouest au dessus de l'Afrique de l'Ouest et de l'océan Atlantique (entre 30°O et 10°E) et dans un secteur est uniquement continental (entre 0°E et 30°E) (Figure 7.6). Trois jets d'est apparaissent : le jet d'est tropical (TEJ) dans la haute troposphère et deux jets de moyenne altitude vers 650 hPa (AEJ-N et AEJ-S). Le jet d'est africain dans l'hémisphère nord (AEJ-N), vers 15°N à cette saison, est très prononcé sur les deux secteurs avec une vitesse de l'ordre de 10 m.s^{-1} au centre. Par contre dans l'hémisphère sud, vers 5°S, l'AEJ-S est un jet moins intense ($4\text{-}6 \text{ m.s}^{-1}$ sur la partie continentale) et il est peu marqué au dessus de l'océan en moyenne mensuelle. L'existence d'un jet d'est de moyenne troposphère dans l'hémisphère sud a été mentionnée pour la première fois par *Burpee* [1972]. Sa localisation et son intensité ont ensuite été confirmées par *Nicholson et Grist* [2003] à partir de réanalyses NCEP et des données de radiosondages. Les auteurs ont montré la persistance des deux jets durant quelques mois ainsi que l'origine thermique de l'AEJ-S, résultat du contraste entre les régions semi-arides au sud et les régions couvertes par la forêt tropicale humide au nord. Notons aussi que l'AEJ-S se trouve à la verticale de la partie nord de la région des feux de biomasse et que la zone de convection se situe approximativement entre les deux jets d'est africains (voir la Figure 2 de l'article).

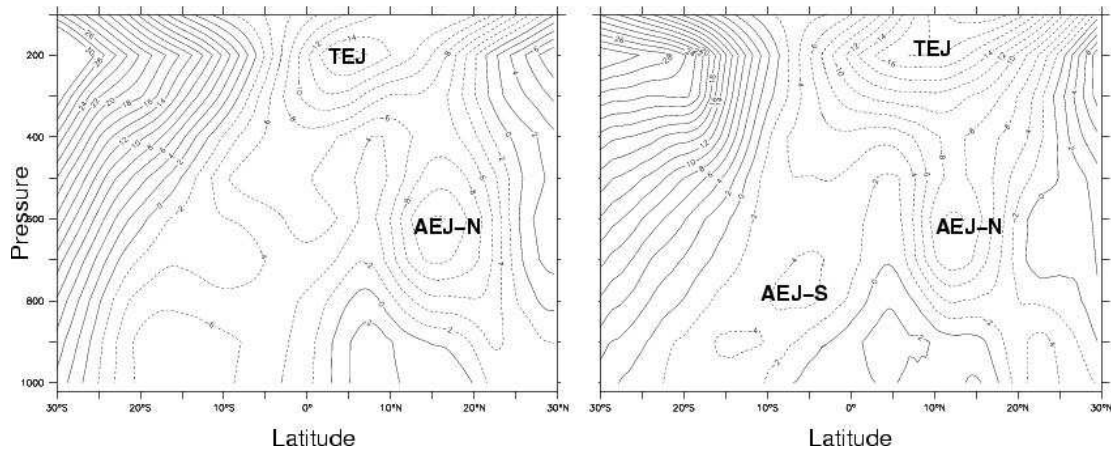


FIGURE 7.6 – Coupe altitude-latitude du vent zonal moyen en m.s^{-1} issu des réanalyses ECMWF et moyenné sur la période entre le 25 juillet et le 31 août entre 30°O et 10°E (à gauche) et entre 10°E et 30°E (à droite).

Variabilité intra-saisonnière La variabilité intra-saisonnière est discutée en s'appuyant sur des diagrammes d'évolution temporelle. La Figure 7.7 reproduit deux figures de l'article qui présentent l'évolution de la vitesse moyenne à 700 hPa des ré-analyses ECMWF et celle de la concentration du traceur passif à 3 km simulée à partir des simulations GIRAFE-FLEXPART chacune moyennée entre 30°O et 10°E (secteur ouest précédent). L'AEJ-N

est visible tout au long de la période vers 15°N . Par contre, l'AEJ-S est plus variable avec des phases actives et des pauses. Trois phases peuvent être distinguées sur la période de la SOP2. La première, entre le 25 juillet et le 2 août, est marquée par un jet d'est (AEJ-S) fort au dessus de tout le Golfe de Guinée, jusque vers 15°S et rejoignant l'AEJ-N dans l'hémisphère nord. Ensuite, entre le 3 et le 9 août, aucune signature de l'AEJ-S n'est visible, ce qu'on appellera une pause de l'AEJ-S. Puis l'activité de l'AEJ-S reprend à partir du 10 août avec un centre bien défini et localisé entre l'équateur et 10°S . Son intensité reste variable cependant et est moins marquée entre le 20 et le 26 août. L'évolution de la concentration du traceur passif au dessus du Golfe de Guinée est en phase avec l'intensité de l'AEJ-S : les panaches de fumée sont bien répandus dans tout le Golfe durant les phases actives de l'AEJ-S, alors que lors de la pause de l'AEJ-S, le Golfe reste "propre".

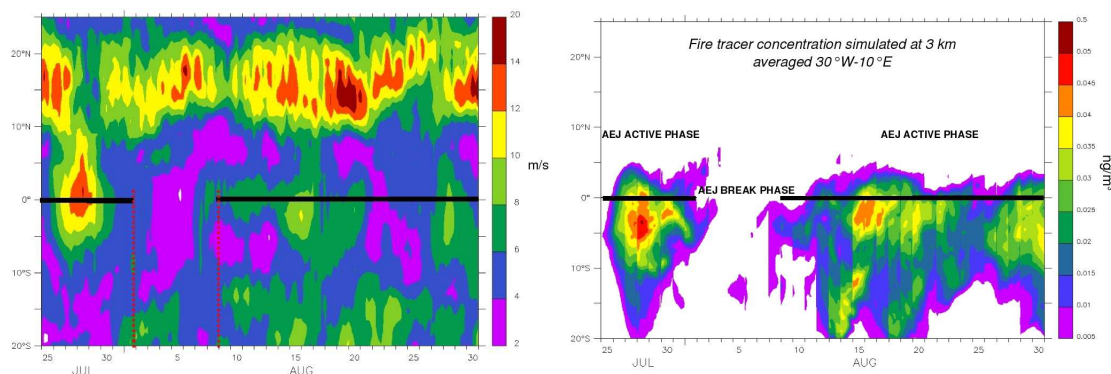


FIGURE 7.7 – Diagramme temps-latitude de l'évolution entre le 25 juillet et le 31 août de la vitesse moyenne du vent en m.s^{-1} à 700 hPa, moyennée entre 30°O et 10°E à partir des réanalyses ECMWF (à gauche) et de la concentration du traceur passif en ng.m^{-3} (à droite) à 3 km calculée par le modèle GIRAFE-FLEXPART. La ligne continue indique les phases actives de l'AEJ-S.

Les observations viennent confirmer le lien entre l'activité de l'AEJ-S et la variabilité de l'enrichissement du Golfe de Guinée en polluants émis par les feux. En particulier, les mesures spatiales de CO par l'instrument MOPITT (Measurements Of Pollution in The Troposphere) permettent de documenter le devenir des émissions des feux. La variation temporelle de la concentration moyenne de CO au dessus du Golfe de Guinée (entre 30°O et 10°E) mesurée par MOPITT à 700 hPa est présentée sur la Figure 7.8. On observe de fortes concentrations de CO lors des phases actives de l'AEJ-S, alors que lors de la phase de pause les concentrations de CO sont minimum. Trois sondages ozone de Cotonou sont présentés dans l'article, celui du 25 juillet, et ceux des 3 et 17 août 2006. Celui du 3 août, pendant la pause de l'AEJ-S présente des faibles valeurs d'ozone alors que les deux autres (25 juillet et 17 août) présentent des pics d'ozone entre 2 et 4 km lorsque la troposphère au dessus du Golfe de Guinée est fortement polluée par les feux de biomasse.

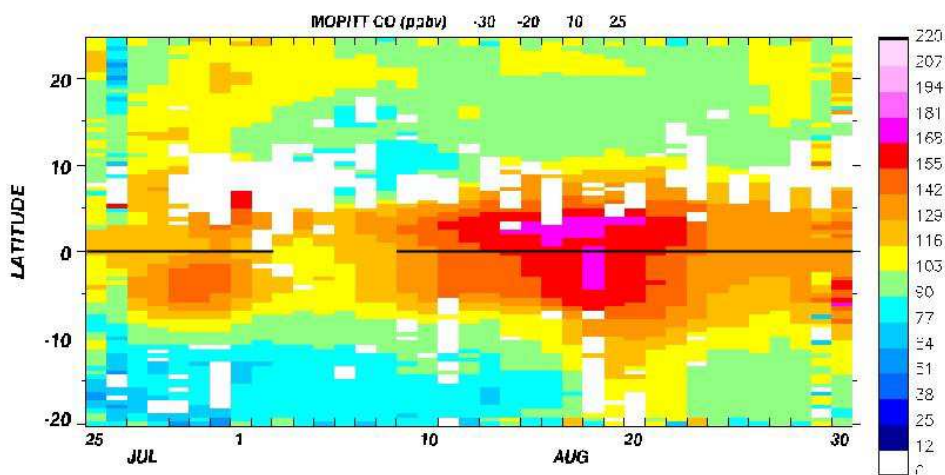


FIGURE 7.8 – Diagramme temps-latitude de l'évolution de la concentration de CO en ppbv à 700 hPa mesurée par MOPITT et moyennée entre 30°O et 10°E. La ligne continue indique les phases actives de l'AEJ-S.

Discussion Les considérations dynamiques évoquées jusqu'ici explique en partie la variabilité des intrusions (présence/absence) mais pas celle de l'amplitude des pics d'ozone. La différence d'amplitude des pics entre le 25 juillet et le 17 août (soit avant et après la pause dans l'activité de l'AEJ-S) peut s'expliquer par un enrichissement en polluants des masses d'air au dessus du continent entre le 3 et le 9 août. En effet pendant cette période, le transport vers l'ouest des masses d'air est supprimé et remplacé par une recirculation continentale de celles-ci ; ce qui permet une accumulation des polluants au dessus du continent (Figure 7.9).

Aussi on note que cette recirculation favorise un transport vers le nord des polluants, soit vers les zones de convection, ce qui favorise les injections à haute altitude (haute troposphère). Les concentrations du traceur passif simulées par GIRAFE-FLEXPART à 12 km sont en effet plus élevées lors de la pause de l'AEJ-S et un peu après cette phase (voir leur figure 8). Ce rapprochement entre les régions sources et les zones de convection est un mécanisme clé pour exporter loin des sources les émissions de feux de biomasse (nombreuses références dans l'article) et pour affecter la haute troposphère et la stratosphère (références citées aussi dans l'article). La convection mise à part, d'autres mécanismes pour le transport vertical ont été proposés comme celui lié à la circulation de basse couche de *Sauvage et al.* [2007a] et un mélange turbulent favorisé par le front intertropical interocéanique [Chatfield et al., 1996; Bachmeier et Fuelberg, 1996; Delmas et al., 1999]. Labonne et al. [2007] ont montré que les produits issus des feux de biomasse sont généralement confinés dans la couche limite et que les injections directement dans la troposphère libre sont des phénomènes rares. Lors de la phase active de l'AEJ-S, un transport vertical lent doit avoir

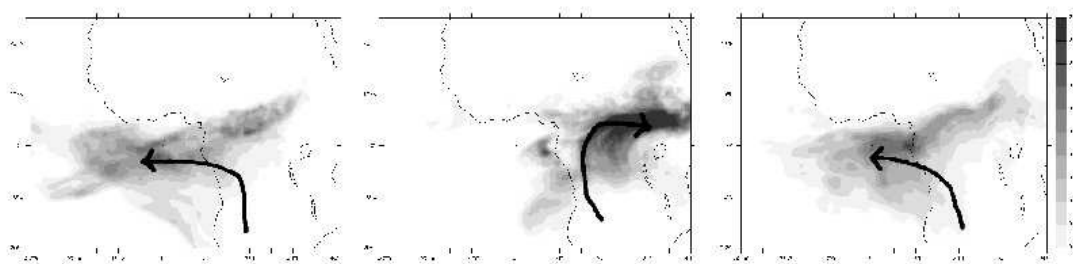


FIGURE 7.9 – Concentration du traceur passif (en ng.m^{-3}) à 3 km calculée par le modèle GIRAPE-FLEXPART et itinéraires prédominants lors de chacune des trois phases : du 25 juillet au 02 août (à gauche), du 03 au 08 août (au centre) et du 09 au 31 août (à droite).

lieu mais il n'est malheureusement pas possible de le déduire de cette étude dans laquelle la hauteur d'injection est prescrite indépendamment des propriétés de la couche limite.

Une dernière partie de la discussion concerne l'évaluation de l'impact de ces panaches de feux sur la production d'ozone. Celle-ci est loin d'être évidente à partir de la seule évolution d'un traceur passif. Un taux de production d'ozone différent est attendu pour chaque scénario décrit précédemment en fonction de l'activité de l'AEJ-S. Les études lors des campagnes africaines précédentes ont trouvé diverses valeurs selon l'histoire du panache (convection, éclairs) et son altitude (entre autre), correspondant à une forte production d'ozone ou à sa destruction. Ici, nous montrons que le transport par l'AEJ-S est efficace pour exporter au dessus de l'océan des panaches de feux récents, condition favorable à la production d'ozone. En supposant que le profil du 3 août permette d'estimer la valeur de fond de l'ozone dans la moyenne troposphère (25 ppbv) et que les masses d'air sont âgés de 10 jours, la concentration d'ozone augmente de 35 ppbv pour le cas du 25 juillet et de 55 ppbv pour le cas du 17 juillet. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle trouvée par *Real et al.* [2007] dans des panaches de feux boréaux observés aux moyennes latitudes (17 ppbv en 5 jours). Cependant les réactions chimiques dans les panaches de feux sont complexes, et l'âge et l'histoire des masses d'air sont fonction de chaque scénario envisagé. L'évaluation de la production d'ozone dans les panaches nécessite donc une approche plus détaillée qui était hors de la portée de cette étude.

7.3 Conclusion

Dans ce chapitre le transport inter-hémisphérique des polluants émis par les feux de biomasse durant la mousson ouest africaine a été présenté sous la forme d'études numériques. Ces études numériques ont été motivée par la recherche de la compréhension de la

variabilité des intrusions des panaches (processus de transport) et de l'amplitude de leur signature en ozone (transport et réactions photochimiques). Les questions posées en introduction sont reprises en italique et suivies d'une courte réponse résumant chaque partie du chapitre.

Les modèles globaux de chimie-transport sont-ils capables de reproduire ces signatures ? en CO ? en O₃ ? Si oui, peut-on quantifier l'influence de ce transport inter-hémisphérique sur la distribution de l'ozone en Afrique de l'Ouest ? Si non, quelles sont les limitations de ces modèles ?

Les résultats obtenus avec les CTMs font émerger diverses sources d'incertitudes et de difficultés (émissions, champs météorologiques des réanalyses, résolutions). Les CTMs reproduisent correctement un transport au dessus du Golfe de Guinée mais l'extension des panaches vers le nord est réduite. De plus, la production d'ozone dans ces panaches est insuffisante. Ces constats montrent qu'une comparaison satisfaisante entre les modèles et les données des radiosondages ozone pour expliquer la variabilité des profils verticaux d'ozone n'est pas possible à l'heure actuelle. Le point faible du transport dans les CTMs est la combinaison de leur résolution et des analyses météorologiques utilisées.

Les modèles lagrangiens à plus fines résolutions (temporelle et spatiale) permettent-ils l'étude du transport des polluants ? Comment transportent-ils les polluants et quelles conclusions peut-on en tirer concernant la circulation atmosphérique favorisant les intrusions en Afrique de l'Ouest ?

L'étude lagrangienne avec le modèle Flexpart à une résolution plus fine (0.5°) a établi le lien entre la variabilité de l'activité du jet d'est AEJ-S et la variabilité de la concentration en traceur passif au dessus du Golfe de Guinée. La Figure 6.8 dans la section 6.3.3 appuie effectivement ce lien entre l'activité de l'AEJ-S et la présence du pic lors ou suite à une phase d'activité de l'AEJ-S. Pour la saison 2005, la variabilité du jet est plus grande, et une telle conclusion est moins directe. La présence de pics d'ozone au mois d'août 2005 ne succède pas à une forte activité de l'AEJ-S. La comparaison AIRS-GEOSchem des colonnes de CO journalières a montré que le CTM reproduisait une certaine variabilité de la colonnes de CO, sans aucun doute liée à l'activité de l'AEJ-S (qui est effectivement présente dans GEOS4).

Que peut-on recommander pour les études futures ? Quelles questions restent en suspend et comment pourrait-on y répondre ?

L'utilisation dans MOCAGE par exemple, des champs météorologiques ECMWF recalculés spécialement sur la période de l'été 2006 et incluant l'assimilation des mesures AMMA, est une première possibilité pour évaluer l'amélioration qu'apportent de meilleures réanalyses dans l'étude de ce transport, en conservant la même résolution. Ces champs permettront-ils de mieux rendre compte des processus de transport complexes ou bien, la résolution des CTMs est-elle vraiment un frein à la reproduction de ces processus ? Une meilleure modélisation de ce transport nécessite de travailler à plus fine échelle. Ceci

7.3 Conclusion

permettrait de mieux comprendre les processus et la variabilité de ce transport inter-hémisphérique. Cependant comprendre la variabilité de l'amplitude du pic d'ozone observé à Cotonou nécessite d'inclure la photochimie dans de telles études.

Conclusion et perspectives

Le programme international AMMA a servi de cadre aux travaux scientifiques développés dans cette thèse. Ce programme visait à améliorer nos connaissances et notre compréhension de la mousson de l'Afrique de l'Ouest, qui résulte d'interactions complexes entre la surface, l'océan et l'atmosphère. Un volet de chimie atmosphérique a été ouvert à l'intérieur de ce programme afin de mieux renseigner les sources et les processus physico-chimiques qui contrôlent la composition chimique de la troposphère et de la basse stratosphère de l'Afrique de l'Ouest. Les mesures de certaines des plateformes mises en place dans le cadre de la campagne de terrain de AMMA ont été associées aux observations issues du programme MOZAIC afin de mieux répondre aux objectifs scientifiques de ces travaux de thèse.

Il a été beaucoup développé dans la littérature que l'Afrique est une grande région source de précurseurs d'ozone en particulier par les émissions de feux de biomasse, mais aussi la végétation, les sols et l'activité électrique. La photochimie très active des tropiques combinée à des concentrations élevées de gaz précurseurs d'ozone, fait de l'Afrique un vaste berceau pour la production d'ozone. De plus les particularités de la dynamique atmosphérique en Afrique apportent une dimension globale à l'impact de cette production locale/régionale d'ozone tout en complexifiant l'étude de l'ozone car de multiples processus (émissions, photochimie, transport advectif, convectif, dépôt sec, lessivage) sur un large spectre d'échelle de temps et d'espace interviennent. Faire un bilan de l'ozone nécessite de prendre en compte ces divers processus, de s'appuyer sur des modélisations numériques et de confronter les résultats à des observations. Une meilleure compréhension de la distribution de l'ozone en Afrique et de son bilan a motivée ces travaux. L'évaluation des rôles et contributions relatives des processus physico-chimiques et des différentes sources de précurseurs a fait l'objet d'une attention particulière.

La forte symétrie zonale de l'Afrique de l'Ouest vis-à-vis de la circulation atmosphérique, de la couverture du sol ou des émissions, permet de simplifier la vision de la distribution de l'ozone dans cette région et de réduire l'étude à un plan altitude/latitude. Une représentation de la distribution des gaz en trace et en particulier de l'ozone dans un tel plan fait apparaître la présence de forts gradients méridiens. De fait, l'analyse des données MOZAIC dans la haute troposphère (HT) montre l'existence d'un minimum d'ozone au niveau de la ZCIT et de gradients positifs de part et d'autre s'étendant sur plusieurs

dizaines de degré. Les mesures récoltées par l'avion de recherche britannique FAAM BAe-146 pendant la campagne de terrain de AMMA en août 2006 dévoilent de forts gradients méridiens dans la couche limite atmosphérique (BT). En particulier, un minimum d'ozone au dessus de la zone boisée fait face à un maximum dans la région du Sahel.

La symétrie zonale mentionnée ci-dessus et ces observations ont permis de développer une approche bidimensionnelle de la dynamique et de la chimie de l'atmosphère de cette région durant la période de mousson et d'envisager un bilan de l'ozone dans un plan méridien. Un modèle méso-échelle bidimensionnel reproduisant correctement une circulation atmosphérique typique d'un mois de juillet au dessus de l'Afrique de l'Ouest a été utilisé dans un cadre de chimie atmosphérique. De façon générale, les distributions des gaz en trace simulées par le modèle sont en bon accord avec les observations disponibles dans chacune des deux études (HT et BT).

Concernant la haute troposphère, le rôle majeur de la convection dans la création du minimum d'ozone au niveau de la ZCIT et celui de la production de NO par les éclairs dans le maintien et du gradient d'ozone et de son amplitude dans les branches supérieures des cellules de Hadley ont été soulignés et quantifiés. La convection entraîne l'élévation de masses d'air riches en précurseurs mais pauvre en ozone. La production photochimique nette maximale au niveau de la ZCIT est annulée par l'apport d'air pauvre en ozone par la convection. Dans les branches supérieures des cellules de Hadley, la production photochimique d'ozone reste importante et permet la formation de gradients méridiens de part et d'autre de la ZCIT. Les niveaux d'ozone dans la haute troposphère sont sensibles aux sources de précurseurs d'ozone (en surface ou en altitude par les éclairs). Cependant seule la source de NO par les éclairs modifie notablement le gradient et permet d'obtenir des valeurs proches de celles observées avec MOZAIC.

Dans la basse troposphère, les principaux éléments qui contribuent à la formation du gradient d'ozone observé dans la couche limite résultent essentiellement de la couverture végétale de l'Afrique de l'Ouest. La convection, la source de NO par les éclairs et les émissions anthropiques sont des facteurs avec peu ou aucune influence sur la distribution de l'ozone, ou en tout cas sur le gradient observé. Au sud, la région boisée émet d'importantes quantités de COVs dont l'isoprène et est en même temps un puits pour l'ozone à travers un fort dépôt sec. Au nord, les sols sont presque nus, limitant le dépôt sec sur ses surfaces. Arrosés par les pluies de mousson, ils émettent de plus grandes quantités de NO dans l'atmosphère par rapport à la zone sud. Le dépôt sec plus intense au dessus de la végétation est responsable des faibles valeurs d'ozone au sud de 13°N. La production photochimique de l'ozone est fortement contrôlée par les niveaux de NO_x , suggérant un régime limité en NO_x . Le taux de production de l'ozone double au nord de 13°N du fait des plus fortes concentrations de NO_x , ce qui permet un maximum d'ozone plus important. Ce maximum d'ozone est décalé de 1° au nord par rapport au maximum de production photochimique, ce qui suggère une influence significative d'un transport par le flux de mousson, en particulier la nuit. Le modèle suggère que la production d'ozone au dessus de la végétation est essentiellement due à l'oxydation de l'isoprène alors que plus au nord ce sont le CO et CH₄ de fond ainsi que les produits d'oxydation secondaires ou les COVs de durée de vie plus longue qui participent à la formation de l'ozone. Les émissions d'isoprène et de terpènes

ont un impact pratiquement nul sur les niveaux d’ozone au dessus de la végétation mais contribuent de ~ 5 ppbv au maximum d’ozone au nord.

Les radiosondages ozone lancés à Cotonou au Bénin sur la côte guinéenne pendant 26 mois dans le cadre du programme AMMA ont été présentés dans cette thèse. Ils constituent une base de données unique renseignant le profil vertical d’ozone dans la troposphère et la basse stratosphère de l’Afrique de l’Ouest. Une évaluation de ces données a été faite par comparaison à des mesures aéroportées pendant la campagne AMMA (été 2006) et des données issues du programme MOZAIC à Lagos. Les mesures faites durant les saisons sèche et humide des SOPs de AMMA ont été détaillées. L’ensemble de cette analyse souligne en particulier la très forte variabilité interannuelle des concentrations d’ozone dans toute la troposphère dans cette région tropicale. Par rapport aux données MOZAIC, les radiosondages ont en plus permis de renseigner la haute troposphère et la basse stratosphère (UTLS) ouest africaine. La tropopause présente de faibles variations annuelles d’altitude et se situe en moyenne à 16.9km. Entre 12 et 17 km, les concentrations d’ozone sont proches de 90-110 ppbv en moyenne et atteignent 150 ppbv en août et septembre. Le cycle annuel des concentrations d’ozone et de la température est en accord avec la littérature et présente un maximum durant l’été (juin-septembre) fortement marqué dans la basse stratosphère. Ces résultats suggèrent une influence de la stratosphère sur la haute troposphère dans la région de Cotonou. Les colonnes troposphériques d’ozone dérivées des sondages ont été confrontées aux mesures spatiales OMI/MLS. Les deux sources de données montrent la même variabilité annuelle et interannuelle avec en particulier un maximum en décembre 2005. Un biais entre les mesures in-situ et les produits satellites est trouvé et est attribué essentiellement à la faible sensibilité de OMI dans la basse troposphère.

Un cas de fortes concentrations d’ozone (295 ppbv) a été relevé le 20 décembre 2005 dans la couche limite de Cotonou. Ces valeurs sont largement supérieures aux concentrations d’ozone courantes durant la saison sèche (80-120 ppbv). L’hypothèse d’une source de pollution pétrochimique ponctuelle est la seule qui permette à un modèle de boîte de reproduire de si fortes concentrations d’ozone.

Les radiosondages à Cotonou ont permis un échantillonnage plus fréquent de la troposphère guinéenne durant la saison humide. 41% des profils d’ozone récoltés durant les saisons humides 2005 et 2006 montre une intrusion de panache de fumée venant de l’hémisphère sud, entre 800 et 600 hPa. Les études faites à partir de CTMs montrent que ceux-ci transportent les masses d’air polluées par les feux de biomasse au dessus de l’océan et du Golfe de Guinée. Cependant ce transport ne se fait pas suffisamment au nord et la production photochimique d’ozone y reste faible. Certes, des incertitudes existent et sont grandes sur les inventaires d’émissions. Cependant la limitation de CTMs à reproduire correctement les profils verticaux d’ozone (ou de CO attendus) à Cotonou vient en large partie de la résolution des CTMs et des réanalyses utilisées pour le forçage qui souffrent du manque de données météorologiques in-situ pour l’assimilation. Une étude lagrangienne à partir du modèle FLEXPART a permis de prévoir le transport du panache de fumée

durant la campagne de terrain AMMA. Ce modèle lagrangien a mis aussi en évidence le lien entre l'activité du jet d'est africain de l'hémisphère sud avec l'enrichissement du Golfe de Guinée en polluants. Ce lien est confirmé par les données satellites et explique en partie la variabilité de la présence des pics d'ozone observés sur les radiosondages en moyenne troposphère.

De nombreuses pistes restent à explorer concernant le bilan de l'ozone en Afrique. Une meilleure caractérisation de l'influence de la convection sur la distribution et le bilan de l'ozone en haute troposphère nécessitent d'aller vers des modélisations avec convection résolution pour s'affranchir des incertitudes liées aux paramétrisations. En ce qui concerne l'influence des feux de biomasse, les processus de transport et de chimie sont complexes et encore mal reproduits dans les CTMs, en particulier lors de la saison humide. La contribution de sources autres que les feux de biomasse et l'effet du mélange avec les masses d'air océaniques méritent d'être étudiés. Sur ce sujet, des travaux utilisant le modèle FLEXPART en mode "backward" sont en cours de réalisation. A l'aide de ces simulations, les régions d'origine des masses d'air participant au mélange sont déterminées. Les résultats préliminaires pointent l'influence des masses d'air océanique (Golfe de Guinée fortement enrichie en polluant), des masses d'air venant du nord-est et transporté par l'Harmattan (celles-ci sont relativement propres à cette période de l'année) et des masses d'air locales (pollution urbaine de Lagos). Il est difficile de discriminer les contributions relatives de chacune de ces trois régions. Une comparaison entre les rétropanaches obtenus à partir du 3 août (sans intrusion) et du 17 août (intrusion) montre que dans le dernier cas, les masses d'air venant du sud et impliquées dans le mélange sont plus continentales. Au début du mois, le Golfe de Guinée est faiblement enrichi en polluant et les vents, un peu plus forts, permettent un brassage et une dilution, défavorisant la production d'ozone. Une étude statistique sur l'ensemble des radiosondages durant les deux saisons humides est envisagée. Cela permettrait de mettre en évidence des comportements similaires ou différenciés entre les deux groupes de profils (avec et sans intrusions). De façon plus générale, il serait intéressant d'étudier plus systématiquement les liens entre la dynamique et la chimie de la région avec des modèles de dispersion lagrangiens ou des modèles de chimie-transport. Les variabilités interannuelles des principaux éléments dynamiques de la région (AEJ, TEJ, zone et intensité des MCSs...) pourraient par exemple en partie expliquer les variations intra saisonnières et interannuelles de la distribution d'ozone à la verticale de Cotonou ou le long du transect AirNamibia. De plus, la variabilité (intra saisonnière et interannuelle) des différentes sources de précurseurs devra être ajoutée à la discussion.

Bibliographie

- Aghedo, A., M. Shultz, et S. Rast, The influence of african air pollution on regional and global tropospheric ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1193–1212, 2007.
- Agustí-Panareda, A., et A. Beljaars, ECMWF's contribution to AMMA, *ECMWF Newsletter*, 115, 208.
- Allen, D. J., P. Kasibhatla, A. M. Thompson, R. B. Rood, B. G. Doddridge, K. E. Pickering, R. D. Hudson, et S.-J. Lin, Transport-induced interannual variability of carbon monoxide determined using a chemistry and transport model, *Journal of Geophysical Research*, 101(D22), 28,655–28,670, 1996a.
- Allen, D. J., R. B. Rood, A. M. Thompson, et R. D. Hudson, Three-dimensional radon 222 calculations using assimilated meteorological data and a convective mixing algorithm, *Journal of Geophysical Research*, 101(D3), 6871–6882, 1996b.
- Ancellet, G., J. Leclair de Bellevue, C. Mari, P. Nedelec, A. Kukui, A. Borbon, et P. Perros, Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the amma campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(2), 383–411, 2009.
- Andreae, M. O., et P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols : Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276(5315), 1052–1058, 1997.
- Atkinson, R., et J. Arey, Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds : a review, *Atmospheric Environment*, 37(S2), 197–219, 2003.
- Bachmeier, A., et H. Fuelberg, A meteorological overview of the trace-a period, *J. Geophys. Res.*, 101, 23,881–23,888, 1996.
- Barnes, R. A., A. R. Bandy, et A. L. Torres, Electrochemical concentration cell ozone sonde accuracy and precision, *J. Geophys. Res.*, 90, 7881–7887, 1985.
- Barret, B., et al., Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season : a study based upon the assimilation of spaceborne observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(12), 3231–3246, 2008.

- Bates, D. R., et M. Nicolet, The photochemistry of atmospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, *55*, 301–237, 1950.
- Baumbach, G., U. Vogt, K. Hein, A. Oluwole, O. Ogunsola, H. Olaniyi, et F. Akeredolu, Air pollution in a large tropical city with a high traffic density – results of measurements in Lagos, Nigeria, *The Science of the Total Environment*, *169*(1), 25–31, dOI : 10.1016/0048-9697(95)04629-F, 1995.
- Bechtold, P., E. Bazile, F. Guichard, P. Mascart, et E. Richard, A mass-flux convection scheme for regional and global models, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *127*, 869–886, 2001.
- Beekmann, M., G. Ancellet, G. Mégie, H. G. J. Smit, et D. Kley, ntercomparison campaign of vertical ozone profiles including electrochemical sondes of ECC and Brewer-Mast Type-A ground-based UV-differential absorption lidar, *J. Atmos. Chem.*, *19*, 259–288, 1994.
- Bertram, T. H., et al., Direct measurements of the convective recycling of the upper troposphere, *Science*, *315*(5813), 816 – 820, dOI : 10.1126/science.1134548, 2007.
- Bey, I., et al., Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology : Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, *106*(D19), 23,073—23,095, 2001.
- Bond, D. W., S. Steiger, R. Zhang, X. Tie, et R. Orville, The importance of NO_x production by lightning in the tropics, *Atmospheric Environment*, *36*, 2002.
- Boschetti, L., H. D. Eva, P. A. Brivio, et J. M. Grégoire, Lessons to be learned from the comparison of three satellite-derived biomass burning products, *Geophys Res Lett*, *31*(L21501), doi :10.129/2004GL021229, 2004.
- Bougeault, P., et P. Lacarrère, Parametrization of orography induced turbulence in a mesobeta-scale model, *Monthly Weather Review*, *117*, 1872–1890, 1989.
- Bousserez, N., J.-L. Attie, V.-H. Peuch, et al., Evaluation of the MOCAGE chemistry transport model during the ICARTT/ITOP experiment, *J. Geophys. Res.*, *112*(D10S42), doi :10.1029/2006JD007595, 2007.
- Brune, W., OH and HO₂ : sources, interactions with nitrogen oxides and ozone production, *Global Change Newsletter*, *43*, 5,255–5,270, 2000.
- Burpee, R., The origin and structure of easterly waves in the lower troposphere of north africa, *J. Atmos. Sci.*, *29*, 77–90, 1972.
- Butler, T. M., D. Taraborrelli, C. Brühl, H. Fischer, H. Harder, M. Martinez, J. Williams, M. G. Lawrence, et J. Lelieveld, Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESSy chemistry-climate model : lessons from the GABRIEL air-borne field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *8*(16), 4529–4546, 2008.

- Cardenas, L. M., D. J. Brassington, B. J. Allan, H. Coe, B. Alicke, U. Platt, K. M. Wilson, J. M. C. Plane, et S. A. Penkett, Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres, *J. Atmos. Chem.*, *37*, 53–80, 2000.
- Chaboureaud, J.-P., J.-P. Cammas, J. Duron, P. J. Mascart, N. M. Sitnikov, et H.-J. Voessing, A numerical study of tropical cross-tropopause transport by convective overshoots, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *7*(7), 1731–1740, 2007.
- Chatfield, R., Anomalous HNO_3/NO_x ratio of remote tropospheric air : Conversion of nitric acid to formic acid and NO_x ?, *Geophys. Res. Lett.*, *21*(24), 2705–2708, 1994.
- Chatfield, R., J. A. Vastano, H. B. Singh, et G. Sachse, A general model of how fire emissions and chemistry produce African/oceanic plumes (O_3 , CO, PAN, smoke) in TRACE-A, *J. Geophys. Res.*, *101*, 24,279–24,306, 1996.
- Chong, M., P. Amayenc, G. Scialom, et J. Testud, A tropical squall line observed during the COPT 81 Experiment in West Africa. part 1 : Kinematic structure inferred from dual-doppler radar data, *Monthly Weather Review*, *115*(3), 670–694, doi : 10.1175/1520-0493, 1987.
- Chou, C., J. Neelin, et H. Su, Ocean-atmosphere-land feedbacks in an idealized monsoon, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *127*(576), 1869–1891, 2001.
- Christian, H., et al., Global frequency and distribution of lightning as observed by the Optical Transient Detector, *Journal of Geophysical Research*, *108*(D1), doi :10.1029/2002JD002347, 2003.
- Corti, T., et al., Unprecedented evidence for deep convection hydrating the tropical stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *35*(L10810), doi :10.1029/2008GL033641, 2008.
- Crassier, V., K. Shure, P. Tulet, et R. Rosset, Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models, *Atmospheric Environment*, *34*, 2,633–2,644, 2000.
- Crutzen, P., M. Lawrence, et U. Pöschl, On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus*, (51A-B), 123–146, 1999.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on atmospheric ozone content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *96*, 320–325, 1970.
- Crutzen, P. J., J. P. Heidt, L.E. and Krasnec, W. H. Pollock, et W. Seiler, Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H_2 , N_2O , NO, CH_3Cl and COS, *Nature*, *282*, 253 – 256, doi : 10.1038/282253a0, 1979.
- Cuxart, J., P. Bougeault, et J.-L. Redelsperger, A turbulence scheme allowing for mesoscale and large-eddy simulations, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *126*, 1–30, 2000.

- Danielsen, E. F., A dehydration mechanism for the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 9(6), 605–608.
- Danielsen, E. F., Stratosphere-troposphere exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, *J Atmos. Sci.*, 25, 502–518, 1968.
- Danielsen, E. F., In situ evidence of rapid, vertical, irreversible transport of lower tropospheric air into the lower tropical stratosphere by convective cloud turrets and by larger-scale upwelling in tropical cyclones, *J. Geophys. Res.*, 98(D5), 8665–8681, 1993.
- DeBacker, H., D. Demuer, et D. De Sadelaer, Comparison of ozone profiles obtained with brewer-mast and z-ecc sensors during simultaneous ascents, *J. Geophys. Res.*, 103, 19,641–19,648, 1998.
- DeCaria, A., K. Pickering, G. Stenchikov, et L. Ott, Lightning-generated NO_x and its impact on tropospheric ozone production : A three dimensional modeling study of a Stratosphere-Troposphere Experiment : Radiation, Aerosols and Ozone (STERAO-A) thunderstorm, *Journal of Geophysical Research*, 110(D14303), doi :10.1029/2004JD005556, 2005.
- Delmas, R., G. Megie, et V. Peuch, *Physique et Chimie de l'Atmosphère*, Belin, 2005.
- Delmas, R. A., et al., Experiment for regional sources and sinks of oxidants (expresso) : An overview, *J. Geophys. Res.*, 104(D23), 30,609–30,624, 1999.
- Delon, C., C. E. Reeves, D. J. Stewart, D. Serca, R. Dupont, C. Mari, J.-P. Chaboureaud, et P. Tulet, Biogenic nitrogen oxide emissions from soils : impact on NO_x and ozone over West Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Experiment) : modelling study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(9), 2351–2363, 2008.
- Dessler, A. E., The effect of deep, tropical convection on the tropical tropopause layer, *J. Geophys. Res.*, 107(D3), 4033, doi :10.1029/2001JD000511, 2002.
- Douville, H., S. Conil, S. Tyteca, et A. Voldoire, Soil moisture memory and West African monsoon predictability : artefact or reality ?, *Climate Dynamics*, 28, 723–742, 2007.
- Edwards, D. P., et al., Tropospheric ozone over the tropical atlantic : A satellite perspective, *J. Geophys. Res.*, 108(108), 2003.
- Edwards, D. P., et al., Satellite Observed Pollution From Southern Hemisphere Biomass Burning, *Journal of Geophysical Research*, 111(D14), 2006.
- Eltahir, E., et C. Gong, Dynamics of wet and dry years in West Africa, *Journal of Climate*, 9, 1030–1042, 1996.
- Emmanuel, K. A., et M. Zivković-Rothman, Development and evaluation of a convection scheme for use in climate models, *J. Atmos. Sci.*, 56, 1766–1782, 1999.

BIBLIOGRAPHIE

- European Commission, 2003, Ozone-climate interaction, air pollution research, Brussels, report No 81, 2003.
- Fan, J., et R. Zhang, Atmospheric oxidation mechanism of isoprene, *Environ. Chem.*, 1(3), 140–149, 2004.
- Fan, S.-M., S. Wofsy, P. Bakwin, D. Jacob, et D. Fitzjarrald, Atmosphere-Biosphere Exchange of CO₂ and O₃ in the Central Amazon Forest, *Journal of Geophysical Research*, 95(D10), 16,851–16,864, 1990.
- Fanou, L., et al., Survey of air pollution in Cotonou, Benin - air monitoring and biomarkers, *Science of the total environment*, 358(1-3), 85–96, doi : 10.1016/j.scitotenv.2005.03.025, 2006.
- Folkens, I., M. Loewenstein, J. Podolske, S. Oltmans, et M. Proffitt, A barrier to vertical mixing at 14 km in the tropics : Evidence from ozonesondes and aircraft measurements, *J. Geophys. Res.*, 104(D18), 22,095–22,102, 1999.
- Folkens, I., C. Braun, A. Thompson, et J. Witte, Tropical ozone as an indicator of deep convection, *Journal of Geophysical Research*, 107(D13), 2002.
- Fueglistaler, S., A. Dessler, T. J. Dunkerton, I. Folkens, Q. Fu, et P. W. Mote, Tropical tropopause layer, *Rev Geophys*, 47(RG1004), doi :10.1029/2008RG000267, 2009.
- Gerbig, C., S. Schmitgen, D. Kley, A. Volz-Thomas, K. Dewey, et D. Haaks, An improved fast-response vacuum UV resonance fluorescence CO instrument, *J. Geophys. Res.*, 104(D1), 1699–1704, 1999.
- Giannini, A., R. Saravanan, et P. Chang, Oceanic Forcing of Sahel Rainfall on Interannual to Interdecadal Time Scales, *Science*, 302, 1027–1030, 2003.
- Giglio, L., J. Descloitres, C. Justice, et Y. Kaufman, An enhanced contextual fire detection algorithm for modis, *Remote Sens. Environ.*, 87, 273–282, 2003.
- Gouget, H., J.-P. Gammas, A. Marengo, R. Rosset, et I. Jonquière, Ozone peaks associated with a subtropical tropopause fold and with the trade wind inversion : A case study from the airborne campaign TROPOZ ii over the caribbean in winter, *J. Geophys. Res.*, 101(D20), 25,979–25,993, 1996.
- Guenther, A., T. Karl, C. Wiedinmyer, P. Palmer, et C. Geron, Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181–3210, 2006.
- Guenther, C. N., A. and Hewitt, et al., A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100(D5), 8873–8892, 1995.

- Hauglustaine, D. A., B. A. Ridley, S. Solomon, P. G. Hess, et S. Madronich, HNO_3/NO_x ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2 : Evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols?, *Geophys. Res. Lett.*, 23(19), 2609–2612, 1996.
- Heard, D. E., et M. J. Pilling, Measurement of OH and NO_2 in the troposphere, *Chem. Rev.*, 103, 5163–5198, 2003.
- Helten, M., H. Smit, W. Straäter, D. Kley, P. Nédélec, M. Zöger, et R. Busen, Calibration and performance of automatic compact instrumentation for the measurement of relative humidity from passenger aircraft, *Journal of Geophysical Research*, 103(D19), 1998.
- Höller, H., H.-D. Betz, K. Schmidt, R. V. Calheiros, P. May, E. Houngrinou, et G. Scialom, Lightning characteristics observed by a VLF/LF lightning detection network (LINET) in Brazil, Australia, Africa and Germany, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9(2), 6061–6146, 2009.
- Hopkins, J. R., et al., Direct estimates of emissions from the megacity of lagos, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9(2), 8667–8682, 2009.
- Horowitz, L. W., et al., A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of MOZART, version 2, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4784, doi :10.1029/2002JD002853, 2003.
- Hyer, E. J., et J. S. Reid, baseline uncertainties in biomass burning emission models resulting from spatial error in satellite active fire location data, *Geophys Res Lett*, 36(L05802), doi :10.129/2009GL036676, 2009.
- ISP AMMA (2005), The international science plan for amma, available on the AMMA website <http://science.amma-international.org/science/>, 2005.
- Jacob, D. J., et S. C. Wofsy, Budgets of Reactive Nitrogen, Hydrocarbons and Ozone Over the Amazon Forest during the Wet Season, *Journal of Geophysical Research*, 95(D10), 16,737–16,754, 1990.
- Jaeglé, L., L. Steinberger, R. Martin, et K. Chance, Global partitionning of NO_x sources using satellite observations : relative roles of fossil fuel combustion, biomass burning and soils emissions, *Faraday Discussion*, 130, 1–17, 2005.
- Jaeglé, L., et al., Ozone production in the upper troposphere and the influence of aircraft during SONEX : Approach of NO_x -saturated conditions, *Geophysical Research Letter*, 26, 3081–3084, 1999.
- Jaeglé, L., et al., Satellite mapping of rain-induced nitric oxide emissions from soils, *Journal of Geophysical Research*, 109(D21310), doi :10.1029/2004JD004787, 2004.

- Jaeglé, L., D. J. Jacob, Y. Wang, A. J. Weinheimer, B. A. Ridley, T. L. Campos, G. W. Sachse, et D. E. Hagen, Sources and chemistry of NO_x in the upper troposphere over the united states, *Geophys. Res. Lett.*, *25*(10), 1705–1708, 1998.
- Janicot, S., Spatio-temporal variability of West African rainfall. Part II : Associated surface and air masses characteristics, *Journal of Climate*, *5*, 499–511, 1992.
- Janicot, S., et al., Large-scale overview of the summer monsoon over west during the AMMA field experiment in 2006, *Annales Geophysicae*, *26*, 2569—2595, 2008.
- Jiang, Y. B., et al., Validation of aura microwave limb sounder ozone by ozonesonde and lidar measurements, *J. Geophys. Res.*, *112*(D24S34), doi :10.1029/2007JD008776, 2007.
- Jonquière, I., A. Marengo, A. Maalej, et F. Rohrer, Study of ozone formation and transatlantic transport from biomass burning emissions over West Africa during the airborne Tropospheric Ozone Campaigns TROPOZ I and TROPOZ II, *Journal of Geophysical Research*, *103*(D15), 19,059–19,073, 1998.
- Josse, B., P. Simon, , et V.-H. Peuch, Radon global simulations with the multiscale chemistry transport model mocage, *Tellus B*, *56*, 339–356, 2004.
- Justice, C. O., et al., The modis fire products, *Remote Sens. Environ.*, *83*, 244–262, 2002.
- Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos, et E. G. Stephanou, Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, *Nature*, *395*, 683–686, doi :10.1038/27179, 1998.
- Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos, et E. G. Stephanou, Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests, *Geophys. Res. Lett.*, *26*(1), 55–58, 1999.
- Kesselmeier, J., et M. Staudt, Biogenic organic volatile compounds (VOCs) : An overview of emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.*, *33*, 23–88, 1999.
- Kleinman, L. I., P. H. Daum, D. D. Imre, Y.-N. Lee, L. J. L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, J. Weinstein-Lloyd, et J. Rudolph, Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas : A cause of high ozone concentration in houston, *Geophys. Res. Lett.*, *29*(10), doi :10.1029/2001GLO14569, 2002.
- Komhyr, W. D., Nonreactive gas sampling pump, *Rev. Sci. Instrum.*, *38*, 981–983, 1967.
- Komhyr, W. D., Operations handbook—ozone measurements to 40 km altitude with model 4A-ECC-ozone sondes, *Tech. rep.*, NOAA Tech. Memo. ERL-ARL-149, 1986.
- Komhyr, W. D., R. A. Barnes, G. B. Brothers, J. A. Lathrop, et D. P. Opperman, Electrochemical concentration cell ozonesonde performance during stoic, *J. Geophys. Res.*, *100*, 9231–9244, 1995.

- Labonne, M., F. Bréon, et F. Chevallier, Injection height of biomass burning aerosols as seen from a spaceborne lidar, *Geophys. Res. Lett.*, *34*(L11806), doi :10.1029/2007GL029311, 2007.
- Labrador, L., R. von Kuhlmann, et M. Lawrence, The effects of lightning-produced NO_x and its vertical distribution on atmospheric chemistry : sensitivity simulations with MATCH-MPIC, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*, 1,815–1,834, 2005.
- Lafore, J.-P., et al., The Méso-NH atmospheric simulation system. Part I : Adiabatic formulation and control simulations, *Ann. Geophys.*, *16*, 90–109, 1998.
- Lawrence, M., R. von Kuhlmann, et M. Salzmänn, The balance of effects of deep convective mixing on tropospheric ozone, *Geophysical Research Letters*, *30*(18), 1940, 2003.
- Lawrence, M. G., et P. J. Rasch, Tracer transport in deep convective updrafts : Plume ensemble versus bulk formulations, *J. Atmos. Sci.*, *62*, 2880–2894, 2005.
- Leclair De Bellevue, J., A. Réchou, J. Baray, G. Ancellet, et R. D. Diab, Signatures of stratosphere to troposphere transport near deep convective events in the southern subtropics, *J. Geophys. Res.*, *111*(D24107), doi :10.1029/2005JD006947, 2006.
- Lefèvre, F., G. P. Brasseur, I. Folkins, A. K. Smith, et P. Simon, Chemistry of the 1991–1992 stratospheric winter : three dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, *99*, 8183–8195, 1994.
- Lelieveld, J., et al., Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, *452*, 737–740, 2008.
- Linden, J., S. Thorsson, et I. Eliasson, Carbon Monoxide in Ouagadougou, Burkina Faso - A comparison between urban background, roadside and in-traffic measurements, *Water Air and Soil Pollution*, *188*(1-4), 345–353, dOI : 10.1007/s11270-007-9538-2, 2008.
- Louis, J.-F., A parametric model of vertical eddy-fluxes in the atmosphere, *Bound. Lay. Meteor.*, *17*, 187–202, 1979.
- Ludwig, W., F. meixner, B. Vogel, et J. Förstner, Soil-air exchange for nitric oxide : An overview of processes, environmental factors and modelling studies, *Biogeochemistry*, *52*, 225–257, 2001.
- Luo, M., et al., Comparison of carbon monoxide measurements by tes and mopitt : Influence of a priori data and instrument characteristics on nadir atmospheric species retrievals, *J. Geophys. Res.*, *112*(D09303), doi :10.1029/2006JD007663, 2007.
- Madronich, S., et J. Calvert, *The NCAR Master Mechanism of the gas phase chemistry*, NCAR technical Note, Boulder Colorado, tN-333+SRT, 1990.

- Mahfouf, J.-F., et J. Noilhan, Inclusion of gravitational drainage in a land surface scheme based on the forced-restore method, *Journal of Applied Meteorology*, 35, 987–992, 1996.
- Marenco, A., J. C. Medale, et S. Prieur, Study of tropospheric ozone in the tropical belt (africa, america) from STRATOZ and TROPOZ campaigns, *Atmos. Environ.*, 24, 2823–2843, 1990.
- Marenco, A., et al., Measurement of ozone and water vapor by airbus in-service aircraft : The MOZAIC airborne program, An Overview, *Journal of Geophysical Research*, 103(D19), 25,631–25,642, 1998.
- Mari, C., D. Jacob, et P. Bechtold, Transport and scavenging of soluble gases in deep convection cloud, *Journal of Geophysical Research*, 105(D17), 22,255–22,267, 2000.
- Mari, C., et al., On the relative role of convection, chemistry and transport over the Southh Pacific Convergence Zone during PEM-Tropics B : A case study, *Journal of Geophysical Research*, 108(D2), 2003.
- Mari, C., et al., Regional lightning NO_x sources during the TROCCINOX experiment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 5559–5572, 2006.
- Mari, C. H., G. Cailley, L. Corre, M. Saunois, J. L. Attié, V. Thouret, et A. Stohl, Tracing biomass burning plumes from the Southern Hemisphere during the AMMA 2006 wet season experiment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(14), 3951–3961, 2008.
- Martin, R., D. Jacob, J. L., J. Ziemke, et R. Washington, Detection of a lightning influence on tropical tropospheric ozone, *Geophysical Research Letters*, 27(11), 1639–1642, 2000.
- Martin, R. V., B. Sauvage, I. Folkins, C. E. Sioris, C. Boone, P. Bernath, et J. Ziemke, Space-based constraints on the production of nitric oxide by lightning, *Journal of Geophysical Research*, 112(D9), doi :10.1029/2006JD007831, 2007.
- Martin, R. V., et al., Interpretation of toms observations of tropical tropospheric ozone with a global model and in situ observations, *J. Geophys. Res.*, 107(D18), 4351, 2002.
- Marufu, L., F. Dentener, J. Ielieveld, M. O. Andreae, et G. Helas, Photochemistry of the african troposphere : Influence of biomass-burning emissions, *J. Geophys. Res.*, 105(D11), 14,513–14,530, 2000.
- Matsuda, K., I. Watanabe, V. Wingpud, P. Theramongkol, et T. Ohizumi, Deposition velocity of O₃ and SO₂ in the dry and wet season above a tropical forest in northern Thailand, *Atmospheric Environment*, 40(39), 7557–7564, 2006.
- Mellouki, A., G. Le Bras, et H. Sidebottom, Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase, *Chem. Rev.*, 103(12), 5077–5096, DOI : 10.1021/cr020526x, 2003.

- Mohr, K., et C. Thorncroft, Intense convective systems in west africa and their relationship to the African easterly jet, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 132, 163–176, 2006.
- Molina, M. J., et F. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethane : chlorine atom-catalyzed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810–812, 1974.
- Mondon, S., et J.-L. Redelsperger, A study of a fair weather boundary layer in togacoare : parametrization of surface fluxes in large scale and regional models for light wind conditions, *Boundary-layer Meteorology*, 88, 47–76, 1998.
- Murphy, J., D. Oram, et C. Reeves, Ptr-ms measurements of isoprene, acetone, acetonitrile.. over west africa, *in preparation for ACP, AMMA special Issue*, 2009.
- Nassar, R., et al., Validation of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) nadir ozone profiles using ozonesonde measurements, *J. Geophys. Res.*, 113(D15S17), doi :10.1029/2007JD008819, 2008.
- Newchurch, M. J., M. A. Ayoub, S. Oltmans, B. Johnson, et F. J. Schmidlin, Vertical distribution of ozone at four sites in the united states, *J. Geophys. Res.*, 108(D1), 4031, doi :10.1029/2002JD002059, 2003.
- Nicholson, S., et J. Grist, The seasonal evolution of the atmospheric circulation over west africa and equatorial africa, *J. Clim.*, 16, 1013–1030, 2003.
- NNPC, Nigerian national petroleum corporation, 2005 annual statistical bulletin, website : www.nnpcgroup.com, 2005.
- Olivier, J., J. Peters, C. Granier, G. Petron, J. Müller, et S. Wallens, Present and future surface emissions of atmospheric compounds, *Poet report nr.2*, EU project EVK2-1999-0001, 2003.
- Olivier, J., J. Van Aardenne, F. Dentener, L. Ganzeveld, et J. Peters, *Non-CO2 Greenhouse Gases (NCGG-4)*, chap. Recent trends in global greenhouse gas emissions : regional trends and spatial distribution of key sources, pp. 325–330, millpress ed., A. van Amstel (coord.), Rotterda, iISBN 90 5966 043 9, 2005.
- Orlandi, E., E. Real, J. Leclair de Bellevue, F. Fieri, et K. Law, Analysis of biomass burning plume transport during the AMMA campaign 2006, in *IGAC 10th International Conference*, 2008.
- Otitolaju, A. A., T. Are, et K. A. Junaid, Recovery assessment of a refined-oil impacted and fire ravaged mangrove ecosystem, *Environmental Monitoring and Assessment*, 127, 353–362, 10.1007/s10661-006-9285-7, 2007.
- Pätz, H., A. Volz-Thomas, M. Hegglin, D. Brunner, H. Fischer, et U. Schmidt, In-situ comparison of the NOy instruments flown in MOZAIC and SPURT, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2401–2410, 2006.

- Peyrillé, P., et J.-P. Lafore, An idealized two-dimensional framework to study the West African monsoon, part II : large scale advection and the diurnal cycle, *Journal of Atmospheric Science*, 64(8), 2783—2803, 2007.
- Peyrillé, P., J.-P. Lafore, et J.-L. Redelsperger, An idealized two-dimensional framework to study the West African monsoon, part I : Validation and key controlling factors, *Journal of Atmospheric Science*, 64(8), 2765—2782, 2007.
- Peyrillé, P., Etude idéalisée de la mousson ouest africaine à partir d'un modèle numérique idéalisé, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005.
- Pfister, G., L. Emmons, P. G. Hess, J.-F. Lamarque, J. Orlando, S. Walters, A. Guenther, P. Palmer, et P. Lawrence, Contribution of isoprene to chemical budgets : A model tracer study with the NCAR CTM MOZART-4, *Journal of Geophysical Research*, 113(D05308), doi :10.1029/2007JD008948, 2008.
- Pickering, K. E., et al., Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *Journal of Geophysical Research*, 101(D19), 23,993–24,012, 1996.
- Pilegaard, K., et al., Factors controlling regional differences in forest soil emission of nitrogen oxides (NO and N₂O), *Biogeosciences*, 3(4), 651–661, 2006.
- Pinker, R. T., Y. Zhao, C. Akoshile, J. Janowiak, et P. Arkin, Diurnal and seasonal variability of rainfall in the sub-Sahel as seen from observations, satellites and a numerical model, *Geophysical Research Letters*, 33(L07806), 2006.
- Platt, U., et G. Hönninger, The role of halogen species in the troposphere, *Chemosphere*, 52(2), 325–338, 2003.
- Poppe, D., R. Koppmann, et J. Rudolph, Ozone formation in biomass burning plume : Influence of atmospheric dilution, *Geophys. Res. Lett.*, 25(20), 3823–3826, 1998.
- Price, C., et D. Rind, A simple lightning parametrization for calculating global lightning distributions, *Journal of Geophysical Research*, 97, 9,919–9,933, 1992.
- Price, C., et D. Rind, What determines the cloud-to-ground lightning fraction in thunderstorm?, *Journal of Geophysical Research*, 20(6), 463–466, 1993.
- Randel, W. J., M. J. Park, F. Wu, et N. Livesey, A large annual cycle in ozone above the tropical tropopause linked to the Brewer-Dobson circulation, *J. of the Atmos. Scienc.*, 64(12), 4479–4488, 2007.
- Real, E., et al., Processes influencing ozone levels in alaskan forest fire plumes during long-range transport over the north atlantic, *J. Geophys. Res.*, 112(D10), 2007.
- Real, E., et al., Cross-hemispheric transport and chemical impact of biomass burning pollutants in the TTL and free troposphere over West Africa, in *IGAC 10th International Conference*, 2008.

- Redelsperger, J., et al., AMMA : un projet international et multidisciplinaire d'étude de la mousson ouest africaine, *La Météorologie*, 54, 22, 2006.
- Redelsperger, J.-L., A. Diongue, A. Diedhou, J.-P. Cero, M. diop, J.-F. Gueremy, et J.-P. Lafore, Multi-scale description of a sahelian synoptic weather system representative of the west african monsoon, *Monthly Weather Review*, 105, 1229–1257, 2002.
- Reed, R., et C. L. Viecek, Annual temperature variation in lower tropical stratosphere, *J. of the Atmos. Scienc.*, 26, 163, 1969.
- Reeves, C., G. Ancellet, A. Borgon, F. Cairo, C. Mari, J. Methven, H. Schlager, et V. Thouret, Chemical characterisation of the West Africa monsoon during AMMA, *to be submitted to ACP, AMMA special Issue*, 2009.
- Reid, G., et K. Gage, On the annual variation in height of the tropical tropopause, *J. of the Atmos. Scienc.*, 38(9), 1928–1938, 1981.
- Reid, J. S., R. Koppmann, T. F. Eck, et D. P. Eleuterio, A review of biomass burning emissions part ii : intensive physical properties of biomass burning particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3), 799–825, 2005.
- Reynolds, R., et W. Smith, A high-resolution global sea surface temperatures climatology, *Journal of Climate*, 8, 1571–1583, 1995.
- Ricaud, P., et al., Impact of land convection on troposphere-stratosphere exchange in the tropics, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(21), 5639–5657, 2007.
- Rowell, D., C. Folland, K. Maskell, et M. Ward, Variability of summer rainfall over tropical North Africa, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 121, 669–704, 1995.
- Rowland, F., et M. J. Molina, Chlorofluoromethanes in environment, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 13, 1–35, 1975.
- Rummel, U., C. Ammann, G. A. Kirkman, M. A. L. Moura, T. Foken, M. O. Andreae, et F. X. Meixner, Seasonal variation of ozone deposition to a tropical rain forest in southwest amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(20), 5415–5435, 2007.
- Ryerson, T. B., et al., Effect of petrochemical industrial emissions of reactive alkenes and NO_x on tropospheric ozone formation in Houston, Texas, *J. Geophys. Res.*, 108(D8), doi :10.1029/2002JD003070, 2003.
- Saunois, M., et al., An idealized two-dimensional approach to study the impact of the West African monsoon on the meridional gradient of tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research*, 113(D07306), doi :10.1029/2007JD008707, 2008.

- Sauvage, B., Analyse des distributions d’ozone et de monoxyde de carbone en Afrique Equatoriale à partir des données du programme aéroporté MOZAIC, Ph.D. thesis, Ecole doctorale Sciences de l’Univers de l’Environnement et de l’Espace, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2004.
- Sauvage, B., V. Thouret, J.-P. Cammas, F. Gheusi, G. Athier, et P. Nédélec, Tropospheric ozone over Equatorial Africa : regional aspects from the MOZAIC data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 311–335, 2005.
- Sauvage, B., V. Thouret, A. Thompson, J. C. Witte, J.-P. Cammas, P. Nédélec, et G. Athier, Enhanced view of the “tropical atlantic ozone paradox” and “zonal wave one” from the in situ mozaic and shadoz data, *J. Geophys. Res.*, 111(D01301), doi :10.1029/2005JD006241, 2006.
- Sauvage, B., F. Gheusi, V. Thouret, J.-P. Cammas, J. Duron, J. Escobar, C. Mari, P. Mascart, et V. Pont, Medium-range mid-tropospheric transport of ozone and precursors over africa : two numerical case studies in dry and wet seasons, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(20), 5357–5370, 2007a.
- Sauvage, B., R. V. Martin, A. van Donkelaar, X. Liu, K. Chance, L. Jaeglé, P. I. Palmer, S. Wu, et T.-M. Fu, Remote sensed and in situ constraints on processes affecting tropical tropospheric ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(3), 815–838, 2007b.
- Sauvage, B., R. V. Martin, A. van Donkelaar, et J. R. Ziemke, Quantification of the factors controlling tropical tropospheric ozone and the South Atlantic maximum, *Journal of Geophysical Research*, 112(D11309), doi :10.1029/2006JD008008, 2007c.
- Sauvage, B., V. Thouret, J.-P. Cammas, J. Brioude, P. Nédélec, et C. Mari, Meridional ozone gradients in the African upper troposphere, *Geophysical Research Letters*, 34(L03187), doi :10.1029/2006GL028542, 2007d.
- Saxton, J. E., A. C. Lewis, J. H. Kettlewell, M. Z. Ozel, F. Gogus, Y. Boni, S. O. U. Korogone, et D. Serça, Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern benin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(15), 4095–4106, 2007.
- Schoeberl, M., J. Ziemke, B. Bojkov, et al., A trajectory-based estimate of the tropospheric ozone column using the residual method, *J. Geophys. Res.*, 112(D24S49), dOI : 10.1029/2007JD008773, 2007.
- Schultz, M., T. Pulles, R. Brand, M. van het Bolscher, et S. Dalsøren, A global data set of anthropogenic CO, NO_x, and NMVOC emissions for 1960-2000, paper in preparation, 2005.
- Schultz, M. G., A. Heil, J. J. Hoelzemann, K. Spessa, A. andThonicke, J. G. Goldammer, A. C. Held, J. M. C. Pereira, et M. van het Bolscher, Global wildland fire emissions from 1960 to 2000, *Global Biogeochem. Cycles*, 22(GB2002), doi :10.1029/2007GB00303, 2008.

- Schumann, U., et H. Huntrieser, The global lightning-induced nitrogen oxides source, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3823–3907, 2007.
- Science Pump, 1999, *Science Pump Corporation Operator's Manual Model 6A ECC Ozone sonde*, SCP, 1999.
- Seinfeld, J., et S. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, 1998.
- Seinfeld, J. H., et S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change, Second Edition*, Wiley-Interscience, New-York, 2006.
- Serça, D., R. Delmas, X. Le Roux, D. A. B. Parsons, M. C. Scholes, L. Abbadie, R. Lensi, O. Ronce, et L. Labroue, Comparison of nitrogen monoxide emissions from several African tropical ecosystems and influence of season and fire, *Global Biogeochem. Cycles*, 12(04), 1998.
- Sherwood, S. C., et A. E. Dessler, On the control of stratospheric humidity, *Geophys. Res. Lett.*, 27(16), 2513–2516, 2002.
- Shindell, D. T., et al., Multimodel simulations of carbon monoxide : Comparison with observations and projected near-future changes, *Journal of Geophysical Research*, 111(D19), 2006.
- Sillman, S., The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33(12), 1821–1845, 1999.
- Simmons, A., et J. Gibson, The ERA40 Project Plan. ERA-40 Project Report Series No1, ECMWF, Shinfield Park, Reading, United Kingdom, 63pp, 2000.
- Staudt, D. J., A. C. and Jacob, F. Ravetta, J. A. Logan, D. Bachiochi, T. N. Krishnamurti, S. Sandholm, B. Ridley, H. B. Singh, et B. Talbot, Sources and chemistry of nitrogen oxides over the tropical pacific, *J. Geophys. Res.*, 108(D2), 8239, doi :10.1029/2002JD002139, 2003.
- Stewart, D. J., C. M. Taylor, C. E. Reeves, et J. B. McQuaid, Biogenic nitrogen oxide emissions from soils : impact on NO_x and ozone over west Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) : observational study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(8), 2285–2297, 2008.
- Stockwell, W., F. Kirchner, M. Kuhn, et S. Seefeld, A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research*, 102, 25,847–25,879, 1997.
- Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, et G. Wotawa, Technical note : The lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(9), 2461–2474, 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- Stolarski, R., et R. Cicerone, Stratospheric chlorine : a possible sink for ozone, *J. Can. Chem.*, 52, 1610–1615, 1974.
- Sultan, B., et S. Janicot, Abrupt shift of the ITCZ over West Africa and intra-seasonal variability, *Geophysical Research Letters*, 27, 3353–3356, 2000.
- Tabazadeh, A., H. Jacobson, M. and Singh, O. Toon, J. Lin, R. Chatfield, A. Thakur, R. Talbot, et J. Dibb, Itric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 25(22), 4185–418, 1998,.
- Teyssède, H., et al., A new tropospheric and stratospheric Chemistry and Transport Model MOCAGE-climat for multi-year studies : evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(22), 5815–5860, 2007.
- Thiaw, W. M., et K. C. Mo, Impact of Sea Surface Temperature and Soil Moisture on Seasonal Rainfall Prediction over the Sahel, *Journal of Climate*, 18(24), 5330–5343, 2005.
- Thompson, A. M., The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere : probable past and future changes, *Science*, 256, 1157–1165, 1992.
- Thompson, A. M., B. G. Doddridge, J. C. Witte, R. D. Hudson, W. T. Luke, J. E. Johnston, B. J. Johnston, S. J. Oltmans, et R. Weller, A tropical atlantic paradox : Shipboard and satellite views of a tropospheric ozone maximum and wave-one in january–february 1999, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 3317–3320, 2000.
- Thompson, A. M., et al., Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998–2000 tropical ozone climatology 1. comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements, *J. Geophys. Res.*, 108(D2), 8238, doi :10.1029/2001JD000967, 2003a.
- Thompson, A. M., et al., Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998–2000 tropical ozone climatology 2. tropospheric variability and the zonal wave-one, *J. Geophys. Res.*, 108(D2), 8241, doi :10.1029/2002JD002241, 2003b.
- Thouret, V., A. Marenco, J. Logan, P. Nédélec, et C. Grouhel, Comparisons of ozone measurements from the MOZAIC airborne program and the ozone sounding network at eight locations, *Journal of Geophysical Research*, 103(D19), 1998a.
- Thouret, V., A. Marenco, P. Nédélec, et C. Grouhel, Ozone climatologies at 9–12 km altitude as seen by MOZAIC airborne program between september 1994 and August 1996, *Journal of Geophysical Research*, 103(D19), 25,653–25,680, 1998b.
- Thouret, V., J.-P. Cammas, B. Sauvage, G. Athier, R. Zbinden, P. Nédélec, P. Simon, et F. Karcher, Tropopause referenced ozone climatology and inter-annual variability

- (1994–2003) from the MOZAIC programme, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(4), 1033–1051, 2006.
- Tie, X., S. Madronich, G. Li, Z. Ying, R. Zhang, A. R. Garcia, J. Lee-Taylor, et Y. Liu, Characterizations of chemical oxidants in Mexico City : A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study, *Atmospheric Environment*, 41(9), 1989–2008, 2007.
- van der Werf, G. R., J. T. Randerson, L. Giglio, G. J. Collatz, P. S. Kasibhatla, et A. F. Arellano Jr., Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11), 3423–3441, 2006.
- Volz-Thomas, A., M. Berg, T. Heil, N. Houben, A. Lerner, W. Petrick, D. Raak, et H. W. Pätz, Measurements of total odd nitrogen (NO_y) aboard MOZAIC in-service aircraft : instrument design, operation and performance, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 583–595, 2005.
- von Kuhlmann, R., et M. Lawrence, The impact of ice uptake of nitric acid an atmospheric chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 225–235, 2006.
- von Kuhlmann, R., M. Lawrence, P. Crutzen, et P. Rasch, A model for studies of tropospheric ozone and non-methane hydrocarbons : Model description and ozone results, *Journal of Geophysical Research*, 108(D9), doi :10.1029/2002JD002893, 2003.
- Wang, G., et E. Eltahir, Biosphere-atmosphere interactions over West Africa. II : Multiple climate equilibria, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 126, 1261–1280, 2000.
- Wang, T., A. Ding, J. Gao, et W. S. Wu, Strong ozone production in urban plumes from beijing, china, *Geophys Res Lett*, 33(L21806), doi :10.1029/2006GL027689, 2006.
- Wang, Y., W.-K. Tao, K. E. Pickering, A. M. Thompson, J. S. Kain, R. F. Adler, J. Simpson, P. R. Keehn, et G. S. Lai, Mesoscale model simulations of TRACE A and preliminary regional experiment for storm-scale operational and research meteorology convective systems and associated tracer transport, *J. Geophys. Res.*, 101(D19), 24,013–24,027, 1996.
- Wang, Y., D. J. Jacob, et J. A. Logan, Global simulation of tropospheric o₃-nox-hydrocarbon chemistry. 1. model formulation, *Journal of Geophysical Research*, 103(D9), 10,713–10,725, 1998.
- Warner, J., M. M. Comer, C. D. Barnet, W. W. McMillan, W. Wolf, E. Maddy, et G. Sachse, A comparison of satellite tropospheric carbon monoxide measurements from AIRS and MOPITT during INTEX-A, *J. Geophys. Res.*, 112(D12S17), doi :10.1029/2006JD007925, 2007.
- Wennberg, P., Hydrogen radicals, nitroge, radicals and the production of ozone in the middle and upper troposphere, *Science*, 279, 49–53, 1998.

- Williams, J., R. Scheele, P. van Velthoven, J. Cammas, V. Thouret, et C. Galy-Lacaux, The influence of biogenic emissions on tropospheric ozone over Equatorial Africa during 2006 : a global modeling study, *ACP*, (in preparation), 2009a.
- Williams, J., et al., Global chemistry simulations in the AMMA-Model Intercomparison Project, *BAMS*, (submitted), 2009b.
- Worden, H. M., et al., Comparisons of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) ozone profiles to ozonesondes : Methods and initial results, *J. Geophys. Res.*, *112*(D03309), doi :10.1029/2006JD007258, 2007.
- Yienger, J., et H. Levy II, Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, *100*(D6), 11,447–11,464, 1995.
- Yurganov, L. N., W. W. McMillan, A. V. Dzhola, E. I. E. I. Grechko, N. B. Jones, et G. R. van der Werf, Global AIRS and MOPITT CO measurements : Validation, comparison, and links to biomass burning variations and carbon cycle, *J. Geophys. Res.*, *113*(D09301), doi :10.1029/2007JD009229, 2008.
- Zbinden, R. M., J.-P. Cammas, V. Thouret, P. Nédélec, F. Karcher, et P. Simon, Mid-latitude tropospheric ozone columns from the MOZAIC program : climatology and interannual variability, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *6*(4), 1053–1073, 2006.
- Zeng, N., J. Neelin, K.-M. Lau, et J. Compton, Enhancement of interdecadal climate variability in the Sahel by vegetation interaction, *Science*, *286*, 1537–1540, 1999.
- Zhang, K., H. Wan, M. Zhang, , et B. Wang, Evaluation of the atmospheric transport in a gcm using radon measurements : sensitivity to cumulus convection parameterization, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*, 2811–2832, 2008.
- Zheng, X., E. A. B. Eltahir, et E. K.A., A mechanism relating tropical atlantic sea surface temperature and west african rainfall, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *125*, 1129–1163, 1999.
- Ziemke, J., S. Chandra, B. Duncan, L. Froidevaux, P. Bhartia, P. Levelt, et J. Waters, Tropospheric ozone determined from Aura OMI and MLS : Evaluation of measurements and comparison with the Global Modeling Initiative's Chemical Transport Model, *J. Geophys. Res.*, *111*(D19303), doi : 10.1029/2006JD007089, 2006.
- Zipser, C. D. L. C. N. S., E., et D. Yorty, Where are the most intense thunderstorms on earth ?, *B. Am. Meteorol. Soc.*, *87*(8), 1057–1071, doi :10.1175/BAMS-87-8-1057, 2006.

TITLE : Budget of Tropospheric Ozone in Africa : what the AMMA-Chemistry program brought.

ABSTRACT :

This PhD thesis took place in the frame of the international program AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) which aims to better document, understand and forecast the west african monsoon and its variability. The ozone distribution in a altitude-latitude cross section has been simulated using an idealized 2D model in order to assess which processes contribute to the establishment of the meridional ozone gradients as observed by MOZAIC and AMMA airborne measurements. A second part of this work has been dedicated to the analysis of the ozone sounding data set over Cotonou, Bénin. The seasonal and interannual variations of the ozone vertical distribution are highlighted. Modeling studies using chemistry transport models and a lagrangian particle dispersion model investigate the inter hemispheric transport of biomass burning pollution during the boreal summer.

KEYWORDS : AMMA, MOZAIC, tropospheric ozone, convection, lightning, precursors emissions, CTMs, lagrangian particle dispersion, biomass burning

AUTEUR : Marielle SAUNOIS

TITRE : Bilan de l’ozone troposphérique sur le continent africain : Apport du programme AMMA-chimie

DIRECTRICES DE THESE : Céline MARI & Valérie THOURET

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : 25 juin 2009 à l’Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse, France

RESUME :

La thèse s’est inscrite dans le cadre du programme international AMMA (Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine) qui vise à mieux renseigner, comprendre et prévoir la mousson de l’Afrique de l’Ouest et ses variabilités. La distribution de l’ozone dans un plan altitude-latitude a été simulée à l’aide d’un modèle méso-échelle bidimensionnel afin d’évaluer les processus participant à la formation des gradients méridiens d’ozone tels qu’ils sont observés en haute et basse troposphère grâce aux mesures aéroportées des programmes MOZAIC et AMMA. Une seconde partie est consacrée à l’analyse des données de radiosondages ozone effectués à Cotonou, Bénin. Les variations saisonnières et interannuelles de la distribution verticale de l’ozone en Afrique de l’Ouest sont soulignées. Le transport inter-hémisphérique des émissions des feux de biomasse pendant l’été boréal est démontré avec l’aide de modèles numériques (chimie-transport et dispersion lagrangienne de traceur passif).

MOTS-CLES : AMMA, MOZAIC, Afrique, ozone troposphérique, convection, éclairs, feux de biomasse, émissions biogéniques, modélisation, Chimie-Transport

SPECIALITE : Physique et Chimie de l’Atmosphère

LABORATOIRE : Laboratoire d’Aérologie, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France