

## **Thèse de doctorat de l'Université Paris-EST**

Présentée et soutenue publiquement le 28 septembre 2012 par

**Antoine Waked**

Pour l'obtention du diplôme de docteur  
de l'Université Paris-EST

Spécialité : Sciences et techniques de l'environnement

---

**Caractérisation des aérosols organiques à Beyrouth, Liban**

---

Jury composé de

Dr Jean-Luc Jaffrezo  
Pr Catherine Liousse  
Pr José Maria Baldasano  
Dr Jean-Luc Ponche  
Pr Christian Seigneur  
Dr Charbel Afif

LGGE, Grenoble  
LA, Toulouse  
Bsc, Barcelone  
LMSPC, Strasbourg  
CEREA, Paris  
CAR-Fs/USJ, Liban

Rapporteur  
Rapporteur  
Président  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



## Remerciements

Quand on écrit cette page, c'est la fin de la thèse. Je tiens à remercier tout d'abord l'École Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), le Conseil National de la Recherche Scientifique Libanais (CNRSL) et le Conseil de Recherche de l'Université Saint Joseph de Beyrouth pour le financement de cette thèse.

Un très grand merci à Christian Seigneur pour son encadrement de la thèse, pour sa patience, sa disponibilité, son dynamisme et sa confiance. Merci également pour m'avoir donné la chance d'exposer mon travail dans des conférences nationales et internationales et merci pour toutes les choses que tu m'as appris durant ces 3 années de thèse. Je suis réellement reconnaissant.

Un très grand merci aussi à Charbel Afif pour son co-encadrement de la thèse, pour l'entière confiance que tu m'as accordé dès le début, pour tout ce que tu m'as appris et pour le temps que tu as consacré afin de réussir la thèse. Je suis aussi réellement reconnaissant.

Je remercie les rapporteurs Jean-Luc Jaffrezo et Catherine Liousse, les examinateurs José Maria Baldasano et Jean-Luc Ponche d'avoir accepté d'évaluer mon travail et pour les commentaires pertinents qu'il m'ont accordés. Finalement, je remercie Jean-Luc Jaffrezo pour la confiance qu'il m'a accordé pour travailler avec au LGGE après la thèse.

Merci à tous mes collègues au CEREAA, ceux qui ont déjà passés : Florian, Youngseob, Régis, Karine, Jérôme, Victor, Yelva et Eve pour l'aide scientifique qui m'ont accordé au cours de ma thèse. Sans oublier aussi les moments agréables et les gateaux partagés avec eux. Sans oublier également Nora, Nicolas mon collègue de bureau, Nicolas, Yiguo, Laetitia, Véronique, Stéphanie, Pierre, Marc, Luc, Viven, Damien, Réza et Massoud. Je remercie également mes collègues au Liban à l'Université Saint Joseph : Joelle, Rachelle, Helga, Hilda, Eddy, Thérèse, Nada, Joyce, Farah, Joe, Bouchra, Noura, Joanna et Jad. Merci également à Toufic Rizk le doyen de la faculté des sciences pour sa confiance et son encouragement pour faire cette thèse. Merci aussi à Michel Balabanne (DR au CNRS) pour sa confiance. Sans oublier de remercier les amis Roy, Andre, Elias...

Je ne peux enfin terminer sans adresser mes chaleureux remerciements à ma famille, en particulier à Kamal, Suzanne et Roy mon frère. Je vous remercie pour vos encouragements, votre confiance, votre soutien et infiniment plus encore..... Sans oublier aussi la famille Waked en France, Antoine, Paula, Serge et Marc. Merci pour tous les moments agréables qu'on a partagé.



## Abstract

The air pollution problem has been the subject of growing concern during the last decades because of its serious impacts on public health, climate, atmospheric visibility, and ecosystems. Health problems linked to air pollution have increased because of the rapid growth of industrialization and urbanization. Among air pollutants, fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) is a topic of interest in terms of regulations and research because of its impacts on human health, atmospheric visibility, and the Earth's radiative budget. The chemical composition of PM<sub>2.5</sub> includes both organic and inorganic compounds. Organic compounds, which constitute a significant fraction of the PM<sub>2.5</sub> mass, can be emitted directly as primary aerosol from sources such as fossil-fuel combustion, biomass burning, and natural biogenic emissions, or formed in the atmosphere via chemical reactions leading to secondary organic aerosol (SOA) formation. SOA, which account for 20 – 80 % of total organic aerosol, are currently a major source of uncertainty in air quality modeling.

The identification and quantification of the chemical composition of the organic fraction of PM<sub>2.5</sub> and its source apportionment are of great interest, especially in the Middle East region where data on organic aerosols are currently lacking. Lebanon, a small developing country in the Middle East region located on the eastern shore of the Mediterranean basin represents a good example for characterizing organic aerosols in this region. To address this issue, the air quality in Beirut (the capital city of Lebanon) was investigated with a focus on organic aerosols.

First, an air pollutant emission inventory was developed for Lebanon with a spatial resolution of 5 km x 5 km and for Beirut with a spatial resolution of 1 km x 1 km. The results obtained show that the road transport sector is the major contributor to carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and non-methane volatile organic compounds (VOC) emissions; whereas fossil fuel-fired power plants and large industrial plants are the major contributors to sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) and primary particulate matter (PM) emissions.

Then, two intensive 15-day measurement campaigns were conducted at a semi-urban site located in a Beirut suburb to characterize air pollutant concentrations. The first measurement campaign took place in July 2011 and the second in February 2012. Measurements included PM<sub>2.5</sub>, organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) mass concentrations as well as a molecular characterization of organic aerosols. Using these data, a source apportionment of organic aerosols was conducted for summer and winter. In summer, biogenic precursors such as monoterpenes and sesquiterpenes were the major source of OC due to intensive solar radiation and high ambient temperatures that promote biogenic VOC emissions and photo-oxidation reactions. In winter, biomass burning was the major

source of organic aerosols because of the intensive use of wood burning for heating.

Finally, air pollutant concentrations in Beirut were simulated for July 2011 with the Polyphemus/Polair3D chemical-transport model (CTM). The emission inventory mentioned above was used as input to the model. Meteorological simulations were conducted with the Weather Research and Forecasting model (WRF) using different configurations and the configuration leading to the best agreement with the observations was used to drive the air quality simulations. The simulated air pollutant concentrations were compared to the measured concentrations collected during the summer measurement campaign. The results show that the model reproduces satisfactorily the concentrations of ozone (O<sub>3</sub>), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), and the major components of PM<sub>2.5</sub>. The differences obtained between the modeled and measured air pollutants concentrations are due in part to uncertainties in input data. Future studies should address the reduction of uncertainties such as those of the emission inventory. In addition, measurement campaigns involving several sites are needed to better characterize air pollution in Beirut and provide a more complete database to evaluate simulated air pollutant concentrations.



## Résumé

Depuis plusieurs décennies, l'impact négatif de la pollution de l'air sur la santé et sur le changement climatique a été largement étudié. Face à ce problème, des politiques efficaces visant à la réduction des niveaux des concentrations des polluants ont été élaborées en Europe en 1996 avec la directive « cadre » et aux États Unis en 1970 avec les « clean air act amendements » (CAAA) et la création d'une agence fédérale en charge de la protection de l'environnement (U.S. EPA). Les aérosols atmosphériques qui possèdent un impact très important sur le changement climatique et sur la santé humaine se trouvent au cœur des problèmes engendrés par la pollution de l'air. L'aérosol organique qui constitue la fraction majoritaire des particules (PM) demeure mal appréhendé. Dans ce contexte, la connaissance des sources primaires (combustion des carburants fossiles, combustion de la biomasse, éruptions des volcans, etc.) et secondaires (oxydation des composés organiques volatils (COV) suivie de la condensation formant des composés organiques particuliers) de l'aérosol organique ainsi que la caractérisation et la quantification de sa composition chimique restent un déficit majeur, en particulier dans la région du Moyen-Orient où les études de caractérisation de l'aérosol organique n'existent pas jusqu'à présent. Le Liban, un pays du Moyen-Orient qui se situe au bord du bassin méditerranéen, représente un bon exemple pour la caractérisation des aérosols organiques dans cette région. Les travaux menés durant cette thèse s'inscrivent dans un objectif de l'étude de la qualité de l'air à Beyrouth (la capitale du Liban) en se concentrant plus spécifiquement sur les aérosols organiques.

Tout d'abord, cette thèse a permis le développement d'un inventaire des émissions pour les gaz et les particules pour le Liban avec une résolution spatiale de 5 km x 5 km et pour la capitale Beyrouth avec une résolution spatiale de 1 km x 1 km. Les résultats obtenus indiquent que le transport routier est la source majoritaire responsable des émissions de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM), tandis que les industries et les centrales électriques sont les principaux émetteurs des émissions de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et des particules primaires.

Ensuite, afin de caractériser les concentrations des polluants et plus spécialement la fraction organique des particules, deux campagnes de mesures intensives de 15 jours chacune ont été menées sur un site semi-urbain situé dans la banlieue de Beyrouth. Une première campagne estivale s'est déroulée en juillet 2011 et une deuxième campagne hivernale en février 2012. Ces campagnes, qui s'inscrivent dans le cadre du projet ECOCEM (Emission and Chemistry of Organic Carbon in East Mediterranean Beirut) ont permis une spéciation moléculaire et une catégorisation des sources en été et en hiver de l'aérosol organique au site de mesures où les campagnes ont été menées. En

été, les précurseurs biogènes tels que les monoterpènes et les sesquiterpènes qui aboutissent à la formation des aérosols organiques secondaires biogènes sont la principale source à cause de l'insolation intensive et les températures élevées qui favorisent les émissions et les réactions de photo-oxydations. En hiver, la combustion de la biomasse est la principale source en raison de la combustion du bois dans le secteur résidentiel pour le chauffage.

Enfin, les concentrations ambiantes des polluants à Beyrouth ont été simulées durant le mois de juillet 2011 à partir de données de l'inventaire des émissions développé dans le cadre de cette thèse en utilisant le modèle de chimie-transport Polyphemus/Polair3D. Les concentrations de polluants simulées avec le modèle ont été comparées aux concentrations mesurées durant la campagne estivale afin d'évaluer le modèle. Les résultats obtenus révèlent que le modèle est capable de simuler de manière satisfaisante les concentrations d'ozone ( $O_3$ ), de  $NO_x$  et la plupart des composés présents dans les particules fines. Les différences entre le modèle et les mesures peuvent résulter des incertitudes dans les données d'entrée qui ont une très grande influence sur les sorties du modèle. Pour cela, une réduction des incertitudes engendrées par les données d'entrée et plus spécifiquement celles liées à l'inventaire des émissions est nécessaire. Par ailleurs, des mesures chimiques sur plusieurs sites sont aussi nécessaires dans le futur afin de mieux évaluer les simulations des concentrations de polluants.



**Table des matières**

**Introduction générale ..... 15**

**Chapitre I – Les aérosols atmosphériques**

**Partie I- Sources d'émissions et processus de formation**

1. L'aérosol atmosphérique ..... 21

2. Impacts des aérosols sur le climat, la visibilité et la santé ..... 21

    2.1 Forçage radiatif ..... 22

    2.2 Visibilité ..... 23

    2.3 Impacts sanitaires ..... 24

3. Sources d'émissions ..... 25

    3.1 Sources de particules primaires ..... 25

        3.1.1 Sources naturelles ..... 25

        3.1.2 Sources anthropiques ..... 26

    3.2 Formation à partir de précurseurs ..... 27

        3.2.1 Précurseurs naturels ..... 27

        3.2.2 Précurseurs anthropiques ..... 27

4. Granulométrie et composition chimique des particules ..... 28

    4.1 Granulométrie des particules ..... 28

    4.2 Composition chimique ..... 28

        4.2.1 Fraction minérale ..... 28

        4.2.2 Fraction organique ..... 29

    4.3 Le carbone organique ..... 31

    4.4 Le carbone élémentaire ..... 31

5. Les aérosols organiques secondaires ..... 32

    5.1 Définition ..... 32

    5.3 Dynamique des aérosols ..... 34

    5.4 Les phénomènes observés en atmosphère réelle ..... 35

    5.5 Vieillessement des aérosols ..... 36

    5.6 Formation d'AOS en phase aqueuse ..... 36

**Partie II – Mesure des aérosols**

1. Les principales techniques d'échantillonnage des aérosols ..... 37

2. Pertes et artéfacts de prélèvement ..... 39

3. Techniques analytiques ..... 40

    3.1 Mesures des propriétés physiques ..... 40

        3.1.1 Mesure de la taille des particules ..... 41

        3.1.2 Mesure de la masse des particules ..... 42

    3.2 Mesures des propriétés chimiques ..... 43

        3.2.1 Mesure du carbone organique et du carbone élémentaire ..... 43

        3.2.2 Mesure du sulfate, du nitrate et de l'ammonium ..... 44

        3.2.3 Mesure des métaux ..... 45

        3.2.4 Détermination de la composition organique ..... 46

    3.3 Mesure des propriétés physiques et chimiques ..... 46

**Partie III – Modélisation des aérosols**

1. Les modèles de chimie-transport .....	47
1.1.1 Émissions .....	48
1.1.3 Les données sur l'occupation des sols .....	50
1.1.4 Conditions initiales et aux limites .....	50
1.2 Le modèle de chimie-transport Polyphemus/Polair3D .....	50
IV - Bibliographie .....	53

## **Chapitre II - Le cadastre des émissions pour le Liban et Beyrouth.**

Résumé.....	67
Bibliographie.....	72

## **An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon**

1. Introduction.....	73
2 Methodology .....	75
2.1 The study domain.....	75
2.2.1 Large combustion sources.....	77
2.2.2 Other stationary sources.....	77
2.2.3 Mobile sources .....	77
2.2.4 Other mobile sources .....	78
2.2.5 Method for spatial allocation .....	78
2.2.6 Estimation of temporal variation.....	80
3. Results and discussions.....	81
3.1 Annual emissions .....	81
3.2 Spatial distribution .....	83
3.3 Temporal variation .....	85
3.4 Comparison of pollutant ratios.....	87
3.5 Uncertainty assessment .....	89
4. Summary and conclusions .....	90
5. References.....	92
6. Supplementary material .....	95

## **Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region**

1. Introduction.....	100
2. Methodology for the calculation of road traffic emissions .....	101
3. Emissions from the capital Beirut.....	103
4. Comparison of emissions among Beirut, Barcelona and Athens .....	104
5. Emissions during touristic periods: summer (July-August) versus winter (December-January)	
6. Emissions from road traffic in Lebanon and comparison with other regions .....	107
7. Uncertainty assessment .....	111
9. Conclusion .....	112
10. References.....	113
11. Supplementary material .....	118

## **Chapitre III – Mesure et caractérisation des aérosols organiques à Beyrouth, Liban**

Résumé.....	122
Bibliographie.....	129

**Charachterization of organic tracer compounds in PM<sub>2.5</sub> at a semi urban site in Beirut, Lebanon (Article ne figurant pas dans cette version car non publié encore)**

**Composition and source apportionment of organic aerosol in Beirut, Lebanon, during winter 2012 (Article ne figurant pas dans cette version car non publié encore)**

**Chapitre IV – Modélisation de la pollution de l’air à Beyrouth, Liban**

Résumé.....	134
Bibliographie.....	138

**Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut**

1. Introduction.....	140
2. Method .....	142
2.1 Modeling domains.....	142
2.2 Episode selection and observational data set.....	142
2.3 Meteorological modeling .....	143
2.4 Air quality modeling .....	144
3. Meteorological simulations.....	145
3.1 Model simulation configurations .....	145
3.2 Results.....	146
3.3 Numerical options .....	148
3.4 Physical parameterizations.....	149
3.5 Best configuration .....	149
4. Air quality simulations.....	152
4.1 Gaseous species.....	152
4.2 Particulate pollutants.....	158
5. Conclusion .....	160
6. References.....	161
7. Supplement.....	168

**Assessment of source contributions to air pollution in Beirut, Lebanon: comparison of source-based and tracer-based modeling approaches (Article ne figurant pas dans cette version car non publié encore)**

<b>Chapitre V – Conclusion générale .....</b>	<b>170</b>
---	------------



## **Introduction générale**

Depuis plusieurs décennies, l'impact de la pollution de l'air sur la santé et sur le changement climatique a été largement étudié. Plusieurs épisodes de pollution, qui ont eu lieu en différents endroits, ont causé de graves problèmes sanitaires et environnementaux. Deux types d'épisodes de pollution peuvent être distingués, correspondant tous les deux à un « smog » (contraction de « smoke » et « fog », c'est-à-dire une brume épaisse provenant d'un mélange de polluants atmosphériques gazeux particulaires qui limite la visibilité dans l'atmosphère) : le grand smog de Londres du 5 au 9 décembre 1952, qui a engendré plus de 4000 morts (Sportisse, 2008), causé principalement par la combustion du charbon et donc l'émission du dioxyde de soufre et de particules et le smog photochimique de Los Angeles causé par la formation de polluants secondaires et qui a été perçu la première fois en 1943 (AQMD, 2012). Ce second type de smog, qui est le plus courant, actuellement dans les grandes villes, est dû à la réaction des oxydes d'azote qui réagissent avec des hydrocarbures en présence du soleil produisant un mélange nocif de gaz et de particules. Aujourd'hui, le problème de la qualité de l'air s'est aggravé suite à l'augmentation de la population vivant dans les zones urbaines, qui a atteint 49 % de la population mondiale en 2005, comparé à 3 % dans les années 1980 (UN, 2007). Par ailleurs, les sources de pollutions liées à la production industrielle et l'utilisation des transports (routier, maritime et aérien) ont elles aussi augmenté. Par conséquent, les émissions anthropiques de gaz et de particules provenant de la combustion de carburants fossiles et de la biomasse n'ont cessé de croître (IPCC, 2007).

Face à ce problème, la mise en place des politiques publiques de gestion de la qualité de l'air est devenue un enjeu majeur dans les pays développés. Des réglementations ont été mises en place en Europe et aux États-Unis afin d'améliorer la qualité de l'air et de limiter les impacts nocifs sur la santé publique et sur l'environnement. Les aérosols atmosphériques, qui ont un impact important sur le changement climatique et sur la santé humaine, se trouvent au cœur des problèmes engendrés par la pollution de l'air. Les aérosols constituent un système très complexe ; ils sont formés d'une multitude de composés organiques et minéraux émis de plusieurs sources primaires (e.g., combustion de combustibles fossiles, combustion de la biomasse, éruptions volcaniques....) et secondaires (e.g., oxydation des composés organiques volatils (COV) suivie de condensation augmentant la masse particulaire, formation des sulfates, nitrates et ammonium par réaction chimiques à partir de gaz précurseurs...). Ils contiennent des composés très toxiques pour l'homme et les animaux tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorures biphenylés (PCB). Des études récentes ont montré que les HAP sont des substances cancérigènes pour l'homme par inhalation même à des concentrations très basses (Gammon et al., 2004), notamment en tant que particules fines (dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2.5 µm) qui

ne sont pas filtrées par l'appareil respiratoire supérieur. En ce qui concerne le changement climatique, les aérosols exercent un forçage radiatif : (i) positif puisqu'ils contiennent des substances comme le carbone élémentaire qui absorbent le rayonnement et donc contribuent au réchauffement climatique et (ii) négatif car les particules diffusent le rayonnement et peuvent donc contribuer au refroidissement de la planète. Par ailleurs, ils sont impliqués dans la formation des nuages en agissant comme noyaux de condensation aboutissant à leur formation.

Ces dernières années, plusieurs études se sont concentrées sur les aérosols et plus spécifiquement sur les aérosols organiques dont les processus aboutissant à leurs formations sont très mal appréhendés (Hallquist et al., 2009). En effet, l'estimation de leurs implications dans le changement climatique et la qualité de l'air reste un enjeu majeur. Dans ce contexte, de nombreuses techniques analytiques ont été développées pour la mesure des aérosols organiques au niveau des sources afin de permettre le développement de stratégies de réduction des émissions (Fine et al., 2004, Robinson et al., 2006, Schauer et al., 1999) et par l'intermédiaire de campagnes de mesures de terrain intensives qui permettent la caractérisation de la pollution de fond. En revanche, au niveau de la spéciation moléculaire, moins de 20 % de la masse des aérosols organiques peut être identifiée jusqu'à présent (Hamilton et al., 2005). Un défi majeur réside donc dans l'identification d'une technique analytique qui permettra la spéciation de la majorité de la masse des aérosols organiques. Les mesures de polluants atmosphériques dans l'air ambiant sont essentielles pour la surveillance de la qualité de l'air et pour documenter l'efficacité des stratégies de réduction des émissions adoptées. Par ailleurs, les mesures sont nécessaires pour obtenir une meilleure compréhension du fonctionnement du système atmosphérique et des mécanismes aboutissant à la formation des polluants. De plus, les mesures sont nécessaires pour évaluer les modèles de chimie-transport (CTM).

Ces modèles sont utilisés pour des études d'impacts et de prospectives, ainsi que pour la prévision de la qualité de l'air à court terme. Ils sont aussi utilisés dans le cadre d'études de prospectives pour évaluer l'effet de l'application de stratégies de réductions des émissions sur les concentrations des polluants. Ces modèles couplés à des modèles météorologiques résolvent l'évolution de la concentration des polluants émis par des sources primaires anthropiques et biogènes au moyen de l'équation d'advection-diffusion-réaction (Sportisse, 2008). Ils utilisent comme données d'entrée des cadastres d'émissions avec une résolution spatiale et temporelle. Cependant, ces cadastres d'émissions présentent des incertitudes, qui peuvent être importantes pour certains polluants. Ces modèles ont été améliorés ces dernières années pour le traitement des aérosols organiques, mais, étant donné la complexité de cette fraction particulière, la modélisation

des aérosols organiques présente encore aujourd'hui de grandes incertitudes (Hallquist et al., 2009). Avant d'utiliser ces modèles non seulement pour la prévision de la qualité de l'air, les études d'impact, et de prospective, mais aussi pour la compréhension des mécanismes aboutissant à la formation de la pollution atmosphérique, il est essentiel que les sorties de ces modèles soient évaluées en termes de concentrations de polluants à l'aide de mesures in-situ. Ces mesures sont obtenues ponctuellement à l'aide d'appareils de mesures qui font partie d'un réseau de surveillance ou qui sont déployés lors de campagnes intensives caractérisant des épisodes de pollution.

Les modèles de chimie-transport et les mesures de la pollution in-situ sont donc des outils indispensables et complémentaires pour la surveillance et le maintien d'un système de gestion de la qualité de l'air et pour l'amélioration de notre compréhension des mécanismes de formation de ces polluants. Les aérosols organiques ont été mesurés et modélisés dans divers endroits du monde, en particulier, en Europe, aux États-Unis, en Asie et en Afrique. Au Moyen-Orient et plus spécifiquement à l'est du bassin Méditerranéen, ce type d'études n'existe pas (ou peu) jusqu'à présent. Cette région fortement ensoleillée qui se trouve à l'intersection de trois continents (l'Afrique, l'Europe et l'Asie) a connu de graves épisodes de pollution avec des concentrations en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) qui dépassent 93 ppb (Afif et al., 2009) et des concentrations d'ozone (O<sub>3</sub>) qui dépassent 80 ppb (Smoydzin et al., 2012). Ces épisodes résultent de sources d'émissions locales, de transport de polluants importés de longues distances et de conditions météorologiques propres à la pollution atmosphérique (Afif et al., 2008). Par conséquent, la caractérisation de polluants secondaires tels que l'ozone et les aérosols, et plus spécialement les aérosols organiques secondaires, reste un défi majeur (Jimenez et al., 2009).

Le Liban, situé au Moyen-Orient au bord de la mer Méditerranée, représente un bon exemple pour étudier la pollution due aux aérosols et plus spécialement les aérosols organiques. Ce pays fortement ensoleillé, qui se caractérise par un climat Méditerranéen représente un bon endroit pour étudier la pollution atmosphérique. Etant donnée l'absence de réseaux ferroviaire et de transport en commun bien adapté, les citoyens n'ont pas d'autre choix que d'utiliser leur propre véhicule. D'après une étude effectuée par le ministère de l'environnement libanais (MoE-UNDP, 2011), 99 % des véhicules particuliers fonctionnent à l'essence et les émissions des COV seraient donc importantes. La caractérisation des aérosols organiques dans cet endroit est par conséquent un sujet de recherche important qui sera bénéfique pour la communauté scientifique libanaise et internationale et qui sera utile pour une meilleure gestion de la qualité de l'air. Dans ce contexte, un projet qui vise à caractériser le carbone organique à Beyrouth (la capitale du Liban) a été lancé en septembre 2009. Ce projet consiste à mesurer et à modéliser entre autres les aérosols organiques dans la ville de

Beyrouth durant deux campagnes de mesures, une estivale en juillet 2011 et une hivernale en février 2012. Le projet « Emission and Chemistry of Organic Carbon in East Méditerrananean Beirut » (ECOCEM-Beirut) regroupe plusieurs équipes :

- 1- le Centre d'Analyse et de Recherche et la Faculté des Sciences de l'Université Saint Joseph de Beyrouth (CAR-FS-USJ)
- 2- le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)
- 3- l'École des Mines de Douai (EMD) – Département Chimie Environnement
- 4- le Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique (CEREA) (Laboratoire commun École des Ponts/EDF R&D)
- 5- Paul Scherrer Institute (PSI - Suisse)
- 6- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA-USA)

Le CEREA est responsable du cadastre des émissions pour le Liban, de l'analyse des résultats obtenus durant les deux campagnes de mesures et de la modélisation de la météorologie et de la qualité de l'air. Le CAR-FS-USJ est responsable de la collecte des données et du cadastre d'émissions au niveau du Liban et aux mesures se rapportant aux aérosols organiques et aux composés organiques volatils oxydés (COVO), tandis que le LISA et l'EMD sont responsables de la partie restante des mesures chimiques (COV, CO, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, paramètres météorologiques). Cette thèse qui s'intègre dans le projet ECOCEM-Beyrouth se compose de trois parties. Une première partie traite la réalisation d'un inventaire d'émissions de polluants atmosphériques, une deuxième partie se concentre sur les mesures chimiques en milieu ambiant, tandis que la troisième partie cible la modélisation des aérosols organiques.

Le développement d'un inventaire d'émissions pour le Liban et plus spécifiquement pour la ville de Beyrouth et sa banlieue va permettre l'identification des principales sources de pollution. De plus, une modélisation de la qualité de l'air pour le Liban sera envisageable en utilisant l'inventaire d'émissions comme données d'entrées pour le modèle. Par ailleurs, la quantification et la caractérisation des principaux émetteurs va permettre aussi l'élaboration de stratégies de réduction des émissions à partir des sources afin de réduire l'impact sanitaire et environnemental de la pollution. La 2<sup>ème</sup> partie qui se concentre sur les mesures chimiques en milieu ambiant par l'intermédiaire de 2 campagnes de mesures se focalise sur les aérosols organiques et carbonés uniquement ainsi que sur les particules fines PM<sub>2,5</sub> (particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm). Bien que des mesures ciblant les gaz, les métaux et l'aérosol inorganique aient été effectuées durant ces deux campagnes, ils ne seront pas évoqués dans ce manuscrit et ne font pas

partie de cette thèse. La spéciation moléculaire de l'aérosol organique va permettre une analyse de la composition et de la variabilité temporelle (été vs hiver) de l'atmosphère urbaine de Beyrouth pour les aérosols organiques. Ce type d'analyse qui s'est effectué pour la 1<sup>ère</sup> fois au Liban serait utile à la fois pour la communauté scientifique Libanaise et internationale vu que les études ciblant les aérosols organiques au Moyen-Orient sont peu nombreuses. Par ailleurs, la catégorisation des sources de l'aérosol organique en utilisant des méthodes de traceurs aidera aussi aux développements de stratégies de réduction des émissions. Enfin, la dernière partie qui consiste à modéliser la campagne de mesure estivale (Juillet 2011) à l'aide d'un modèle de chimie-transport à pour but de prévenir la qualité de l'air dans ce pays. Aussi, une catégorisation des sources de l'aérosol organique à l'aide du modèle et une comparaison des résultats obtenus avec ceux de la méthode des traceurs permettra une meilleure identification des sources de l'aérosol organique et des incertitudes liées aux deux approches utilisées. Par ailleurs, une meilleure compréhension de la contribution des sources entre l'émission et la formation des polluants en milieu ambiant sera concevable.

Dans ce manuscrit de thèse, l'état des connaissances sur l'aérosol atmosphérique est présenté dans le premier chapitre. Quelques méthodes de prélèvements et de mesures des aérosols ainsi que le modèle de chimie-transport Polyphemus/Polair3D utilisé pour la qualité de l'air sont évoqués brièvement. Dans le deuxième chapitre, les cadastres d'émissions qui ont été développés pour le Liban et la ville de Beyrouth durant cette thèse et les principaux résultats obtenus sont présentés. De plus, puisque les émissions du trafic routier représentent la source majoritaire des émissions à Beyrouth, les résultats obtenus sont comparés à ceux d'autres pays du Moyen-Orient. Également, une comparaison des émissions des polluants entre Beyrouth, Barcelone et Athènes, qui sont trois villes touristiques dans la région de la Méditerranée, est effectuée. Dans le troisième chapitre, les campagnes de mesures estivale et hivernale qui ont eu lieu en juillet 2011 et en février 2012 sont présentées. La méthode expérimentale utilisée pour l'analyse des aérosols organiques est décrite et les différents résultats pour les aérosols organiques sont présentés. La contribution des sources aux aérosols organiques en été et en hiver à Beyrouth est estimée en utilisant des méthodes déjà élaborées dans la littérature et en se basant sur des mesures de traceurs organiques spécifiques à certaines sources. Ceci permet d'identifier les principales sources de l'aérosol organique à Beyrouth et de documenter leurs variations saisonnières entre l'été et l'hiver. Enfin, dans le quatrième chapitre, les résultats obtenus pour la modélisation de la météorologie et de la qualité de l'air en utilisant le modèle WRF couplé à Polyphemus/Polair3D sont présentés. Ces modèles sont évalués avec les mesures disponibles. Dans le cinquième chapitre, les principaux résultats de cette thèse sont résumés et des perspectives pour des futurs travaux sont proposées.



## **Chapitre I – Les aérosols atmosphériques**

### **Partie I- Sources d'émissions et processus de formation**

#### **1. L'aérosol atmosphérique**

Un aérosol atmosphérique est par définition toute particule solide ou liquide en suspension dans l'atmosphère, à l'exception des gouttelettes d'eau nuageuses (IPCC, 2007). Les aérosols atmosphériques peuvent diffuser ou absorber le rayonnement solaire, et donc modifier l'équilibre radiatif de l'atmosphère (Kanakidou et al., 2005). L'aérosol ainsi défini regroupe plusieurs constituants et est généralement divisé entre aérosol primaire et aérosol secondaire. L'aérosol primaire émis directement dans l'atmosphère par des sources anthropiques et biogènes inclut par exemple le carbone organique (OC) primaire, le carbone élémentaire (EC), les sels marins, les pollens et les poussières minérales, tandis que l'aérosol secondaire, qui résulte de l'oxydation de certains composés (composés organiques volatils (COV), dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)) (Seinfeld et Pandis, 2006) est constitué principalement de carbone organique, sulfate, nitrate et ammonium. Le carbone élémentaire (ou carbone suie) réchauffe l'atmosphère par absorption du rayonnement solaire, alors que le carbone organique participe principalement au refroidissement de l'atmosphère de la terre par diffusion du rayonnement (Tsigardis et Kanakidou, 2003)

La matière organique particulaire (MOP) est constituée d'une fraction primaire (aérosol organique primaire (AOP)) et d'une fraction secondaire (aérosol organique secondaire (AOS)). Elle peut constituer entre 30 et 70 % de la masse des particules (Kanakidou et al., 2008). Étant donné que les mécanismes qui aboutissent à la formation de cette matière sont de nature complexe et afin de pouvoir mieux appréhender l'effet de cette matière sur la santé et le climat, son identification et sa quantification sont d'une importance capitale.

#### **2. Impacts des aérosols sur le climat, la visibilité et la santé**

Les aérosols ont un effet important sur la visibilité et la santé humaine et peuvent influencer directement et indirectement le climat (IPCC, 2007).

## 2.1 Forçage radiatif

Le forçage radiatif des aérosols représente leur participation dans le bilan radiatif terrestre et dans le processus de réchauffement climatique (Tsigardis et al., 2006). Les particules fines ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) qui ont des dimensions proches des longueurs d'ondes dans le visible (400 à 700 nm), possèdent un impact climatique plus fort que celui des grosses particules ( $> 2.5 \mu\text{m}$ ) et sont transportées, en l'absence de précipitation, loin de leurs régions d'origine. Leur impact climatique et environnemental est, par conséquent, délocalisé par rapport aux zones d'émissions. L'impact de cette participation peut être direct, semi-direct ou indirect (Tsigardis et Kanakidou, 2003). Ils ont un effet radiatif direct parce qu'ils rediffusent dans toutes les directions, et éventuellement absorbent, le rayonnement qu'ils interceptent. L'effet lié à la diffusion du rayonnement solaire se traduit dans le visible par un effet de brume sèche et une diminution de la visibilité. La rétrodiffusion du rayonnement solaire vers l'espace par les aérosols induit en moyenne globale une diminution nette de l'énergie incidente au sommet de l'atmosphère, et donc en général un forçage radiatif négatif.

Cependant, l'absorption par l'aérosol qui induit un réchauffement des couches atmosphériques peut provoquer l'évaporation des nuages éventuellement présents en exerçant un forçage positif. C'est l'effet semi-direct (PIGB-PMRC, 2006).

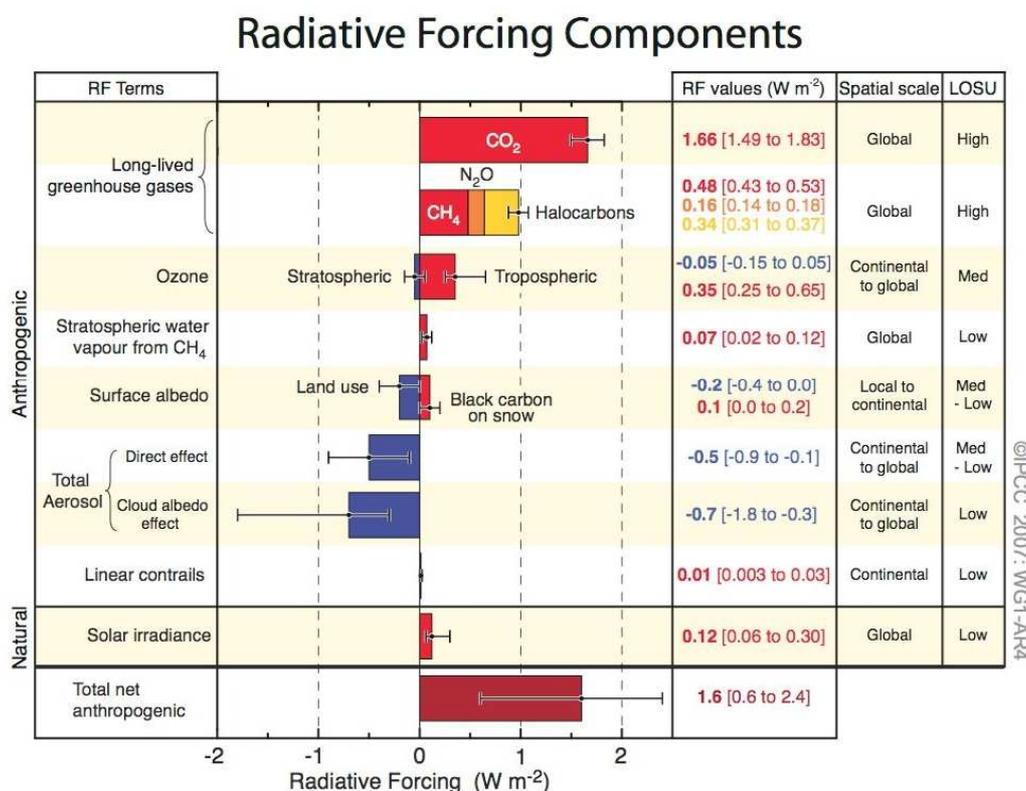
De plus, un effet indirect se traduit par une modification des propriétés microphysiques des nuages et de leur durée de vie, conduisant à modifier l'albédo planétaire et le régime des précipitations (IPCC, 2001). En effet, les aérosols hydrophiles peuvent agir en tant que noyau de condensation des nuages (CCN) en contribuant de manière significative à la masse des particules (Carlton et al., 2008).

En fonction de leurs propriétés, les aérosols peuvent avoir des apports positifs ou négatifs au forçage radiatif de l'atmosphère. Lorsque les aérosols absorbants sont présents dans l'atmosphère, un forçage radiatif positif est constaté, produisant ainsi un effet de réchauffement. Si un forçage radiatif négatif est constaté, un effet de refroidissement est produit. Le forçage radiatif peut être positif ou négatif, en fonction de plusieurs paramètres clés tels que la surface de la réflectance spectrale des aérosols, l'albédo de diffusion simple et l'épaisseur optique des aérosols. Dans la majorité des cas, le forçage radiatif des aérosols est négatif, ce qui indique une tendance pour le refroidissement de la Terre (Santos et al., 2008).

L'estimation actuelle du forçage radiatif dû aux particules d'aérosol est de  $-1.8$  à  $-4.0 \text{ W.m}^{-2}$ , en moyenne sur toute la planète (Lohman et al., 2005). Il est estimé entre 0 et  $-1,5 \text{ W.m}^{-2}$  pour la

composante directe et entre 0 et  $-2 \text{ W.m}^{-2}$  pour la composante faisant intervenir les nuages (moyenne globale annuelle) (PIGB-PMRC, 2006).

Cependant, l'information limitée sur les propriétés des aérosols et la dynamique atmosphérique, en particulier dans la troposphère, est une source d'incertitude majeure. La figure 1 présente l'effet des aérosols et des principaux gaz à effet de serre anthropiques sur le bilan radiatif, ainsi que les incertitudes associées.



**Figure 1.** Le forçage radiatif direct et indirect des aérosols et des gaz à effet de serre anthropiques en  $\text{W.m}^{-2}$  (IPCC, 2007).

## 2.2 Visibilité

Les particules absorbent et diffusent la lumière et, par conséquent, modifient la visibilité (Jacobson et al., 2000). La fumée provenant de la combustion des énergies fossiles ou de la biomasse contient une teneur significative en carbone élémentaire et peut donc absorber la lumière grâce à des chromophores absorbant contenus dans les molécules carbonées. Une couleur bleue (particules ultrafines), blanche ou grise (particules fines) (figure 2) apparaît quand la lumière

diffusée est observée, tandis qu'une couleur noire ou brune apparaît quand la lumière transmise est en partie absorbée par le carbone suie (« black carbon » ou « brown carbon »)



**Figure 2.** Dégradation de la visibilité à Beyrouth, Liban durant un épisode de smog photochimique en 2003 (Rdl, 2012).

### **2.3 Impacts sanitaires**

L'impact de la pollution sur la santé est largement reconnu depuis plusieurs décennies et de nombreuses études ont démontré l'existence d'une relation entre l'exposition prolongée aux particules fines et les effets nocifs sur la santé (Pope et al., 2009). Chaque année, on estime que 800000 personnes succombent à des affections cardiovasculaires et respiratoires dues aux particules en suspension dans l'air (OMS, 2002).

L'effet des particules sur la santé dépend de leurs tailles. Les grosses particules ( $> 5 \mu\text{m}$ ) s'arrêtent dans la région nasopharyngée. Entre 1 et  $5 \mu\text{m}$ , les particules s'installent dans la région trachéobronchiale ou elles peuvent être éliminés en 24 h (Primequal-Predit, 2005). Les particules fines de diamètres inférieurs à 1 ou quelques  $\mu\text{m}$  peuvent atteindre les régions bronchiales et alvéolaires et y persister. Par inhalation, elles se déposent sur les cellules des organes concernés (appareil respiratoire) entraînant le déclenchement du processus immunitaire. Tout ce processus se traduit généralement chez l'être humain par une obstruction bronchique entraînant l'asthme ou la broncho-pneumopathie chronique obstructive (Primequal, 2008). Aussi, ces microparticules peuvent transporter des composés toxiques et cancérigènes comme les HAP, les métaux (Gammon et al., 2004) et le carbone suie des moteurs diesel, des composés généralement émis par la combustion des énergies fossiles provenant du diesel (Robinson et al., 2007). Elles peuvent traverser aussi la barrière physiologique, être transportées dans le réseau sanguin et atteindre des organes vitaux.

Les HAP, produits industriellement et issus de la combustion de carburants de la biomasse, font partie des composés les plus toxiques et cancérigènes connus, même à des concentrations extrêmement faibles.

**Tableau 1:** Conséquences de l'exposition aux particules sur la santé (WHO, 2006)

Conséquences à court terme	Conséquences à long terme
1-réactions inflammatoires pulmonaires	1-augmentation des symptômes des voies respiratoires inférieures.
2- symptômes respiratoires	2-réduction de la fonction pulmonaire chez les enfants.
3- effets négatifs sur le système cardiovasculaire	3- augmentation des broncho-pneumopathies obstructives
4- augmentation de l'utilisation des médicaments	4-réduction de la fonction pulmonaire chez les adultes.
5- augmentation des admissions hospitalières	5- réduction de l'espérance de vie due essentiellement à la mortalité cardio-pulmonaire et probablement aux cancers pulmonaires.
6- augmentation de la mortalité.	

### 3. Sources d'émissions

L'aérosol atmosphérique est composé d'une fraction primaire provenant d'émissions directes de particules dans l'atmosphère, et d'une fraction secondaire résultant de la conversion de gaz par un processus appelé « conversion gaz/particules »

#### 3.1 Sources de particules primaires

Les particules primaires émises directement dans l'atmosphère proviennent de sources naturelles et de sources anthropiques.

##### 3.1.1 Sources naturelles

**Érosion des sols :** L'érosion des sols est responsable de l'émission de poussières sous forme de particules. Ces émissions dépendent de la vitesse du vent et de la nature du sol. Ainsi, le vent est capable d'arracher du sable ou de l'argile et de les transporter sous forme de particules. Ces particules sont principalement de grosses particules avec un diamètre aérodynamique moyen de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ . Elles sont constituées principalement d'oxydes métalliques,

d'aluminosilicates et de débris de plantes et d'humus, de silices.

**Les mers et les océans :** Les océans sont responsables de la production de l'aérosol marin qui est connu sous le nom du « spray » océanique. Il est produit dans les vagues déferlantes et sous l'action du vent lors de la formation des gouttelettes d'eau chargées de sels marins. Par évaporation, ces gouttelettes d'eau se transforment en cristaux solides. Ce genre de particules est constitué d'ions chlorures, sodium, du sulfate mais aussi d'autres ions.

**Les volcans :** Les volcans projettent de façon discontinue des particules dans l'atmosphère. Deux types d'aérosols sont directement émis : les aérosols silicatés et les aérosols sulfatés. Les aérosols silicatés contiennent en grande proportion des métaux lourds tandis que les aérosols sulfatés résultent de la transformation des gaz volcaniques soufrés au contact de la vapeur d'eau qui refroidit et se condense.

### **3.1.2 Sources anthropiques**

**Transport routier :** Le trafic routier constitue la contribution la plus importante des émissions des particules anthropiques en zones urbaines. L'émission des particules provient des processus de combustion des carburants fossiles, ainsi que du frottement des pneus, l'usure des plaquettes de frein et la remise en suspension. La combustion est responsable de l'émission de particules fines composées généralement de carbone organique et carbone élémentaire tandis que le frottement des pneus et l'usure des freins mènent à l'émission de particules qui contiennent des métaux (plomb, zinc, cuivre, aluminium, vanadium), des ions minéraux et des composés carbonés.

**Combustion de biomasse :** La combustion de la biomasse provient majoritairement des feux de forêts d'origine anthropique ou naturelle et des activités humaines (chauffage individuel et cuisson des aliments). La végétation, qui est le principal combustible de biomasse utilisé, est composée principalement de cellulose, d'hémicellulose et de la lignine (Graber et Rudich, 2006). Le processus de pyrolyse de ses constituants émet des particules dans l'atmosphère.

**Industries :** Certaines industries sont responsables d'émissions de particules de toutes sortes. Ces émissions résultent de différents procédés liés à la combustion de carburants fossiles pour la production d'énergie, à l'incinération de déchets et les émissions liées à des procédés industriels.

### **3.2 Formation à partir de précurseurs**

L'aérosol secondaire est formé par la nucléation ou la condensation de gaz qui peuvent être émis par des sources naturelles et anthropiques ou par l'oxydation de composés émis ou formés dans l'atmosphère.

#### **3.2.1 Précurseurs naturels**

Les précurseurs naturels sont responsables de la formation de l'AOS par réactions chimiques à partir des COV et de l'aérosol inorganique secondaire (AIS) par réactions chimiques à partir de gaz précurseurs tels que le sulfur de diméthyle (DMS) et le SO<sub>2</sub>. À l'échelle mondiale, les émissions de COV biogènes (COVB), qui sont émis principalement par la végétation, sont estimées supérieures à celles résultant des émissions anthropiques (Guenther et al., 1995).

L'isoprène représente environ la moitié de toutes les émissions naturelles de COV et, est en terme de masse, la composante dominante des émissions des COVB. Les estimations des émissions d'isoprène sont comprises entre 250 et 750 Tg/an. Pendant longtemps, l'isoprène n'a pas été considéré comme un producteur majeur de l'AOS. Cependant, des études ont montré la présence de substances, comme l'aldéhyde de glycol, l'hydroxyde d'acétone et les méthyltétrols, indiquant l'implication de l'isoprène comme source de production des AOS (Claeys et al., 2004). Après l'isoprène, qui est un hémiterpène, viennent en termes d'émissions les monoterpènes (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) avec des émissions annuelles comprises entre 127 et 147 Tg/an. L' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le sabinène et le limonène représentent 40-80 % des émissions globales des terpènes lorsque l'isoprène est exclu. Les sesquiterpènes, notamment l' $\alpha$ -humulène et le  $\beta$ -caryophyllène ont également la possibilité de former des AOS. Les estimations des émissions annuelles des sesquiterpènes sont comprises entre 94 et 260 Tg/an, mais elles sont très incertaines (Griffin et al., 1999). Ces COVB ont la possibilité de former 12-70 Tg/an d'AOS, ce qui représente une fraction importante puisque la production globale de l'AOS est estimée à 50-90 Tg/an (Hallquist et al., 2009).

#### **3.2.2 Précurseurs anthropiques**

Tout comme les précurseurs naturels, les précurseurs anthropiques participent à la formation de l'aérosol secondaire (AOS et AIS). Les composés aromatiques tel que le toluène et le xylène ont la possibilité de former des AOS (Odum et al., 1997). A l'échelle mondiale, les émissions annuelles sont estimées à 6,7 Tg de toluène, 4,5 Tg de xylène, 0,8 Tg de triméthylbenzène et 3,8 Tg des autres aromatiques (Olivier et al., 1999).

Ces émissions constituent jusqu'à 15 % des émissions anthropiques de COVNM (composés

organiques volatils non méthaniques) (Kanakidou et al., 2005). En Europe et aux États-Unis, les tendances à la baisse des émissions d'hydrocarbures ont été observées dans les dernières décennies. Aux États-Unis, les émissions de COVNM ont diminué de 35 kt/an en 1970 à 20 kt/an en 2001. Des politiques de réduction des émissions provenant du trafic, des procédés industriels et de l'utilisation de solvants ont mené à cette diminution importante. En Europe, les émissions déclarées ont diminué de 16 kt/an en 1989 à 12 kt/an en 2000 (EMEP, 2003) car des réductions ont été apportées pour l'acétylène, l'éthane, le benzène et le toluène. En revanche, durant la période 1970-2000, en Asie orientale (y compris en Chine), les émissions anthropiques de COVNM ont augmenté de 50% de 41 à 63 kt/an ; cette augmentation est due à l'augmentation de l'activité industrielle en Asie et plus particulièrement en Chine (Kanakidou et al., 2005).

#### **4. Granulométrie et composition chimique des particules**

Les effets de la matière particulaire sur le climat et la santé dépendent de la distribution en tailles des particules (granulométrie) et de leur composition chimique. Dans ce contexte, la granulométrie et la composition chimique des particules sont présentées ci-dessous.

##### **4.1 Granulométrie des particules**

Les particules sont différenciées selon leur taille, les grosses particules de diamètre aérodynamique ( $> 2.5 \mu\text{m}$ ) sont plutôt formées par des processus mécaniques tandis que les particules fines  $\text{PM}_{2.5}$  ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) et ultrafines  $\text{PM}_{0.1}$  ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) sont généralement émises directement dans l'atmosphère ou sont formées par des réactions chimiques impliquant des gaz précurseurs. Les grosses particules contiennent majoritairement des matériaux du sol et de la poussière minérale provenant généralement des industries et des routes alors que les particules fines contiennent essentiellement de la matière carbonée, sulfate, nitrate et ammonium généralement formés par des processus d'oxydation.

##### **4.2 Composition chimique**

La matière particulaire contient des composés organiques et minéraux, primaires et secondaires. Ces différentes fractions sont brièvement discutées ci-dessous.

###### **4.2.1 Fraction minérale**

La fraction minérale de la matière particulaire est formée de composés minéraux primaires et secondaires.

**Aérosols sulfatés** : Les aérosols sulfatés peuvent être de natures anthropique et naturelle. Les aérosols sulfatés d'origines anthropiques proviennent majoritairement de la combustion des carburants fossiles (72 % du total) et de la combustion de la biomasse (2%). Les aérosols sulfatés d'origine naturelle proviennent des émissions de sulfure de diméthyl (DMS) émis par le phytoplancton marin (19 %) et du SO<sub>2</sub> émis par les volcans (7%). Les estimations des émissions globales de SO<sub>2</sub> varient entre 66,8 à 92,4 Tg/an pour les émissions anthropiques et entre 91,7 à 125,5 Tg/an pour les émissions naturelles. Les sulfates secondaires formés par oxydation de SO<sub>2</sub> incluent des composés tels que l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), le bisulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) et le sulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Poussières minérales** : La poussière minérale généralement constituée de métaux comme l'aluminium, le silicium, le calcium, le fer, le titane, etc. provient de sources anthropiques comme l'agriculture (récolte, labour, etc.), les industries (production de ciment) et le transport routier et de sources naturelles (désert et éruption volcaniques). L'estimation des émissions globales de poussières minérales varie entre 1000-2150 Tg/an avec une contribution anthropique entre 30- 50 % (IPCC, 2001).

**Nitrates et ammonium** : Ils sont principalement de nature anthropique et possèdent un potentiel important pour le forçage radiatif négatif. Les précurseurs sont l'ammoniac et l'acide nitrique. L'ammoniac est émis par l'agriculture (élevage, utilisation des engrais chimiques). L'acide nitrique provient de l'oxydation des oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>) qui sont émis des processus de combustion (feux de biomasse, industries, combustion de carburants fossiles) (Bauer et al., 2007). Le nitrate d'ammonium se forme en atmosphère riche en ammoniac. L'acide nitrique peut aussi réagir avec les sels marins et des poussières telluriques pour former du nitrate particulaire.

#### **4.2.2 Fraction organique**

La fraction organique de la matière particulaire est formée aussi de composés organiques primaires et secondaires.

**Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** : Les HAP constitués d'au moins 2 cycles aromatiques accolés représentent une classe organique dont certains composés sont considérés cancérigènes et mutagènes (Gammon et al., 2004). La combustion de combustibles fossiles de l'industrie est la principale activité anthropique responsable de l'introduction des HAP dans l'atmosphère. Le chauffage domestique, l'incinération, les systèmes de production d'énergie ainsi que divers procédés industriels sont également responsables. Les sources naturelles de HAP

comprennent les incendies de forêt, le traitement microbiologique de détrit (par exemple des combustibles fossiles) et les mécanismes de la biosynthèse effectués par les algues, les plantes et les bactéries (Baek et al., 1991). Les HAP subissent des réactions chimiques et photochimiques de dégradation dans l'atmosphère, en particulier en présence d'oxydants atmosphériques (Fleiberg et al., 2001). Les nitro-HAP (N-HAP) et les oxo-HAP (O-HAP) (Albinet et al., 2008) représentent les produits issus de cette dégradation. Le benzopyrène et le nitro-benzopyrène sont les produits les plus cancérigènes et mutagènes des HAP (Albinet et al., 2008). Les HAP possèdent des concentrations très variées selon les composés.

**Alcanes :** Les alcanes sont des hydrocarbures aliphatiques saturés émis dans l'atmosphère par plusieurs sources anthropiques et biogènes. Ceux qui sont présentés dans l'aérosol atmosphérique ont un nombre de carbones allant de 12 à 40 environ (Alves, 2008 et références incluses). Les alcanes ayant un poids moléculaire élevé avec un nombre de carbones impairs sont émis généralement par les cires végétales naturelles.

**Aldéhydes et cétones linéaires :** Ils sont émis dans l'atmosphère par le processus de combustion des carburants fossiles et par évaporation des carburants et des solvants. Ils sont également formés à partir de l'oxydation des alcanes et font partie du groupe de composés oxygénés identifiés dans les aérosols. Le n-alcane-2-one ( $< C_{20}$ ) provient majoritairement des activités anthropiques ou des réactions d'oxydation des alcanes. L'absence des alcanals dans certains cas est due au fait qu'une bonne partie des alcanes s'oxydent en donnant des acides (alkanoic acid) et non des aldéhydes (alcanals).

**Acides gras saturés (alcanoïque) et insaturés (alcenoïque) :** Plusieurs études ont identifié la présence d'acides gras dans les aérosols. Ils sont représentés par des acides alcanoïques, alcenoïques, dicarboxyliques et oxo-carboxyliques. Ces produits sont émis par les cires végétales, les microbes, les spores, les bactéries, le pollen, la combustion des carburants fossiles qui provient du diesel et de l'essence, des débris de pneus, de la cuisson et des feux de forêts (Alves, 2008).

**Les substances humiques (Hulis) :** Hulis « humic like substances » est un ensemble de macromolécules représentant entre 10 et 30 % de l'aérosol organique. Ils sont émis par des débris de végétaux et animaux, des sources marines, de la combustion de la biomasse et formés à partir des aérosols organiques secondaires par oligomérisation, condensation, etc. Ils constituent la fraction la plus importante du carbone organique soluble dans l'eau (WSOC). Par ailleurs, la fraction des hulis soluble dans l'eau peut contribuer à 45 % de la masse totale des hulis (Baduel et al., 2009) tandis

que la fraction restante est soluble en milieu alcalin. Ils sont constitués d'un mélange complexe de composés aromatiques avec des chaînes aliphatiques contenant des groupements, carboxyles, hydroxyles et carbonyles. Ces composés possèdent un poids moléculaire très élevé allant de quelques centaines à quelques milliers de daltons (un dalton correspond au  $1/12^{\text{e}}$  de la masse d'un atome de carbone 12) (Graber et Rudich, 2006).

#### **4.3 Le carbone organique**

La teneur en carbone total (CT) comprend EC, OC, ainsi qu'un faible pourcentage (moins de 5 %) de carbone minéral et de bioaérosols essentiellement présent sous forme de carbonate. Étant donné que la matière carbonée représente une fraction très importante des particules, de très nombreuses études se sont concentrées sur l'identification et la quantification de cette matière.

OC est d'origine à la fois primaire et secondaire. La fraction primaire est principalement formée lors des processus de combustion tels que la combustion des carburants fossiles ou de la biomasse et sur le terrain du brûlage agricole (Lioussé et al., 1996). Elle est également directement émise sous forme de spores de plantes, de pollens et des particules de matière organique des sols. La fraction secondaire peut provenir de différents processus tels que les réactions d'oxydations des COV ou les produits résultants peuvent migrer vers la phase particulaire par nucléation ou par condensation. Quant à la composition chimique de l'OC, cette fraction contient une grande quantité de substances organiques appartenant à différentes classes (aliphatiques ou aromatiques, acides, etc.) dont la majorité n'a pas encore été identifiées. Ses émissions annuelles sont estimées en 2000 à 12,53 Tg (Lamarque et al. 2010).

#### **4.4 Le carbone élémentaire**

EC est essentiellement un polluant primaire (Lioussé et al., 1996) émis durant la combustion incomplète des combustibles fossiles et de la biomasse. Dans les zones urbaines, les émissions de moteurs diesel sont l'une des principales sources d'EC qui est souvent utilisé comme traceur de la pollution urbaine. De plus, son évolution temporelle pourrait être liée à l'intensité du trafic. EC est également nommé noir de carbone (BC) ou carbone suie en raison de sa couleur ou « light absorbing carbon » (LAC) car il absorbe le rayonnement ce qui lui donne sa couleur noire ou brune (Bond et Bergstorm, 2006). Il est constitué d'une structure de graphite pur avec la présence de quelques groupes fonctionnels contenant des éléments tels que l'oxygène, le soufre, l'hydrogène et l'azote. EC est parfois désigné comme de la suie lorsque le ratio de carbone en oxygène pendant le processus de combustion est inférieur à 1. En effet, la suie, qui représente le volet sombre de l'aérosol carboné, est un mélange très complexe à la fois de EC et de substances organiques en

partie polymérisés. Ses émissions annuelles sont estimées à 4,83 Tg en 1997 et à 5,02 Tg en 2000 (Junker et Liousse, 2008 ; Lamarque et al., 2010)

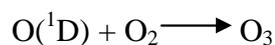
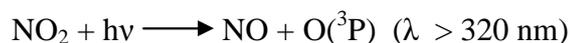
## 5. Les aérosols organiques secondaires

### 5.1 Définition

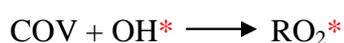
Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont les aérosols formés par diverses réactions d'oxydation de COV avec les oxydants atmosphériques présents dans l'air ( $O_3$ , les radicaux hydroxyles (OH) et les radicaux nitrates ( $NO_3$ )) (Atkinson, 2008). Afin de mieux comprendre les réactions qui aboutissent à la formation de l'AOS, il est nécessaire de savoir d'où proviennent les oxydants qui vont réagir avec ces COV.

### L'ozone

Les processus de production de l'ozone dans la troposphère font intervenir des précurseurs dont les plus importants sont les oxydes d'azote (NO et  $NO_2$ ).

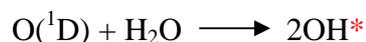
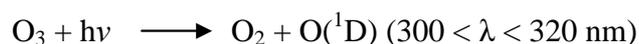


Les COV peuvent réagir aussi avec les radicaux OH pour mener à la formation du  $NO_2$  qui par la suite pourra former de l'ozone.

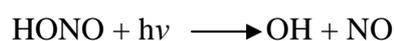


### Les radicaux hydroxyles (OH)

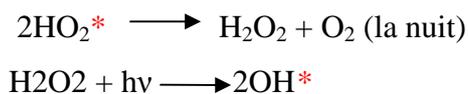
Les sources de formation des radicaux OH dans la troposphère constituent des phénomènes de photolyse de l'ozone en présence de la vapeur d'eau.



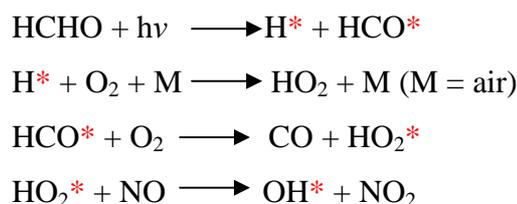
OH peut provenir aussi de la photolyse de l'acide nitreux (HONO)



Egalement, de la photolyse de l'eau oxygénée

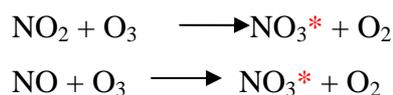


De plus, la photolyse du formaldéhyde (HCHO) aboutit aussi à la formation de radicaux OH.



### Les radicaux nitrates (NO<sub>3</sub>)

Le radical NO<sub>3</sub> est formé par les réactions suivantes



La première réaction est dominante dans l'atmosphère.

### 5.2 Réactivité et mécanismes d'oxydation des COV

Les COV émis par des sources anthropiques et biogènes sont composés d'alcane, d'alcène, d'alcyne, de composés aromatiques et de composés oxygénés. Les COV réagissent avec le radical OH et avec l'ozone pendant la journée et avec le radical NO<sub>3</sub> pendant la nuit car durant la journée les radicaux NO<sub>3</sub> sont photolysés (Atkinson, 2008).

En général, les réactions d'oxydation des COV produisent un radical alkyle (R) simple ou substitué. Ce radical réagit avec l'oxygène de l'air et donne un radical peroxy (RO<sub>2</sub>). Les réactions qui ont lieu avec le radical RO<sub>2</sub> sont résumées dans la figure 3.

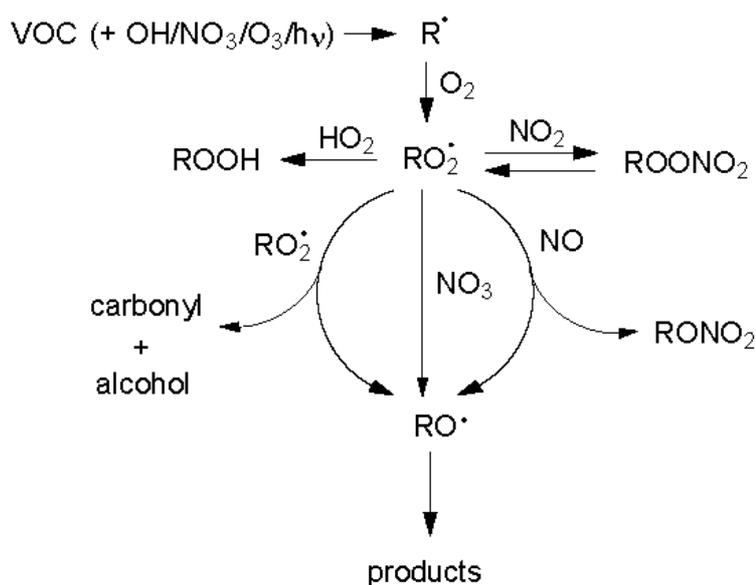


Figure 3. Mécanisme d'oxydation des COV (Atkinson, 2008).

### 5.3 Dynamique des aérosols

La dynamique des aérosols inclut les processus qui affectent la concentration des aérosols (en nombre, surface, volume ou masse) en fonction de leur taille.

Plusieurs processus contrôlent la dynamique des aérosols :

- La nucléation
- La condensation
- La coagulation

Les AOS sont formés par transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase particulaire. Ce transfert peut avoir lieu par nucléation ou condensation.

La nucléation qui constitue la 1<sup>ère</sup> étape de la formation des particules est un processus par lequel les molécules de gaz se joignent afin de former un groupe de molécules (cluster) qui se condense pour former une petite goutte de liquide. Si le rayon du cluster atteint une taille critique, le cluster devient stable et sa taille peut alors augmenter par condensation. La nucléation peut être homogène ou hétérogène, homo-moléculaire ou hétéro-moléculaire. La nucléation est dite homogène quand un ou plusieurs gaz subissent une nucléation sans l'aide d'une surface préexistante. Par contre, elle est dite hétérogène quand elle se forme sur une surface préexistante. Elle est dite homo-moléculaire quand elle fait intervenir une seule espèce et hétéro-moléculaire quand elle fait intervenir plusieurs espèces. Cette nucléation est gouvernée par des principes thermodynamiques mettant en jeu l'enthalpie de formation d'une particule. Ainsi, dans

l'atmosphère, un processus de nucléation homogène important est celui qui se produit entre l'eau et l'acide sulfurique. Les particules formées ont un diamètre qui varie entre 3-20 nm (particules ultrafines ou nanoparticules). Ces particules de faible taille vont grossir rapidement soit par condensation ou par coagulation.

La condensation est la deuxième étape de la transformation d'une particule et elle constitue le phénomène de transfert des molécules de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante. Les gaz les plus connus qui se condensent sont la vapeur d'eau, l'acide sulfurique et les produits issus de l'oxydation des COV. Ce processus qui dépend essentiellement du diamètre des particules (qui définit la surface disponible pour la condensation), du coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse dans l'air et de sa pression partielle à la surface des particules induit une augmentation de la taille des particules sans que leur nombre ne soit affecté.

La coagulation se produit lorsque deux particules entrent en collision et coalescent. La coagulation est un processus qui permet la transformation des particules de petites tailles en des particules de taille plus grosse (Seinfeld et Pandis, 2006).

#### **5.4 Les phénomènes observés en atmosphère réelle**

En atmosphère réelle, les processus qui contrôlent la formation des particules ne sont pas systématiquement observés. En effet, les composés présents en phase gazeuse vont avoir une tendance à se condenser sur des particules préexistantes avant d'atteindre la sursaturation nécessaire pour subir la nucléation (Kulmala et al., 2004). Cependant, plusieurs études réalisées en atmosphère réelle ont montré que le taux de croissance des clusters semble augmenter en fonction de leur taille. Ce résultat semble cohérent avec l'hypothèse que les aérosols organiques solubles dans des clusters thermodynamiquement stables sont principalement responsables de la croissance des particules. De plus, pour les ions dont la taille est de l'ordre de 0,5 – 1,5 nm, la croissance des particules se produit par condensation d'un ion médiateur. Plus tard, ces clusters chargés vont se neutraliser et croître par condensation sur des clusters non chargés. Finalement, la formation de nouvelles particules peut être limitée par les premières étapes de croissance plutôt que par la nucléation (Kulmala et al., 2004).

Le processus de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire peut être quantifié par l'intermédiaire du rendement de formation  $Y$  qui constitue la fraction des COV (gaz précurseurs) transformés en aérosols (1). Ce rendement se calcule en appliquant la formule suivante (Odum et al., 1996) :

$$Y = \frac{\Delta M_o}{\Delta COV} \quad (1)$$

où  $\Delta M_o$  constitue la concentration en masse de l'aérosol organique formé ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et qui provient des COV qui ont réagi ( $\Delta\text{COV}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )). Le rendement  $Y$  est généralement déduit à partir d'expériences en chambre de simulation impliquant des gaz précurseurs et divers oxydants.

### 5.5 Vieillissement des aérosols

Le vieillissement des aérosols est la conséquence des réactions qui se produisent en phase particulaire ou à la surface des aérosols. Les produits formés sont appelés polymères ou oligomères (polymères de petite taille). Les polymères qui constituent un enchaînement de multiples unités de faible masse moléculaire ont été identifiés dans des expériences de chambres de simulation (Jang et al., 2002). Ces polymères qui représentent les produits issus de la réaction de carbonyles avec leurs hydrates afin de former les poly-acétals pourraient représenter jusqu'à 50 % de la masse de l'AOS après 20 heures de réaction avec un poids moléculaire de l'ordre de 1000 daltons. Les oligomères qui constituent des composés de masse moléculaire moins élevée que les polymères se différencient de ces derniers par le fait que leurs propriétés changent par addition ou suppression d'une ou de quelques unités (monomères). Ces oligomères ont été aussi identifiés dans la phase particulaire comme produits résultants de l'oxydation des aldéhydes et des cétones. Les produits formés sont les acétals et les héli-acétals. Les réactions connues sont des réactions hétérogènes catalysées par les acides sulfuriques et nitriques issus de l'oxydation de  $\text{SO}_2$  et des  $\text{NO}_x$ . Ces mécanismes réactionnels sont extrêmement complexes et n'ont été que très récemment mis en évidence. Les réactions mises en jeu sont la polymérisation, l'aldolisation, l'oligomérisation et la formation d'acétals (Surratt et al., 2007).

### 5.6 Formation d'AOS en phase aqueuse

Les composés organiques semi volatils ont la possibilité de se condenser et former des AOS en phase aqueuse et en phase organique. L'expérience montre que les aérosols atmosphériques contiennent de l'eau sous forme liquide. L'eau présente dans les particules contribue à la masse totale des PM. Par conséquent, la formation des AOS en phase aqueuse ne dépend pas uniquement des propriétés chimiques des composés organiques mais aussi de la quantité d'eau liquide présente. Par ailleurs, les études expérimentales réalisées par Saxena et al. (1995) ont montré que la quantité d'eau présente dans les aérosols était importante et ne peut pas être uniquement associée aux aérosols inorganiques. Donc, une partie des aérosols organiques sont présents en phase aqueuse et

sont hygroscopiques. Ils peuvent ainsi contribuer entre 10 à 70 % de la masse totale de OC (Jaffrezo et al., 2005).

Saxena et Hildemann (1996) ont conclu que les composés organiques qui sont fortement oxygénés comme les aldéhydes, les cétones et les acides organiques sont les plus affectés par l'eau et donc constituent des composés généralement hydrophiles. Les expériences réalisées par Cocker et al. (2001a,b) ont montré que la masse des AOS change en fonction de l'humidité et cet effet est lié au vieillissement des AOS. Ces expériences ont été réalisées pour l' $\alpha$ -pinène, le 1,3,5-triméthylbenzène et le m-xylène. Donc, les précurseurs anthropiques et biogènes après oxydation ont la possibilité de se condenser en phase aqueuse. Par conséquent, au terme  $\Delta M_0$ , un terme  $\Delta M_w$  qui constitue la concentration en masse de l'aérosol organique formé ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en phase aqueuse a été ajouté afin de mieux représenter la formation théorique des AOS. Dans ce contexte, Seinfeld et al. (2001) ont calculé  $\Delta M = \Delta M_0 + \Delta M_w$  après oxydation de plusieurs monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, sabinène et  $\Delta^3$ -carène). En absence d'humidité (RH = 0 %),  $\Delta M = \Delta M_0$  et  $\Delta M_w = 0$ , en revanche, à un taux d'humidité de 80 % (RH = 80 %),  $\Delta M$  a augmenté de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (i.e., 37 %) pour l' $\alpha$ -pinène,  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (i.e., 52 %) pour le  $\beta$ -pinène,  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (i.e., 126 %) pour le sabinène et  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (i.e., 16 %) pour le  $\Delta^3$ -carène. Les valeurs de  $\Delta M_w$  obtenues pour l' $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, sabinène et  $\Delta^3$ -carène sont 4,3, 4,7, 1,9 et  $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivement. Par ailleurs, divers travaux ont montré que les COSV précurseurs d'AOS, peuvent se former dans les nuages (De Hann et al., 2009).

## **Partie II – Mesure des aérosols**

La détermination et la quantification de la matière particulaire présente dans l'aérosol reste un grand défi pour la science atmosphérique car l'aérosol atmosphérique contient un mélange très complexe de composés primaires et secondaires, minéraux et organiques. Dans ce contexte, plusieurs méthodes ont été développées afin de pouvoir quantifier cette matière. Les méthodes de mesures off-line des aérosols contiennent deux étapes, l'échantillonnage et l'analyse chimique.

### **1. Les principales techniques d'échantillonnage des aérosols**

L'échantillonnage des aérosols se fait à partir d'un point fixe ou à partir d'un point mobile (exemple : échantillonnage aéroporté). L'utilisation d'une tête d'entrée pour le prélèvement des aérosols permet de déterminer un diamètre de coupure qui sépare les particules selon leurs tailles. A titre d'exemple, une tête d'entrée  $\text{PM}_{2.5}$  permet le prélèvement des aérosols qui possèdent un diamètre aérodynamique  $< 2.5 \mu\text{m}$  uniquement (avec cependant une certaine incertitude autour de ce diamètre). Les têtes d'entrée sélectionnent des aérosols selon leurs tailles en utilisant des

classificateurs d'inertie tels que les impacteurs et les cyclones ou en utilisant des filtres de porosités différentes (McMurry et al., 2000).

**Impacteurs :** Les impacteurs classiques accélèrent les aérosols grâce à un jet circulaire ou une fente vers une impaction du substrat située perpendiculairement à l'axe d'écoulement de l'air prélevé. Les particules possédant une inertie à partir d'une valeur critique ne peuvent suivre l'écoulement et sont impactées (Figure 4) sur le substrat. L'avantage d'une telle technique est qu'elle permet la classification des particules selon leurs tailles (Marple et Liu, 1975). L'inconvénient est que, avec de l'air sec, certaines particules solides vont rebondir après l'impaction.

**Cyclones :** Les cyclones sont des dispositifs en forme de cône ou de cylindre dans lesquels l'aérosol échantillonné entre tangentiellement, tourne plusieurs fois autour de l'axe et sort par une ouverture située au sommet de l'axe (McMurry et al., 2000). Les particules liquides adhèrent à la paroi tandis que les particules solides se déposent dans une tasse de collecte située au bas du cyclone. L'avantage de cette technique est qu'elle permet à la fois la collecte des particules solides et liquides.

**Filtres :** Les filtres Nucleopore<sup>®</sup> avec de grands pores cylindriques (5-12  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisés pour fournir des entrées sélectives en fonction de la taille des particules (Cahill et al., 1990). Les petites particules passent à travers ces filtres avec une haute efficacité tandis que les grosses particules ont une difficulté à les traverser. Ses filtres sont peu quantitatifs et non résistant à la majorité des solvants organiques. Par ailleurs, les grosses particules peuvent subir un phénomène de rebondissement. Ces filtres Nucleopore<sup>®</sup> sont d'avantage utilisés à faible débit d'air.

L'usage des classificateurs d'inertie ou des filtres Nucleopore<sup>®</sup> dépend du débit d'air fourni par le préleveur. A faible débit d'air, les filtres Nucleopore<sup>®</sup> sont utilisés tandis qu'à grand débit, ce sont les classificateurs par inertie qui sont utilisés. Après la phase de prélèvement, les particules sont collectées sur un substrat (aluminium, filtres, mousse de polyuréthane, charbon actif...) afin de subir par la suite des analyses chimiques. L'aluminium est utilisé pour faire des analyses qui permettent la détermination du carbone total présent dans les particules. Pour faire des analyses plus précises et pour avoir la possibilité d'utiliser des méthodes thermiques, les filtres sont les plus couramment utilisés en tant que substrat car ils sont moins coûteux et permettent de traiter de plus grands volumes. Ainsi, les particules possédant un diamètre supérieur à 0,5  $\mu\text{m}$  sont collectées par interception ou par inclusion tandis que les particules de diamètre inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$  sont collectées par diffusion. Les filtres les plus utilisés sont en fibre de quartz car ils sont appropriés pour les

analyses thermiques où le substrat doit être chauffé à une température de 800 °C. Toutefois, les filtres en fibre de quartz présentent une grande surface sur laquelle les gaz peuvent être adsorbés. Néanmoins, un certain nombre d'autres types de filtres peuvent être utilisés tel que le verre ou le téflon qui possèdent une petite surface d'adsorption pour les gaz mais ne peuvent pas subir des analyses thermiques car ils ne supportent pas des températures de l'ordre de 800 °C. La mousse de polyuréthane permet la collecte des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) alors que le charbon actif permet la collecte des particules radioactives ainsi que certains gaz par adsorption. Toutefois, ces méthodes utilisées sont soumises à des pertes et à des artéfacts de prélèvement importants.

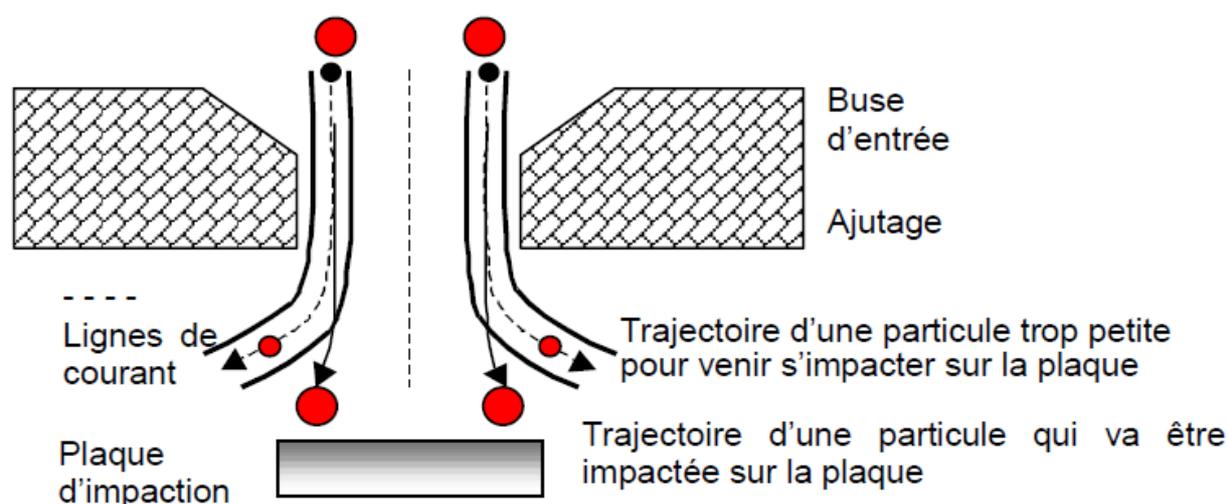


Figure 4. Schéma de la séparation des particules par impaction (Renoux et Boulaud, 1998).

## 2. Pertes et artéfacts de prélèvement

Les pertes et les artéfacts de prélèvements diffèrent selon la technique de prélèvement utilisée. Pour les impacteurs classiques, les pertes sont liées au phénomène de rebondissement de certaines particules solides suite à l'impaction. Le revêtement du substrat par de l'huile ou de la graisse permet de minimiser ce phénomène. De plus, des impacteurs virtuels peuvent être aussi utilisés afin de limiter ce phénomène. Dans un impacteur virtuel, le substrat est remplacé par un tube de réception où les grosses particules qui possèdent un diamètre aérodynamique supérieur à celui du tube en raison de leur inertie, sont collectées au niveau du filtre dédié aux grosses particules. Les petites particules traversent le tube et sont collectées par la suite avec un filtre qui leur est dédié. De plus, un impacteur virtuel permet la collecte des particules sèches et humides et nécessite donc moins d'entretien que les impacteurs classiques. En ce qui concerne les filtres, les artéfacts de prélèvement sont liés à la volatilisation (artéfact négatif) de certains composés semi-volatils

(composés qui sont à la fois dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire) pour des composés minéraux (nitrate d'ammonium) et des composés organiques ou à l'adsorption (artéfact positifs) de certains composés organiques gazeux de faible poids moléculaire à la surface des filtres (Turpin et al., 2000). Cette volatilisation est due à une chute de pression au niveau du préleveur qui induit une perturbation de l'équilibre entre la phase particulaire et la phase gazeuse, ou à une variation de l'humidité, de la température et de la composition des aérosols entrant lors de l'échantillonnage tandis que l'adsorption est due à la surface du filtre qui permet l'adhésion de certains composés gazeux.

Afin de limiter ces artéfacts, plusieurs techniques ont été développées. Pour la volatilisation et l'adsorption, des dénudeurs peuvent être installés en amont et en aval du filtre. Ces dénudeurs permettent le piégeage des molécules gazeuses. Les dénudeurs placés en amont des filtres piègent les molécules gazeuses et diminuent le phénomène d'adsorption au niveau des filtres tandis que des adsorbants placés en aval des filtres piègent les molécules résorbées du filtre et permettent de quantifier les molécules qui ont subi une volatilisation. Ces dénudeurs demandent une longue durée d'échantillonnage car le phénomène de diffusion des molécules de gaz de l'écoulement d'air vers la surface du dénudeur nécessite un faible débit et ils peuvent perturber l'équilibre entre la phase particulaire et la phase gazeuse. Une autre technique qui consiste à remplacer l'adsorbant en aval du filtre par un autre filtre permet aussi de piéger les molécules gazeuses qui ont subi une volatilisation puisqu'au niveau du 2<sup>ème</sup> filtre, les molécules résorbées du 1<sup>er</sup> filtre seront adsorbées à la surface du 2<sup>ème</sup> filtre (Turpin et al., 1994, 2000 et références incluses). Ces artéfacts de prélèvement sont liés aussi au temps d'échantillonnage et une étude a montré que pour un temps de prélèvement de 24 h, les artéfacts positifs et négatifs peuvent se compenser avec une résultante non significative (< 16 %, Tsai et Perng, 1998).

### **3. Techniques analytiques**

L'analyse de l'échantillon ainsi prélevé constitue une étape primordiale pour la détermination et la quantification de la matière particulaire présente dans l'aérosol. De nombreuses techniques et appareils de mesures ont été développés afin de déterminer les propriétés physiques et chimiques des particules.

#### **3.1 Mesures des propriétés physiques**

Les appareils de mesures dédiés à la détermination des propriétés physiques des particules sont nombreux et permettent une classification des particules selon leur taille, masse et nombre, leurs propriétés optiques et leur hygroscopicité.

### 3.1.1 Mesure de la taille des particules

Plusieurs techniques ont été développées pour la mesure de la taille des particules car leurs effets négatifs sur la santé dépendent de leurs tailles. Ainsi le COP (compteur optique des particules) (Gebhart, 1993) mesure la quantité de lumière diffusée par chaque particule quand elle traverse un faisceau lumineux. Une fraction de la lumière diffusée est captée et dirigée vers un photodétecteur pour être convertie par la suite en une impulsion de tension électrique proportionnelle. La taille de chaque particule est déterminée à partir de l'amplitude de cette impulsion de tension en utilisant une courbe de calibration obtenue à partir de mesures de particules de diamètres connus.

Pour la mesure du diamètre aérodynamique des particules, l'appareil le plus utilisé de nos jours est le DMPS « differential mobility particle sizer » qui comprend un analyseur de mobilité différentiel (DMA) et un détecteur de particules (CNC). Ce système est capable de mesurer des particules ayant une taille de 3 nm à 500 nm. Le DMA permet de classifier les particules selon leur mobilité électrique qui dépend de la propriété du gaz, la charge des particules ainsi que leurs formes géométriques (Flagan, 1998). Le DMA est composé d'un cylindre creux avec une tige métallique concentrique dans le centre où un aérosol polydispersé (taille des particules non uniforme) sera exposé à un nuage d'ions bipolaire. En effet, la charge des particules qui quittent la tige concentrique sera proche de zéro, mais une fraction de ces particules sera polarisée par une ou deux charges. La fraction des particules chargées qui traversent le cylindre creux augmente avec la taille des particules. Les particules qui possèdent une grande mobilité sont séparées des autres et livrées au détecteur. La distribution complète de la taille des particules est obtenue en effectuant des mesures à un certain nombre de tensions électriques de classement. Les particules qui sont obtenues à chaque tension de classification sont envoyées au détecteur. Le détecteur (CNC) qui est un compteur de noyaux de condensation est capable de mesurer la concentration en nombre des aérosols qui possèdent une taille supérieure à une taille minimale détectable. Le DMPS prend généralement 20 minutes pour mesurer la distribution en taille des particules (Wang et Flagan, 1990). Le temps de mesure est déterminé par le temps nécessaire pour parvenir à un échantillon statistiquement fiable. Le DMPS est la technique la plus utilisée jusqu'à présent pour la mesure de la distribution en taille des particules bien que la précision de cette technique reste difficile à quantifier en raison de l'absence de normes pour l'aérosol polydispersé (Williams et al., 2000).

Pour les particules ayant un diamètre aérodynamique supérieur à 500 nm, la technique APS « Aerodynamic particle sizer » peut être utilisée. Le spectre granulométrique couvert s'étend de 500 à 20000 nm. Dans cette technique, la taille des particules est déterminée par la mesure de leurs

temps de vol. Un gaz porteur des particules est utilisé. La différence entre la vitesse du gaz porteur et celles des particules augmente avec la taille et la densité des particules.

La diffusion des particules est aussi utilisée pour déterminer la granulométrie des particules en se basant sur le principe que la diffusion des particules diminue avec leurs tailles. L'appareil utilisé est le DB « diffusion batteries ». Cette technique est utilisée pour déterminer la taille des particules inférieures à 100 nm.

Par ailleurs, l'impacteur en cascade (« cascade impactor ») permet d'échantillonner des particules par fourchette de tailles sur des filtres. La distribution en masse et en composition chimique en fonction des tailles peuvent ensuite être analysées.

### **3.1.2 Mesure de la masse des particules**

La mesure de la concentration en masse des particules est essentielle puisque les normes pour la concentration des particules dans l'atmosphère sont actuellement exprimées en termes de masse par volume d'air. Par ailleurs, il est important pour la recherche scientifique de comprendre la variation spatio-temporelle de la concentration en masse des particules et de leurs composantes principales.

#### **Méthodes manuelles**

La méthode la plus utilisée pour la mesure de la concentration en masse des particules est la gravimétrie. Les filtres sont pesés avant et après l'échantillonnage dans des conditions de température et d'humidité contrôlées. Les concentrations massiques sont déterminées en fonction de l'augmentation de la masse du filtre et du volume de l'air échantillonné.

#### **Méthodes automatiques**

Les méthodes automatiques dédiées à la mesure de la concentration massique des aérosols sont : La jauge bêta, les cristaux piézo électriques et les instruments oscillants.

#### **Jauge bêta**

Elle mesure l'atténuation de 0,01 à 0,1 MeV des particules bêta d'une source radioactive à travers un filtre chargé. En effet, les résultats de l'atténuation de la particule bêta par des électrons sont déterminés par la densité surfacique des électrons de l'atome.

#### **Cristaux piézo-électriques**

Constitués de cristaux de quartz possédant des fréquences de résonance naturelle de 5-10 MHz,

ils permettent de déterminer la concentration en masse des particules : Les particules sont polarisées électriquement vis-à-vis du cristal ; la variation de la fréquence du cristal est proportionnelle à la masse des particules.

### **Eléments harmoniques oscillants (TEOM)**

L'instrument est constitué d'un tube conique monté sur une base rigide. Les particules sont recueillies sur un filtre de diamètre de 0,5 cm qui est monté sur l'extrémité droite du tube conique et est libre d'osciller. L'élément vibre à une fréquence qui dépend de ses propriétés mécaniques et géométriques et de la masse du filtre. Au fur et à mesure que les particules sont recueillies au niveau du filtre, la fréquence naturelle de l'élément oscillant diminue. Un système optique est utilisé pour mesurer la fréquence d'oscillation naturelle et les oscillations sont induites électriquement (McMurry et al., 2000). Par ailleurs, un certain nombre d'études menées montre que le TEOM peut sous-estimer la mesure de PM à cause de la volatilisation possible d'espèces semi-volatiles lors de la mesure.

## **3.2 Mesures des propriétés chimiques**

La détermination de la composition chimique des particules reste un défi majeur car cette composition chimique est très complexe. De nombreux instruments de mesure ont été développés et chaque instrument permet une spéciation moléculaire de certains composés.

### **3.2.1 Mesure du carbone organique et du carbone élémentaire**

Pour la mesure de la fraction carbonée présente dans les particules, Turpin et al. (1990) ont développé un instrument thermo-optique qui permet la mesure du carbone organique et du carbone élémentaire avec une limite de détection de 0,2  $\mu\text{gC}\cdot\text{cm}^2$  de filtre. L'échantillonnage consiste en la collecte des particules sur des filtres en quartz car le quartz est capable de supporter une température supérieure à 500 °C. Après la collecte, l'échantillon est chauffé entre 120 et 900 °C dans une atmosphère contenant de l'hélium et ce chauffage permet la volatilisation du carbone organique qui se transforme en méthane et qui est détecté par la suite par un détecteur à ionisation de flamme (FID). Pour la détermination de la concentration en carbone élémentaire, l'échantillon est chauffé entre 500 et 920 °C sous une atmosphère contenant 98 % d'hélium et 2 % d'oxygène.

Cette méthode mène à une surestimation du carbone élémentaire au détriment du carbone organique car dans une atmosphère contenant de l'hélium pur une partie du dépôt du carbone organique est transformée en carbone élémentaire (pyrolyse). Pour corriger ce phénomène de pyrolyse, le suivi par transmittance ou par réflectance du faisceau LASER permet la correction des

artéfacts liés à la pyrolyse du carbone organique. Cette correction se fait par le suivi continu de l'atténuation d'un faisceau laser au travers de l'échantillon et la quantité de OC pyrolysé est déterminée par le retour à la valeur initiale du laser, au temps  $t$  (McMurry et al., 2000).

Plusieurs protocoles expérimentaux peuvent être utilisés. Ces protocoles diffèrent par le temps d'analyse et le programme de température utilisés. On distingue les protocoles NIOSH, IMPROVE et EUSAAR. Les protocoles NIOSH (Peterson et Richards, 2002) et IMPROVE (Chow et al., 1993) sont les protocoles les plus utilisés de nos jours. Le protocole IMPROVE a été utilisé depuis longtemps pour la mesure de la fraction carbonée des PM dans les sites non-urbains du réseau IMPROVE aux États-Unis, tandis que le protocole NIOSH a été utilisé pendant un certain temps pour la mesure des PM dans les sites urbains du réseau U.S. EPA. Ce réseau utilise maintenant le protocole IMPROVE pour maintenir les méthodes cohérentes entre les différents réseaux. La différence entre ces deux protocoles réside au niveau du temps d'analyse et du programme de température. Le temps d'analyse avec IMPROVE est plus long tandis que la température maximale atteinte en atmosphère He varie entre 550 et 580 °C. Avec NIOSH, la température maximale en atmosphère He est de 920 °C. Pour la correction de la fraction carbonée qui a subi une pyrolyse, une méthode basée sur le suivi du faisceau lumineux par réflectance est utilisée dans IMPROVE alors qu'une méthode de suivi par transmittance est utilisée avec le protocole NIOSH. Les études menées montrent qu'à des températures en atmosphère He ( $> 750$  °C) une partie du dépôt de OC est transformée en EC (artéfact négatif) alors qu'à des températures ( $< 550$  °C) en atmosphère He, une partie de OC peut migrer vers l'atmosphère (He/O<sub>2</sub>) (artéfact positif). En Europe, le protocole EUSAAR (Cavalli et al., 2010) a été développé. Dans ce protocole, le temps d'analyse est long et comparable à celui d'IMPROVE alors qu'une température maximale de 650 °C en atmosphère He a été fixée. Cette température présente un compromis afin de pouvoir minimiser au maximum les artéfacts positifs et négatifs engendrés.

Par ailleurs, des incertitudes importantes sont associées sur les concentrations de EC et d'OC liées à ces méthodes. Les études d'intercomparaison réalisées montrent une variation de 9 à 20 % pour le carbone total, 25 à 53 % pour EC et une variation de l'ordre de 25 % pour OC (Lim et al., 2003 et références incluses ; Schmid et al., 2001 ; Countess, 1990).

### **3.2.2 Mesure du sulfate, du nitrate et de l'ammonium**

Pour la mesure du sulfate, deux instruments de mesures ont été développés. Le 1<sup>er</sup> instrument utilise un détecteur à photométrie de flamme (PFD) qui détecte à 394 nm l'intensité électrique générée par des molécules dans un état excité (Slanina et al., 1985). Cette excitation se forme

lorsque des composés de soufre sont brûlés dans une atmosphère riche en hydrogène. La limite de détection est de l'ordre de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le 2<sup>ème</sup> instrument de mesure développé par Jacklevic et ses collaborateurs (Jacklevic et al., 1981) constitue un échantillonneur automatique dans lequel les concentrations de particules de soufre sont mesurées par des rayons X (XRF). Cet instrument possède une limite de détection de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour une période d'échantillonnage d'une heure. La différence des résultats obtenus entre le PFD et le XRF est de l'ordre de 5% (McMurry, 2000). Pour le nitrate, les particules sont collectées en utilisant un impacteur où les particules sont analysées par vaporisation à l'aide d'un analyseur chimiluminescent de  $\text{NO}_x$ . Pour l'ammonium, un analyseur chimiluminescent est aussi utilisé, un convertisseur en acier inoxydable à  $775^\circ\text{C}$  permet la transformation du  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$ .

Une autre méthode est utilisée de nos jours et permet de mesurer les particules en utilisant la chromatographie ionique (Jaffrezo et al., 1998) qui consiste à analyser les particules de sulfate, nitrate, ammonium et nitrite après une collecte à l'aide d'un système de condensation de la vapeur au niveau des aérosols. Une limite de détection de 2,2 et  $5,1 \text{ ng}/\text{m}^3$  pour le sulfate et le nitrate a été reportée. Cette même méthode peut aussi être utilisée pour des analyses « off-line » où les particules collectées sur des filtres sont extraites et analysés par la suite en chromatographie ionique (CI).

### **3.2.3 Mesure des métaux**

Les métaux qui entrent dans la composition chimique des aérosols tels que Si, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Pb, sont mesurés à l'aide des rayons X en utilisant le dispositif PIXE (émission de rayons X induite par des particules chargées). La méthode consiste à envoyer un faisceau intense de protons de quelques Mev qui va permettre l'excitation des électrons suivie d'une éjection d'électrons à partir de l'enveloppe interne électronique. En effet, le réarrangement des électrons dans les couches électroniques est accompagné d'une caractéristique d'émission de rayons X de l'élément. L'énergie des rayons X identifie les éléments qui composent la cible, alors que le nombre lié à cette énergie spécifique est proportionnel à la concentration de l'élément.

Les métaux sont aussi mesurés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif. La méthode se base sur le couplage d'une torche à plasma générant d'ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare les ions selon leurs masses. Cette méthode est utilisée de nos jours pour l'analyse des éléments dont la teneur est inférieure à  $10^{-6} \text{ g}/\text{g}$ . Son incertitude moyenne reste inférieure à 3 % (IRAMIS , 2012).

### **3.2.4 Détermination de la composition organique**

Les méthodes thermiques qui sont capables de mesurer la matière organique totale présente sous forme de carbone organique ne permettent pas de mesurer la masse et la composition chimique des différentes espèces organiques présentes dans les aérosols. Néanmoins, l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse, liquide, supercritique ou sur couche mince couplée à la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge ou au détecteur à ionisation de flamme (FID) (Chow, 1995; Spurny, 1999; McMurry, 2000) après extraction et dérivation de l'échantillon collecté sur des filtres permet de simplifier ce mélange complexe et d'aboutir à la détection de la composition chimique qui se trouve dans l'échantillon collecté. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette technique a été largement utilisée pour la mesure des particules et des aérosols organiques secondaires. L'avantage de cette technique est qu'elle permet l'analyse de l'échantillon collecté sur un substrat sans extraction ni préparation de l'échantillon. L'inconvénient de cette technique est la quantification ; par exemple dans le cas des aérosols organiques, les incertitudes rencontrées dans la quantification sont de l'ordre de 25 – 50 % (Chow, 1995).

La spectrométrie de masse, basée sur le principe d'ionisation par impact électronique (EI) permet une importante fragmentation des molécules ciblées. Ainsi, les molécules sont séparées en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Les spectres de masse obtenus sont comparés par la suite à ceux disponibles dans des bases de données afin de permettre l'identification d'un très grand nombre de composés. Cette technique a été largement utilisée pour la mesure des aérosols organiques primaires et secondaires. Bien que les incertitudes liées à cette méthode soient grandes, l'utilisation d'un étalonnage interne permet de réduire ces incertitudes. De nos jours, cette technique reste la méthode la mieux adaptée et la plus fiable pour l'identification et la quantification moléculaire (McMurry et al., 2000).

### **3.3 Mesure des propriétés physiques et chimiques**

Afin d'obtenir une meilleure catégorisation et une meilleure compréhension des aérosols et des mécanismes aboutissant à leurs formations, des développements analytiques ont été réalisés récemment pour pouvoir mesurer les propriétés chimiques et physiques à la fois et avec des méthodes de collecte automatiques. Ces développements ont permis une meilleure spéciation des

aérosols avec une réduction des artefacts de prélèvements engendrés par les méthodes manuelles.

Parmi les méthodes développées nouvellement, l'AMS (Aerodyne Mass Spectrometer) est un appareil qui permet à la fois une mesure de la granulométrie et de la composition chimique de la fraction non-réfractaire se trouvant dans les aérosols (Alfarra et al., 2004). Le spectre granulométrique couvert s'étend de 50 à 1000 nm (Canagaratna et al., 2007 ; Jayne et al., 2000). La spéciation chimique couvre une large gamme de composés organiques et inorganiques non-réfractaires. Cependant, les sels de mers, le carbone élémentaire et la poussière minérale et qui sont des composés réfractaires ne sont pas déterminés par l'AMS (Jimenez et al., 2003). Le principe de l'AMS se base sur une vaporisation suivie d'une ionisation des composés. Il est ainsi constitué de trois chambres : (1) la 1<sup>ère</sup> chambre contient des lentilles aérodynamiques où l'aérosol est collecté avec un flux de 1,46 cm<sup>3</sup>/s ; (2) la 2<sup>ème</sup> chambre permet une classification en taille des aérosols par mesure de leurs temps de vols entre un disque tournant et l'analyseur ; (3) Dans la 3<sup>ème</sup> chambre qui permet une spéciation chimique de l'aérosol, les composants volatiles et semi-volatiles de l'aérosol sont vaporisés et ionisés par impact électronique et sont par la suite analysés à l'aide d'un spectromètre de masse (Jimenez et al., 2003).

### **Partie III – Modélisation des aérosols**

#### **1. Les modèles de chimie-transport**

Les modèles de chimie-transport (CTM) utilisés dans la modélisation de la qualité de l'air décrivent l'évolution de la concentration de certaines espèces qui peuvent réagir entre elles dans l'atmosphère. Cette évolution dépend des émissions, du transport, des transformations et des dépôts de ces espèces chimiques. Le transport est gouverné par l'écoulement qui est résolu à l'aide des équations de Navier Stokes, de la loi des gaz parfaits et du bilan de l'eau atmosphérique. On distingue les modèles intégrés et les modèles non-intégrés. Dans un modèle intégré (Grell et al., 2005), les équations qui gouvernent l'écoulement et celles qui traitent les processus spécifiques sont résolues conjointement. Dans un système non-intégré, les variables météorologiques sont calculés indépendamment avec un modèle météorologique tel que WRF (Skamarock et al., 2008) ou MM5 (Grell et al., 2000). Les sorties du modèle météorologique sont alors utilisées comme données d'entrées pour le CTM. Ici, le CTM Polyphemus/Polai3D sera utilisé pour simuler la qualité de l'air et le modèle WRF pour le calcul des variables météorologiques.

##### **1.1 Les données d'entrées**

Plusieurs données d'entrées sont nécessaires pour simuler l'évolution de la concentration des

espèces dans l'atmosphère. On distingue ainsi les données au sol, les données météorologiques, les émissions, les conditions initiales et les conditions aux limites du domaine d'étude.

### **1.1.1 Émissions**

Les émissions sont fournies par des cadastres d'émissions résolues par classe d'activité. Ces cadastres d'émissions recensent l'ensemble des émissions gazeuses et particulaires du domaine d'étude avec une distribution spatiale et temporelle. Les émissions fournies par ces cadastres sont généralement données par catégorie de polluants. Il faut alors les distribuer selon les espèces moléculaires (spéciation chimique) puis faire correspondre ces espèces moléculaires aux espèces « modèles » (agrégation) (Sportisse, 2008). Les émissions incluent les émissions anthropiques liées aux activités humaines et les émissions naturelles produites par la végétation, les sels marins et l'érosion des sols. Le principe méthodologique pour le calcul des émissions se base sur l'équation suivante:

$$E = A * FE$$

ou E est l'émission d'un polluant en g/an par exemple, A est l'activité de la source (transport routier, production d'énergie...) en kJ/an pour une centrale électrique et FE est le facteur d'émission spécifique pour chaque polluant et pour chaque activité de la source en g/kJ. Pour élaborer un cadastre d'émission, il faut d'abord identifier les sources, déterminer l'activité de chaque source ainsi que le facteur d'émission de chaque polluant pour cette source et calculer les émissions.

Ensuite, les émissions sont réparties dans l'espace et dans le temps. Pour la répartition spatiale, deux approches sont envisageables. On distingue l'approche « Bottom-up » et l'approche « Top-down ». L'approche « Bottom-up » (de bas en haut ou montante) constitue une approche où les émissions sont calculées individuellement par exemple pour chaque véhicule pour le transport routier ou pour chaque bâtiment pour le secteur résidentiel. Les émissions sont alors obtenues avec une résolution spatiale inférieure à la taille de la maille. Cette approche est utilisée pour des sources ponctuelles comme les centrales électriques où les émissions calculées sont spécifiques à chaque centrale électrique. Ce genre d'approche donne des résultats plus fiables. L'autre approche « Top-down » (de haut en bas) ou descendante constitue une approche où les émissions sont calculées globalement pour une région spécifique. La résolution spatiale des émissions est alors supérieure à la taille de la maille du modèle. Par exemple, les émissions liées à la combustion du diesel dans le secteur résidentiel pour le chauffage sont calculées pour une région en se basant sur la quantité de carburant consommée par ce secteur. Ensuite, les émissions sont distribuées spatialement pour atteindre la résolution spatiale plus fine requise, par exemple par maille, en utilisant des cartes de population ou des données sur l'occupation des sols. Ce genre d'approche est parfois lié à de

grandes incertitudes. Les émissions doivent être aussi réparties de façon temporelle par mois, jour ou même par heure, selon les informations disponibles sur les activités de chaque émetteur et l'importance de cette variabilité temporelle.

En Europe, les émissions anthropiques sont fournies par le réseau European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) sur un maillage de 50 km x 50 km tandis qu'aux États-Unis, les données sont fournies par l'United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) au niveau national. Pour des modélisations à petite échelle, il faut des cadastres d'émissions plus fins avec des résolutions spatiales entre 1 et 5 km. En Île-de-France, le réseau AIRPARIF (Association agréée de surveillance de la qualité de l'air) fournit les émissions anthropiques avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 km. Au Moyen-Orient, et plus spécifiquement au Liban bien que des inventaires d'émissions globaux (ACCMIP, EDGAR, RCP, POET, etc) incluant les émissions générées dans cette région sont disponibles (Tableau 2), des cadastres d'émissions nationaux et régionaux avec des résolutions spatiales et temporelles assez fines sont inexistantes. Dans ce contexte, un cadastre d'émission pour le Liban a dû être développé dans le cadre de cette thèse (voir chapitre 2). Il est à signaler que puisque des facteurs d'émissions spécifiques pour le Liban sont inexistantes jusqu'à présent, les facteurs d'émissions par type de source figurant dans le guide EMEP 2009 (EEA, 2009) ont été choisis puisque le Liban qui se trouve au bord de la mer Méditerranée, possède un climat, une faune et une flore semblable à plusieurs pays européens se trouvant au bord de la mer méditerranée. Par ailleurs, les facteurs d'émissions figurant dans EMEP ont été corrigés et adaptés au contexte Libanais en prenant en compte l'âge des véhicules, la présence d'un pot catalytique, les procédés industriels, les carburants fossiles et leurs teneurs en soufre, etc.

Inventaire d'émissions	CO kg/m <sup>2</sup> /s	NOx kg/m <sup>2</sup> /s	référence
ACCMIP/2000	9,95 <sup>e-10</sup>	8,7 <sup>e-11</sup>	Lamarque et al., 2010
RCP/2010	7,89 <sup>e-10</sup>	3,51 <sup>e-12</sup>	Van Vureen et al., 2011
POET/2000	3,65 <sup>e-10</sup>	4,71 <sup>e-11</sup>	Granier et al., 2005
EDGAR <sub>v4.2</sub> /2008	3,34 <sup>e-10</sup>	8,83 <sup>e-11</sup>	EC JRC, 2011
Liban/2010	1,70 <sup>e-9</sup>	2,28 <sup>e-10</sup>	Waked et al., 2012

Tableau 2. Comparaison des émissions calculées pour le Liban pour différents cadastres d'émissions globaux et nationaux existants.

### 1.1.2 Données météorologiques

Ces données sont fournies par les modèles météorologiques et sont ensuite projetées par interpolation sur le maillage du CTM. Plusieurs variables météorologiques sont ainsi modélisées : la

vitesse du vent, la direction du vent, la température, l'humidité, la hauteur de la couche limite, etc. Certains paramètres tels que la diffusion verticale sont paramétrisés dans le CTM, bien qu'ils peuvent aussi être importés du modèle météorologique. Les modèles météorologiques, tel que WRF, ont besoin de données de sortie de modèles globaux telles que les données fournies par le National Centers for Environmental Prediction (NCEP) afin de les utiliser en tant que conditions initiales pour le modèle. Les résultats des modèles doivent aussi être évalués par comparaison avec des mesures in-situ puisqu'ils ont un impact significatif sur les résultats de sortie des modèles de chimie-transport.

### **1.1.3 Les données sur l'occupation des sols**

Les données sur l'occupation des sols, LUC (land use cover), incluent les différents types de terrain dans une région donnée. Elles permettent de distinguer par exemple entre les régions urbaines, les forêts, les surfaces agricoles et les étendues d'eau. Ce type de données est essentiel car l'utilisation des sols influence la météorologie et les processus de dépôts secs des polluants. Les bases de données disponibles incluent par exemple celles de USGS (United States Geological Survey) pour le globe et de CORINE (coordinate information on the environment) pour l'Europe.

### **1.1.4 Conditions initiales et aux limites**

Dans un CTM, les concentrations de polluants au début de la simulation (conditions initiales) et aux limites du domaine d'étude (conditions aux limites) sont nécessaires. Ces données peuvent être fournies par des sorties de modèles sur de plus grands domaines et à des échelles spatiales plus grandes que celle du domaine d'étude (par exemple, modèle global).

## **1.2 Le modèle de chimie-transport Polyphemus/Polair3D**

Le modèle de chimie-transport Polyphemus/Polair3D qui a été utilisé ici pour la modélisation de la qualité de l'air (voir chapitre 4) est décrit brièvement ci-dessous. Ce modèle utilise une approche eulérienne tridimensionnelle, où la région étudiée est divisée en un maillage structuré. Dans chaque maille, les différents processus sont résolus à l'aide d'équations mathématiques tout en tenant compte des interactions entre les différents processus. Ces processus incluent l'advection par le vent, la diffusion turbulente, les réactions chimiques pour les espèces réactives, les processus dynamiques pour les particules, les émissions et les dépôts secs et humides.

Le transport des polluants est décrit par deux termes, l'advection qui est principalement horizontale (les vitesses du vent vertical sont généralement faibles par rapport à celles du vent horizontal) et la diffusion qui est horizontale et verticale. Les concentrations aux limites sont prises

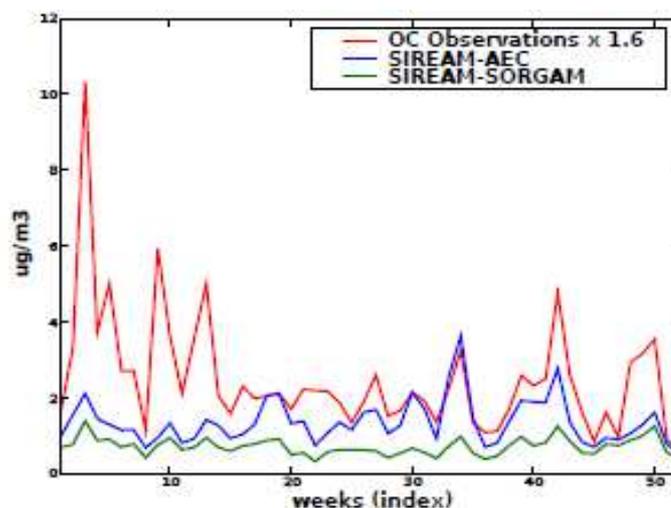
en compte par advection de l'extérieur du domaine vers l'intérieur. Les émissions, sont fournies par les cadastres d'émissions pour les émissions anthropiques et par un modèle tel que le « Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) » pour les émissions biogènes, tandis que pour les sels marins ils sont paramétrisés dans le CTM (Polyphemus/Polair3D). Ces émissions sont décomposées par la suite en flux de surface au niveau du sol et en flux volumiques en altitude pour les sources élevées. Dans le modèle, en prétraitement, elles sont transformées en espèces moléculaires puis en espèce « modèle » selon le mécanisme chimique utilisé. Trois schémas chimiques peuvent être utilisés dans Polyphemus/Polair3D : RACM, RACM2 et CB05. Les mécanismes RACM et RACM2 sont des mécanismes d'espèces moléculaires regroupées où une espèce suppléante est utilisée pour représenter plusieurs espèces organiques de la même classe. Dans CB05, les espèces organiques sont divisées en plus petits éléments (groupes fonctionnels) en fonction du type de liaisons carbonées. Dans le cas de notre étude, le mécanisme chimique CB05 a été utilisé puisque RACM2 produit moins d'aérosols organiques et du sulfate que CB05 et ces polluants sont déjà sous estimés par rapport aux mesures dans le cas de notre étude (voir chapitre 4).

Les processus de dépôt incluent les dépôts secs par lesquels les polluants se déposent à la surface par sédimentation, diffusion, réaction ou impact, et les dépôts humides par lesquels les polluants sont lessivés par les gouttes de pluie. Le dépôt sec est régi par un flux vertical de dépôt, tandis que le dépôt humide est régi à partir d'un coefficient de lessivage. Pour les aérosols, l'évolution de la granulométrie et de la composition chimique est décrite à l'aide du module SIREAM (Debry et al., 2007a) qui inclut les processus physiques (nucléation, condensation et coagulation) et les processus chimiques qui aboutissent à la formation des aérosols. Pour la formation des aérosols inorganiques secondaires (AIS), le module thermodynamique ISORROPIA (Nenes et al., 1998) est utilisé.

La répartition des composés organiques semi-volatils (COSV) entre la phase gazeuse et la phase particulaire est décrite par la loi de Raoult (phase organique) et la loi de Henry (phase aqueuse). Pour les aérosols organiques, leur formation est décrite par le module H<sup>2</sup>O (Couvidat et al., 2012). Il est à signaler que pour la modélisation des aérosols organiques, plusieurs types de modèles ont été développés (Hallquist et al., 2009). Les modèles empiriques (Odum et al., 1996), les modèles explicites ou semi-explicites (Chen et al., 2006) et les modèles qui utilisent des espèces suppléantes dans lesquels la formation des AOS est régie à l'aide d'un mécanisme réduit (Pun et al., 2002). Dans un modèle empirique, des résultats d'expériences réalisées dans un laboratoire sont utilisées en tant que données d'entrées tandis que dans un modèle explicite, la formation des composés organiques semi-volatils et le partitionnement entre la phase gazeuse et la phase particulaire est compilée

explicitement. Dans H<sup>2</sup>O, les résultats d'expériences réalisées en chambre de simulation sont associées à des espèces suppléantes afin de pouvoir extrapoler la formation des AOS dans l'atmosphère à partir de leurs formations dans une chambre de simulation. Dans ces modèles se basant sur l'utilisation des espèces suppléantes (Pun et al., 2006), les processus de condensation, oligomérisation, hygroscopicité, etc. sont inclus et sont calculés explicitement. Ces processus ne sont pas inclus dans les modèles empiriques. H<sup>2</sup>O qui se base sur l'approche conceptuelle du modèle AEC (Pun et al., 2002) représente certains avantages par rapport à AEC. Il contient plus d'espèces organiques et quelques processus supplémentaires (Couvidat et al., 2012).

Ce module permet d'avoir des concentrations d'AOS plus importantes souvent sous estimées dans les modèles de qualité de l'air utilisés en Europe et d'avoir une meilleure représentation des mécanismes de formation des AOS. Par ailleurs, pour représenter la formation des AOS, des espèces suppléantes sont utilisées pour représenter plusieurs espèces. Les espèces hydrophobes se condensent en phase organique et les espèces hydrophiles se condensent principalement en phase aqueuse. A faible humidité, les espèces hydrophiles peuvent se condenser en phase organique. Les composés fortement oxygénés comme les aldéhydes et les acides organiques sont en général hydrophiles et peuvent subir des réactions d'oligomérisation (Pun et Seigneur, 2007) tandis que les composés faiblement oxygénés comme les aromatiques sont en général hydrophobes. Les gaz précurseurs biogènes et anthropiques présents sous formes de classes ayant des propriétés semblables sont oxydés suivant un schéma chimique spécifique. Les produits obtenus se répartissent entre AOS aromatiques (qui représentent les AOS anthropiques) et les AOS biogènes issue de l'oxydation de l'isoprène, des monoterpènes et des sesquiterpènes (Couvidat et al., 2012). De plus, la formation des AOS à partir des COSV qui implique qu'une partie des aérosols organiques primaires est émise sous forme gazeuse (COSV) et peut par la suite migrer vers la phase particulaire est incluse dans le modèle (Robinson et al., 2007). Les concentrations des AOS formées en utilisant ce module ont donné des meilleurs résultats pour l'Europe par rapport à ceux obtenus en utilisant le module SIREAM-SORGAM (Figure 5). Ceci est dû au fait que dans le module SIREAM-SORGAM, la formation des AOS en phase aqueuse et l'oligomérisation ne sont pas pris en compte et donc une sous-estimation plus importante des concentrations d'AOS est observée.



**Figure 5.** Comparaison entre SIREAM-SORGAM et SIREAM-AEC à Melpitz en Allemagne (Debry et al., 2007b).

#### IV - Bibliographie

- 1- Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO<sub>2</sub> concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2 (2), 57-67.
- 2- Afif, C., Chélala, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Jambert, C., Zaarour, R., Badaro Saliba, N., Perros, P., and Rizk, T., 2008. SO<sub>2</sub> in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport, *Air Quality Atmosphere & Health*, 1, 167-178.
- 3- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.L., 2008. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys – Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment*, 42 (1), 43–54.
- 4- Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. A., Li, S.-M., and Worsnop, D. R., 2004. Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers, *Atmospheric Environment*, 38, 5745-5758.
- 5- Alves, C., 2008. Characterization of solvent organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, ISSN 0001-3765., 80(1):

- , 21-82.
- 6- AQMD, 2012. The southland's war on smog fifty years of progress toward clean air. Air Quality Management District. <http://www.aqmd.gov>.
  - 7- Atkinson, R., 2008. Our present understanding of the gas-phase atmospheric degradation of VOC. Springer science + Buisness media B.V.
  - 8- Baduel, C., Voisin, D., Jaffrezo, J.L., 2009. Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(16), 5949–5962.
  - 9- Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., and Perry, R.: A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior, *Water, Air, and Soil Pollution*, 60, 279-300, 10.1007/bf00282628, 1991.
  - 10- Bauer, S.E., Kosh, D., Unger, N., Metzger, S.M., Shindell, D.T., Streets, D.G., 2007. Nitrate aerosols today and in 2030 : a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5043-5059.
  - 11- Bond, T.C., Bergstorm, R.W., 2006. Light absorbing by carbonaceous particles : an investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40 : 27-67.
  - 12- Cahill, T.A., Eldred, R.A., Feeney, P.J., Beveridge, P.J., Wilkinson, L.K., 1990. The stacked filter unit revisited. In: Mathai, C.V. (Ed.), *Transactions: Visibility and Fine Particles*. Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, pp. 213-221.
  - 13- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P. and Worsnop, D.R., 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Review.*, 26: 185–222. doi: 10.1002/mas.20115.

- 14-Carlton, A., Turpin, B., Altieri, K., Seitzinger, Z., Mathur, R., Roselle, S., Weber, R., 2008. CMAQ Model Performance Enhanced When In-Cloud Secondary Organic Aerosol is Included: Comparisons of Organic Carbon Predictions with Measurements. *Environmental Science and Technology*, 42: 8798-8802.
- 15-Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., Putaud, J. P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurements Techniques*, 3 (1), 79-89.
- 16-Chen, J., Mao, H., Talbot, R. W., Griffin, R. J., 2006. Application of the CACM and MPMPO modules using the CMAQ model for the eastern United States, *Journal of Geophysical Research.*, 111, D23S25, 10.1029/2006jd007603.
- 17-Chow, J. C., 1995. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air-Quality Standards for Suspended Particles. *Journal of the Air & Waste Management Association* 45 (5): 320-382.
- 18-Chow, J. C., Watson, J. G., Prithett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., and Purcell, R. G., 1993. The DRI Thermal/Optical Reflectance carbon analysis system: Description, evaluation, and applications in U.S. air quality studies, *Atmospheric Environment*, 27A,1185–1201.
- 19-Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M., Artaxo, P., and Maenhaut, W., 2004. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303, 1173–1176.
- 20-Cocker, D.R., Clegg, S.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2001a. The Effect of Water on Gas-Particle Partitioning of Secondary Organic Aerosol: I.  $\alpha$ -Pinene/Ozone System, *Atmospheric Environment*, 35, 6049-6072.
- 21-Cocker, D.R., Mader, B.T., Kalberer, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2001b. The Effect of Water on Gas-Particle Partitioning of Secondary Organic Aerosol: II. m-Xylene and 1,3,5-Trimethylbenzene Photooxidation Systems, *Atmospheric Environment*, 35, 6073-6085.
- 22-Countess, R. J., 1990. Interlaboratory Analyses of Carbonaceous Aerosol Samples, *Aerosol Science and Technology*, 12, 114-121, 10.1080/02786829008959331.

- 23-Couvidat, F., Debry, É., Sartelet, K., Seigneur, C., 2012. A hydrophilic/hydrophobic organic (H<sup>2</sup>O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research*, 117, (D10), D10304.
- 24-Debry, É., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., Tombette, M., 2007a. Technical Note: A new SIZE REsolved Aerosol Model (SIREAM). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, (6), 1537-1547.
- 25-Debry, É., Seigneur, C., Sartelet, K., 2007b. Organic aerosols in the air quality platform Polyphemus : oxidation pathways, hydrophilic/hydrophobic partitioning and oligomerization. *International Aerosol Modeling Algorithms*. University of California, Davis, available at : [http://mae.ucdavis.edu/wexler/IAMA/ppts/VIIB/debry\\_ iama.pdf](http://mae.ucdavis.edu/wexler/IAMA/ppts/VIIB/debry_ iama.pdf).
- 26-De Haan D , Corrigan A, Smith K, Stroik D, Turley J ,Lee F , Tolbert M , Jimenez J, Cordova K , and Ferrell G, 2009. Secondary Organic Aerosol-Forming Reactions of Glyoxal with Amino Acids. *Environmental Science and Technology*, 43 (8), 2818-2824.
- 27-EC JRC, 2011. European Commission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL). Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.2. <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>, 2011.
- 28-EMEP, 2003. Review and Revision, Emission Data reported to CLTRAP, edited by: V. Vestreng, EMEP/MSC-W Note 1/2003.
- 29-Feilberg, A., Poulsen, MWB., Nielsen, T., Skov, H., 2001. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Denmark. *Atmospheric Environment*, 35: 353–366.
- 30-Fine, M.P., Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., 2004. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environmental Engineering Science*, 21 (3), 387-409.
- 31-Flagan, R.C., 1998. History of electrical aerosol measurements. *Aerosol Science and Technology* 28 (4), 301-380.

- 32- Gammon, M.D., Sagiv, S.K., Eng, S.M., Shantakumar, S., Gaudet, M.M., Teitelbaum, S.L., Britton, J.A., Terry, M.B., Wang, L.W., Wang, Q., Stellman, S.D., Beyea, J., Hatch, M., Kabat, G.C., Wolff, M., Levin, B., Neugut, A.I., Santella, R.M, 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon–DNA adducts and breast cancer: a pooled analysis. *Archives of Environmental Health*, 59, 640–649.
- 33- Gebhart, J., 1993. Optical direct-reading techniques: light intensity systems. In: Willeke, K., Baron, P.A. (Eds.), *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 313-344.
- 34- Graber, E., Rudich, Y., 2006. Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 729-753.
- 35- Granier C., Lamarque J.F., Mieville A., Muller J.F., Olivier J., Orlando J., Peters J., Petron G., Tyndall G., Wallens S., 2005. POET, a Database of Surface Emissions of Ozone Precursors (<http://www.aero.jussieu.fr/projet/ACCENT/POET.php>).
- 36- Grell, G. A.; Peckham, S. E.; Schmitz, R.; McKeen, S. A.; Frost, G.; Skamarock, W. C.; Eder, B., 2005. Fully coupled online chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment*, 39 (37), 6957-6975.
- 37- Grell, G. A., Emeis, S., Stockwell, W. R., Schoenemeyer, T., Forkel, R., Michalakes, J., Knoche, R. et Seidl, W., 2000. Application of a multiscale, coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. *Atmospheric Environment*, 34 (9):1435–1453.
- 38- Griffin, R. J., Cocker, D. R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., 1999. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *Journal of Geophysical Research*, 104(D3), 3555–3567.
- 39- 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. et Zimmerman, P., 1995. A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100: 8873-8892.

- 40- Hallquist, M. and Wenger, J. C. and Baltensperger, U. and Rudich, Y. and Simpson, D. and Claeys, M. and Dommen, J. and Donahue, N. M. and George, C. and Goldstein, A. H. and Hamilton, J. F. and Herrmann, H. and Hoffmann, T. and Iinuma, Y. and Jang, M. and Jenkin, M. E. and Jimenez, J. L. and Kiendler-Scharr, A. and Maenhaut, W. and McFiggans, G. and Mentel, Th. F. and Monod, A. and Prevot, A. S. H. and Seinfeld, J. H. and Surratt, J. D. and Szmigielski, R. and Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (14). pp. 5155-5236.
- 41- Hamilton J. F., Webb P. J., Lewis A. C., Reviejo M. M., 2005. Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxy radicals, *Atmospheric Environment*, 39, 7263-7275.
- 42- IPCC (International Panel on Climate Change), 2007. Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M., Miller H. L. (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 43- IPCC (International Panel on Climate Change), 2001. *In: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report* [Houghton J. T., Ding Y., Griggs D. J., Noguera M., van der Linden P. J., Dai X., Maskell K., Johnson C. A. (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- 44- IRAMIS, 2012. Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif. [www.iramis.cea.fr](http://www.iramis.cea.fr).
- 45- Jacobson, M., Hansson, H. C., Noone, K.J., Charlson, R.J, 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the art. *Reviews of Geophysics*, 38: 267-294.
- 46- Jaffrezo, J.L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., 2005. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps.

Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 2809–2821.

- 47-Jaffrezo, J.L., Calas, N., Boucher, M., 1998. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmospheric Environment*, 32, 2705–2708.
- 48-Jaklevic, J.M., Loo, B.W., Fujita, T.Y., 1981. Automatic particulate sulfur measurements with a dichotomous sampler and on-line X-ray fluorescence analysis. *Environmental Science and Technology* 15 (6), 687-690.
- 49-Jang M., Czoschke N. M., Lee S., Kamens R. M., 2002. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acidcatalyzed particle-phase reactions. *Science*, 298: 814-817.
- 50-Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., 2000. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Science and Technology*, 33, 49-70, 10.1080/027868200410840.
- 51-Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Donahue, N. M.; Prevot, A. S. H.; Zhang, Q.; Kroll, J. H.; DeCarlo, P. F.; Allan, J. D.; Coe, H.; Ng, N. L.; Aiken, A. C.; Docherty, K. S.; Ulbrich, I. M.; Grieshop, A. P.; Robinson, A. L.; Duplissy, J.; Smith, J. D.; Wilson, K. R.; Lanz, V. A.; Hueglin, C.; Sun, Y. L.; Tian, J.; Laaksonen, A.; Raatikainen, T.; Rautiainen, J.; Vaattovaara, P.; Ehn, M.; Kulmala, M.; Tomlinson, J. M.; Collins, D. R.; Cubison, M. J.; E; Dunlea, J.; Huffman, J. A.; Onasch, T. B.; Alfarra, M. R.; Williams, P. I.; Bower, K.; Kondo, Y.; Schneider, J.; Drewnick, F.; Borrmann, S.; Weimer, S.; Demerjian, K.; Salcedo, D.; Cottrell, L.; Griffin, R.; Takami, A.; Miyoshi, T.; Hatakeyama, S.; Shimono, A.; Sun, J. Y.; Zhang, Y. M.; Dzepina, K.; Kimmel, J. R.; Sueper, D.; Jayne, J. T.; Herndon, S. C.; Trimborn, A. M.; Williams, L. R.; Wood, E. C.; Middlebrook, A. M.; Kolb, C. E.; Baltensperger, U.; Worsnop, D. R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326, (5959), 1525-1529.
- 52-Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W., Davidovits, P., 2003. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Journal of Geophysical Research.*, 108, 8425, 10.1029/2001jd001213.

- 53- Junker, C., Liousse, C., 2008. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1195-1207.
- 54- Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., 2008. Global modelling of secondary organic aerosol SOA formation: knowledge and challenges. *Earth and Environmental Science*, 149-165.
- 55- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 (4), 1053-1123.
- 56- Kuhlbusch, T.A.J., Borowiak, A., Gelenscer, A., Genberg, J., Glatke, D., Maenhut, W., Pio, C., Popovicheva, O., Putaud, J.P., Quincey, P., Sciare, J., Brink, H.T, Viana, M., Yttri, K.E., 2009. Measurement of elemental and organic carbon in Europe. Report for the preparatory workshop for a future standard measurement method EUR 33292, EN.
- 57- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petaja, T., Dal Maso, M., Lauria, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P. H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *Journal of Aerosol Science*, 35, 143–176.
- 58- Lamarque, J. F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P., 2010. Historical (1850-2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7017-7039.
- 59- Lim, H.J., Turpin, B.J., Edgerton, E., Hering, S.V., Allen, G., Maring, H., Solomon, P., 2003. Semicontinuous aerosol carbon measurements: Comparison of Atlanta supersite measurements. *Journal of Geophysical Research*, 108, D (7), 8419.

- 60-Liousse, C., Penner, J. E., Chuang, C., Walton, J. J., Eddleman, H., and Cachier, H., 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, *Journal of Geophysical Research*. 101, 19411-19432.
- 61-Lohman, U., Feichter, J., 2005. Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5: 715-737.
- 62-Marple, V.A., Liu, B.Y.H., 1975. On fluid flow and aerosol impaction in inertial impactors. *Journal of Colloid and Interface Science* 53, 31-34.
- 63-McMurry P.H., 2000. A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999.
- 64-MoE-UNDP., 2011. Second national communication to the UNFCCC. Ministry of environment, Beirut, Lebanon.
- 65-Nenes, A., Pandis, S. N., Pilinis, C., 1998. ISORROPIA : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry*. 4(1):123–152.
- 66-Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., Griffin, R. J., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., 1997. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, 276, 96–99.
- 67-Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C. et Seinfeld, J.H., 1996. Gas/Particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology*, 30: 2580-2585.
- 68-Olivier, J. G. J., Bouwman, A. F., Berdowski, J. J. M., Veldt, C., Bloos, J. P. J., Visschedijk, A. J. H., van de Maas, C. W. M., and Zandveld, P. Y. J., 1999. Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on  $1^\circ \times 1^\circ$  Environ. Science & Policy, 2, 241–264.
- 69-OMS, 2002: Rapport sur la santé dans le monde 2002 — réduire les risques et promouvoir une vie saine. OMS, Genève, Suisse.

- 70-Peterson, M. R. and Richards, M. H., 2002. Thermal-optical transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and OCX<sub>2</sub> in PM<sub>2.5</sub> by the EPA/NIOSH method, in: Proceedings, Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology-2002, edited by: Winegar, E. D. and Tropp, R. J., Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 83-1-83-19.
- 71-Pope, C.A; Ezzati, M.; Dockery, D.W., 2009. Fine particulate air pollution and life expectancy in the United States. *The new England Journal of Medicine*, 360 : 376-386.
- 72-PIGB-PMRC., 2006. Extrait de la Lettre n°14 Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat. <http://www.cnrs.fr>.
- 73-Primequal., 2008. Programme de recherche Inter-organismes pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'échelle Locale. Exposition aux microparticules, Predit 3, carrefour final, Mai 2008.
- 74-Primequal-Predit, 2005. Pollution par les particules atmosphériques : état des connaissances et perspective de recherche. Sous la coordination de Pascale Ebner, Yvon Le Moullec et Alain Weill. La documentation française, 279 pp.
- 75-Pun, B. K., Seigneur, C., Lohman, K., 2006. Modeling Secondary Organic Aerosol Formation via Multiphase Partitioning with Molecular Data, *Environmental Science & Technology*, 40, 4722-4731, 10.1021/es0522736.
- 76-Pun, B. K., Griffin, R. J., Seigneur, C., Seinfeld, J. H., 2002. Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4333, 10.1029/2001jd000542.
- 77-Pun, B., Seigneur, C., 2007. Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2199–2216.
- 78-Rdl., 2012. Le smog de Los Angeles infeste Beyrouth, la revue du liban. /<http://www.rdl.com.lb>.
- 79-Renoux, A., Boulaud, D., 1998. Les aérosols-Physique et métrologie. Tec & Doc, 311 pages.

- 80-Robinson, A. L., N. M. Donahue, M. K. Shrivastava, E. A. Weitkamp, A. M. Sage, A. P. Grieshop, T. E. Lane, J. R. Pierce, and S. N. Pandis., 2007. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315, 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061.
- 81-Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., 2006. Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol – 2. Biomass Smoke. *Environmental Science & Technology*, 40, (24), 7811–7819.
- 82-Santos, D., Costa, M.J., Silva, A.M., 2008. Direct SW aerosol radiative forcing over Portugal. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: 5771-5786.
- 83-Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and applications to thermodynamics to identify candidates compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24: 57-109.
- 84-Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research*, 100, 18,755–18,770.
- 85-Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., 1999. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, 33 (10), 1578-1587
- 86-Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, JohnWiley, second edition, New York.
- 87-Seinfeld, J. H.; Erdakos, G. B.; Asher, W. E. & Pankow, J. F., 2001. Modeling the Formation of Secondary Organic Aerosol (SOA). 2. The Predicted Effects of Relative Humidity on Aerosol Formation in the  $\alpha$ -Pinene-,  $\beta$ -Pinene-, Sabinene-,  $\Delta^3$ -Carene-, and Cyclohexene-Ozone Systems. *Environmental Science & Technology*, 35, 1806-1817.
- 88-Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Wang, X.-Y. H. W. et Powers, J. G., 2008. A description of the Advanced Research WRF version 3. NCAR Technical note -475+STR.

- 89-Sportisse, B., 2008. Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation. Springer-Verlag France, Paris.
- 90-Spurny, K. R., 1999. Analytical Chemistry of Aerosols. Boca Raton; London; New York; Washington D.C., Lewis Publishers.
- 91-Slanina, J., Schoonebeek, C.A.M., Klockow, D., Niessner, R., 1985. Determination of sulfuric acid and ammonium sulfates by means of a computer-controlled thermodenuder system. *Analytical Chemistry*, 57, 1955-1960.
- 92-Smoydzin, L.; Fnais, M.; Lelieveld, J., 2012. Ozone pollution over the Arabian Gulf: role of meteorological conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, (2), 6331-6361.
- 93-Surratt J. D., Lewandowski M., Offenberg J. H., Jaoui M., Kleindienst T. E., Edney E. O., Seinfeld J., 2007. H. Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene. *Environmental Science and Technology*, 41: 5363-5369.
- 94-Tsai, C., Perng, S., 1998. Artifacts of ionic species for hi-volume PM<sub>10</sub> and PM<sub>10</sub> dichotomous samplers. *Atmospheric Environment*, 32:1605–13.
- 95-Tsigaridis, K; Krol, M., Dentener, F.J., Balkanski, Y., Lathiere, J., Metzger, S., Hauglustaine, D.A., Kanakidou, M., 2006. Change in global aerosol composition since preindustrial times. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 5143-5162.
- 96-Tsigardis, K., Kanakidou, M., 2003. Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: Asensitivity analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 2879-2929.
- 97-Turpin, B.J., Cary, R.A., Huntzicker, J.J., 1990. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Science and Technology* 12, 161-171.
- 98-Turpin, B.J., and J.J. Huntzicker., 1994. Investigation of organic aerosol sampling artefacts in Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* 28, 19: pp. 3061-3071.

- 99- Turpin, B.J., P Saxena., E. Andrews., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 2983-3013.
- 100- UN, 2007. *World Population Prospects: The 2007 Revision Population Database*. Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat available at. <http://esa.un.org/unup/>.
- 101- Vuuren, D., Edmonds, J., Kainuma, M., Riahi, K., Thomson, A., Hibbard, K., Hurtt, G., Kram, T. Krey, V., Lamarque, J.-F., Masui, T., Meinshausen, M., Nakicenovic, N., Smith, S., Rose, S., 2011. The representative concentration pathways: an overview, *Climatic Change*, 109, 5-31, 10.1007/s10584-011-0148-z.
- 102- Wang, S.C., Flagan, R.C., 1990. Scanning electrical mobility spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 13, 230-240.
- 103- WHO., 2006. *Air quality guidelines, global update 2005*. World Health Organization regional office for Europe, Copenhagen, 484 pp.
- 104- Williams, P. I., M. W. Gallagher, T. W. Choularton, H. Coe, K. N. Bower and G. McFiggans., 2000. Aerosol Development and Interaction in an Urban Plume. *Aerosol Science and Technology* 32(2): 120-126.



## **Chapitre II - Le cadastre des émissions pour le Liban et Beyrouth.**

### **Résumé**

Dans ce chapitre, nous résumons le développement et les principaux résultats du cadastre des émissions de polluants atmosphériques pour le Liban et la ville de Beyrouth. Dans cette région du Moyen-Orient, les émissions des polluants primaires n'ont cessé d'augmenter durant ces dernières décennies à cause de l'augmentation de la population vivant dans les régions urbaines et des activités liées aux industries et aux transports. Les quelques études menées révèlent que le transport routier est le principal émetteur responsable de l'émission de 90 % du monoxyde de carbone (CO), 75 % des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) et 59 % des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) (Tolba et Saab, 2008).

Les concentrations des polluants mesurées dans cette région dans le passé révèlent des concentrations moyennes des particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm (PM<sub>10</sub>) de 97 µg/m<sup>3</sup> en 2004 en Iran et des concentrations moyennes annuelles du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) de 69 µg/m<sup>3</sup> en 2000 en Egypte (Nabi Bidhendi et Halek, 2007 ; Tolba et Saab, 2008). Ces concentrations dépassent largement les valeurs annuelles recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) de 50 µg/m<sup>3</sup> et 20 µg/m<sup>3</sup> pour SO<sub>2</sub> et PM<sub>10</sub>, respectivement.

Face à ce problème, des stratégies de réduction des émissions sont nécessaires dans cette région. Pour cela, le développement de cadastres d'émissions nationales est nécessaire puisque les données d'émissions sont actuellement très rares dans cette région. Le Liban, un pays du Moyen-Orient, représente un bon exemple pour la caractérisation de la pollution de l'air dans cette région. Les concentrations mesurées dans la capitale Beyrouth, ont montré une pollution atmosphérique chronique due à certains polluants. Par exemple, les valeurs moyennes annuelles mesurées ont été 66 µg/m<sup>3</sup> pour NO<sub>2</sub> en 2005 et 64 µg/m<sup>3</sup> pour PM<sub>10</sub> entre mai 2009 et avril 2010 (Afif et al., 2009, Massoud et al., 2011). Ces concentrations dépassent largement les valeurs guides de l'OMS, qui sont 40 µg/m<sup>3</sup> et 20 µg/m<sup>3</sup>, respectivement. Par conséquent, la surveillance de la qualité de l'air et le développement de stratégies de réductions des émissions au Liban est un enjeu majeur.

Les émissions de polluants atmosphériques au Liban sont calculées uniquement pour les gaz à effet de serre (dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>) et protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)) et quelques polluants (CO, NO<sub>x</sub>, COVNM et SO<sub>2</sub>), mais pas pour les particules (PM). Les résultats obtenus pour l'année 2000 montrent que le transport routier est le principal émetteur de CO, NO<sub>x</sub> et

COVNM et que les industries sont responsables de la majorité des émissions liées à SO<sub>2</sub> et aux particules (MoE-UNDP, 2011). Cependant, ces inventaires d'émissions ne sont pas disponibles avec une résolution spatio-temporelle.

Dans ce contexte, un cadastre des émissions a été développé avec une résolution spatiale de 5 km pour le Liban et de 1 km pour Beyrouth et ses banlieues. Le domaine de l'étude pour le Liban se situe entre 34°41'24"N et 33°04'48"N suivant la latitude et entre 36°37'48"E et 35°05'24"E suivant la longitude (voir figure dans les articles). La résolution temporelle varie selon les catégories de sources. Les sources prises en compte sont le trafic (routier, maritime et aérien), les centrales électriques et les principales industries, le secteur résidentiel et commercial, l'agriculture, l'incinération des déchets et les émissions biogènes. Les polluants pour lesquels les émissions ont été calculées sont : CO, NO<sub>x</sub>, COVNM, SO<sub>2</sub>, l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> (particules ayant respectivement un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm et à 2.5 µm).

La collecte d'informations concernant les activités de ces sources a été effectuée auprès de divers organismes et administrations. Pour le trafic routier, un travail plus fin a été réalisé en raison de son importance. Des comptages manuels des véhicules ont été effectués sur 3 sites à Beyrouth sur une période de 8 mois pour des jours en semaine et pendant le week-end. Afin de caractériser le parc de véhicule beyrouthin, une enquête sur 3000 véhicules et 17 sites a été menée. L'enquête réalisée a permis de connaître l'âge des véhicules, le nombre de véhicules équipés d'un pot catalytique et la composition du parc automobile en termes de voitures particulières, véhicules utilitaires légers, bus, camions et deux-roues motorisés. Les résultats montrent qu'environ 63 % des véhicules ne sont pas équipés d'un pot catalytique et que la majorité du parc est dominée par des voitures particulières à essence. Les émissions à chaud, à froid et par évaporation et les émissions dues au frottement des pneus et au freinage ont également été prises en compte dans l'inventaire. Dans les autres régions du Liban, des données de comptages manuels et automatiques ont été fournies par le Conseil du Développement et de la Recherche (CDR) libanais et la société Team International. Puisqu'il n'existe pas de facteurs d'émissions spécifiques pour le Liban, les facteurs d'émissions du guide EMEP/EEA (2009) ont été utilisés.

L'inventaire des émissions pour le Liban a été réalisé pour l'année 2010. Ensuite, une spatialisation des émissions a été effectuée suivant deux méthodologies. La méthodologie « Bottom-up » a été utilisée pour le trafic routier, car des données de trafic étaient disponibles par tronçon. Pour les centrales électriques et les principales industries, la localisation exacte en longitude et latitude a été utilisée. Pour les autres sources, une méthodologie « Top-

down » se basant sur des cartes de populations et des données au sol a été utilisée. Par ailleurs, des profils temporels ont été élaborés pour chaque catégorie de sources. Pour le trafic routier, des profils horaires, journaliers et mensuels étaient disponibles. Pour les cimenteries, des profils journaliers étaient disponibles tandis que pour les autres sources des profils mensuels ont été utilisés.

En 2010, les émissions calculées pour le Liban pour CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COVNM, NH<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> sont 563, 75, 62, 86\*, 4, 12 et 9 Gg, respectivement. Les résultats obtenus montrent que le transport routier contribue à 93 % des émissions de CO, 56 % des émissions de COVNM et 52 % des émissions de NO<sub>x</sub>. Ceci est dû au fait que 96 % des véhicules fonctionnent à l'essence et 85 % du parc automobile sont des voitures particulières. Par ailleurs, l'absence d'un système de transport public routier bien aménagé et d'un système de transport ferroviaire, mène les citoyens à utiliser leurs propres véhicules pour les déplacements. Pour les autres polluants, les centrales électriques et les industries sont responsables de 73 % des émissions de SO<sub>2</sub>, 62 % des émissions de PM<sub>10</sub> et 59 % des émissions de PM<sub>2,5</sub>. Ceci est dû au fait que 42 % de l'électricité est produite par combustion de fioul lourd avec une teneur en soufre de 25000-30000 ppm et à l'importance des cimenteries qui ont une production annuelle de 5 millions de tonnes de ciment.

La résolution spatiale du cadastre montre que les émissions de CO et NO<sub>x</sub> sont plus importantes dans les grandes agglomérations qui sont situées le long de la côte (Beyrouth, Tripoli au nord et Saïda au sud) et au niveau des grands axes routiers. Ceci est dû au fait que le trafic routier est dense et que la majorité du trafic routier en terme de km parcourus a lieu dans ces régions. Pour PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>, des valeurs élevées sont calculées dans les régions de Chekka et Sibline où les cimenteries sont situées tandis que pour SO<sub>2</sub> des valeurs élevées sont calculées dans les régions où les centrales électriques sont installées, ainsi qu'au nord du Liban à cause de l'emplacement d'une usine de production d'engrais et d'acide sulfurique.

Pour les profils temporels, les études réalisées montrent que la production d'énergie des centrales électriques augmente en hiver (décembre-janvier) à cause de l'utilisation importante de l'électricité pour le chauffage et en été (juillet-août) à cause de l'utilisation de l'air conditionné. Pour le trafic routier, le nombre des véhicules augmente en hiver à cause des festivités de Noël et du Nouvel An en décembre et en janvier et diminue en été à cause des périodes de vacances en juillet et en août. Le profil journalier (illustré plus loin dans les articles) montre une diminution du nombre des véhicules durant le week-end puisque les universités, les entreprises et les écoles sont alors fermées. La variation diurne indique une augmentation du nombre de véhicules le matin (7 h -10 h) et le soir (16 h – 18 h) durant la semaine, ce qui correspond au début et à la fin d'un jour de travail.

Le week-end, le nombre de véhicules augmente vers 13 h, ce qui correspond à la fin de la journée de travail le samedi et à la période du repas le dimanche. Le pic du trafic le dimanche soir entre 17 h et 19 h correspond au retour du week-end.

Puisque le trafic routier représente le principal émetteur de CO, NO<sub>x</sub> et COVNM au Liban et à Beyrouth, les émissions associées au trafic routier ont été comparées entre Beyrouth, Barcelone et Athènes. Ces trois villes présentent des similarités car elles sont situées dans le bassin méditerranéen et constituent des endroits touristiques importants. Par ailleurs, les émissions de CO et NO<sub>x</sub> liées au trafic routier ont été calculées pour 14 pays du Moyen-Orient afin de les comparer à celles obtenues au Liban. Enfin, les émissions liées au trafic routier générées au Moyen-Orient ont été comparées à celles d'autres régions du monde afin d'examiner la contribution du Moyen-Orient au niveau global.

Les émissions de CO, NO<sub>x</sub>, COVNM, PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> sont plus élevées à Barcelone et à Athènes qu'à Beyrouth, alors que les émissions de SO<sub>2</sub> sont plus élevées à Beyrouth qu'à Barcelone mais moins élevées qu'à Athènes. Ceci est dû au fait que le nombre d'habitants est plus élevé à Athènes et Barcelone qu'à Beyrouth. En revanche, la teneur en soufre du fioul (essence et diesel) à Beyrouth est 1000 ppm, plus élevée que la valeur de 50 ppm à Barcelone, ce qui explique les émissions de SO<sub>2</sub> plus élevées à Beyrouth. Les émissions normalisées par habitant indiquent que les émissions de CO et SO<sub>2</sub> sont les plus élevées à Beyrouth puisqu' environ 96 % du parc automobile beyrouthin fonctionne à l'essence et à cause de la teneur élevée en soufre des carburants. Les émissions de PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> sont comparables à Beyrouth et Athènes ; elles sont plus élevées à Barcelone car 44 % du parc automobile à Barcelone fonctionne au diesel. La variation saisonnière entre été et hiver indique que le nombre de véhicules à Beyrouth augmente de 11 % en hiver et diminue de 10 % en été. À Barcelone, une augmentation de 9 % est observée en hiver et une diminution de 40 % en été. Cette diminution en été peut être expliquée par le fait que durant les vacances, les universités et les écoles sont fermées tandis que la légère augmentation en hiver peut être due aux festivités de Noël et du Nouvel An. À Athènes, une diminution du nombre de véhicules de 9 % est observée en hiver et une augmentation de 15 % est observée en été.

Au Moyen-Orient, les émissions calculées pour CO et NO<sub>x</sub> pour 14 pays indiquent que le Liban n'est pas un émetteur important de polluants dans la région du Moyen-Orient en comparaison aux émissions générées par l'Arabie Saoudite et l'Iran. En revanche, les émissions normalisées par habitant montrent que les émissions de CO et NO<sub>x</sub> générées au Liban dépassent celles en Syrie, Jordanie, Turquie, Yémen et Égypte. La Turquie, l'Iran, l'Arabie Saoudite et l'Égypte sont les

principaux émetteurs avec une contribution de 78 % et 79 % des émissions totales de CO et NO<sub>x</sub> générées au Moyen-Orient. Ceci est dû au fait que ces pays sont fortement peuplés avec un nombre d'habitant dépassant 20 millions. En termes d'émissions par habitant, les pays du Golfe tels que Qatar, Bahrain, Koweït, Oman, les Émirats Arabes Unis et l'Arabie Saoudite demeurent les principaux émetteurs avec une contribution de 78 % des émissions par habitant totales de CO et NO<sub>x</sub>. Les émissions par habitant générées par les pays du Golfe sont liées au produit national brut (PNB). A titre d'exemple, le Qatar émet 18 % des émissions totales par habitant de CO du Moyen-Orient et a un PNB de 52000 \$ par an et par habitant alors que pour l'Égypte la contribution des émissions par habitant de CO est de l'ordre de 1 % et le PNB de 1200 \$. Une corrélation de 0.96 entre les émissions par habitant et le PNB a été obtenue pour CO et une corrélation de 0.92 pour les NO<sub>x</sub>.

À l'échelle globale, le Moyen-Orient selon les facteurs d'émissions utilisées par Borcken (Borcken et al., 2007) est le troisième émetteur des émissions de CO et NO<sub>x</sub> après l'Amérique du Nord et l'Europe de l'Ouest qui ont une contribution de 11 % et 12 %, respectivement. Les émissions annuelles de CO par habitant sont de 25 kg au Moyen-Orient et de 19 kg en Europe, bien que le nombre de véhicules pour 1000 habitants soit de 441 en Europe et seulement de 67 au Moyen-Orient. Ceci est dû au fait qu'au Moyen-Orient le parc de véhicules est relativement ancien (plus de 70 % des véhicules ont plus de 15 ans à l'exception des pays du Golfe) et une majorité des véhicules fonctionnent à l'essence (ESCWA, 2010) ; les émissions de CO par véhicule sont donc beaucoup plus importantes au Moyen-Orient qu'en Europe. Par conséquent, des stratégies de réduction des émissions au Moyen-Orient et en particulier au Liban et à Beyrouth sont souhaitables. Le développement de cadastres d'émissions dans cette région est donc indispensable si l'on veut quantifier les principaux émetteurs et élaborer des politiques publiques environnementales efficaces. Ce cadastre d'émissions développé pour le Liban et pour la ville de Beyrouth offre une première approche. Des améliorations seront nécessaires dans le futur pour réduire les incertitudes. En particulier, l'obtention de facteurs d'émissions spécifiques pour le Liban par l'intermédiaire de campagnes de mesure au niveau des sources constitue une étape indispensable pour l'obtention d'un cadastre d'émissions plus fiable.

\* Les émissions par évaporation de COVNM provenant des stations services ont été révisées par rapport aux valeurs présentées par Waked et al., (2012). Elles sont maintenant calculées en se basant sur la consommation annuelle d'essence et non sur la distance annuelle parcourue par chaque véhicule. Ces valeurs révisées sont utilisées pour les simulations de la qualité de l'air présenté dans le chapitre 4.

**Bibliographie**

1. Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO<sub>2</sub> concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2, 57-67.
2. Borcken, J., Steller, H., Meretei, T., and Vanhove, F., 2007. Global and country inventory of road passenger and freight transportation, their fuel consumption and their emissions of air pollutants in the year 2000. For Presentation and Publication 86th Annual Meeting Transportation Research Board, January 2007.
3. EMEP/EEA, 2009. Air pollutant emission inventory guidebook. [www.eea.europa.eu](http://www.eea.europa.eu).
4. ESCWA, 2010. Transport for sustainable development for the Arab region: Measures, progress achieved, Challenge and policy framework report. <http://www.escwa.un.org/information/publications/edit/.../SDPD-09-w1.pdf>.
5. Massoud, R., Shihadeh, A., Roumié, M., Youness, M., Gerard, J., Saliba, N., Zaarour, R., Abboud, M., Farah, W., Saliba, N. A., 2011. Intraurban variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research*, 101, 893 – 901.
6. MoE-UNDP, 2011. Second national communication to the UNFCCC, Ministry of Environment- United Nations Development Programme, Beirut, 2011.
7. Nabi Bidhendi, G.R., Halek, F., 2007 . Aerosol Size Segregated of Tehran's Atmosphere in Iran. *International Journal of Environmental Research*, 1, 58-65.
8. Tolba, M.K., Saab, N.W., 2008. Arab Environment Future challenges. Report of the Arab Forum for Environment and Development, 285 pp.

Ce chapitre est constitué de :

Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment*, 50, 88-96.

## **An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon.**

### **1. Introduction**

Development over the past decade has led to an increase in air pollution problems in the Middle East region as a result of increased emissions of air pollutants from the transport, industrial and residential sectors (ESCWA, 2009). In Lebanon, a relatively small developing country in the Middle East, air pollutant concentrations currently exceed compared to air quality standards and guidelines (MoE, 2005b). For instance, long-term monitoring with nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) passive samplers in Beirut showed an average concentration of 66  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  from December 2004 to June 2006 (Afif et al., 2009), exceeding the World Health Organization (WHO) recommended annual value of 40  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (WHO, 2006). Concentrations of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) during the same period of time showed concentrations of around 9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Afif et al., 2008), which suggests that daily values may have exceeded the WHO guideline value of 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Monthly values of 1-hour average carbon monoxide (CO) concentrations ranged from 1200  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  to 2700  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  from September 2004 till February 2005 (Saliba et al., 2006); the Lebanese Ambient Air Quality Standards hour average value is 10000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (SoE, 2001). Saliba et al., (2006) observed annual concentrations of particulate matter with aerodynamic diameter less than 10 microns (PM<sub>10</sub>) and less than 2.5 microns (PM<sub>2.5</sub>) of 84 and 31  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively, compared to WHO guidelines of 20 and 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. 1-hour peak average ozone (O<sub>3</sub>) concentrations of 400  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  were measured by Chaaban et al. (2001) in Beirut; the 1-hour average Lebanon Ambient Air Quality Standards (Decision 52/1, 1996) is 150  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (SoE, 2001). In Tripoli (North of Lebanon), monthly average aerosol concentrations varied between 29 and 49  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for PM<sub>2.5</sub> and 76 and 89  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for PM<sub>10</sub> (Al-Fayhaa, 2009).

As a result, Lebanon is facing today significant urban air pollution problems and the cost of environmental degradation caused by urban air pollution was estimated to exceed 0.8% of the annual gross domestic product (GDP) in terms of deterioration of health and quality of life in some urban areas (Sarraf et al., 2004). To address this issue, the potential major sources of air pollution

were identified: large urban agglomerations such as Beirut and its suburbs, the city of Tripoli (both cities are located on the coast), power plants (especially those in Zouk Mikael and Jieh) and large industrial plants located in Chekka (cement industry) and Selaata (fertilizer industry). According to the second national communication to the report by United Nations framework convention on climate change (UNFCCC, 2011), which includes emissions of some pollutants such as nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), non-methane volatile organic compounds (NMVOC) and SO<sub>2</sub>, data from the base year of 2000 show that transport contributes more than half of NO<sub>x</sub> emissions (59%) and the majority of total CO and NMVOC emissions (94 and 66 %). Power plants and industrial plants were estimated to be responsible for the emissions of more than 90 % of SO<sub>2</sub> (UNFCCC, 2011). For biogenic sources, global terrestrial isoprene emissions calculated by Guenther et al (2006) using the model of emissions of gases and aerosols from nature (MEGAN) were estimated to be between 2 and 4 mg/m<sup>2</sup>/h for Lebanon. For forest fires, monthly emissions of CO for Lebanon using a global wild land fire emission model (GWEM) were estimated to be less than 0.0005 g/m<sup>2</sup> (Hoelzemann et al., 2004). Another study on emissions of greenhouse gases from the transport sector in Lebanon was published by El-Fadel and Bou-Zeid (1999). Emissions calculated for a base year of 1997 for CO, NO<sub>x</sub>, and NMVOC were 344, 28, and 34 Gg/year respectively. However, none of these studies on emissions in Lebanon reflects current emission levels and both fail to provide spatial distribution and temporal resolution of these emissions. To date, the development of detailed emission inventories have been limited because the needed data are scarce and, typically, difficult to obtain.

Nevertheless, the development of an up-to-date air pollutant emission inventory (EI) with spatial and temporal resolutions is essential to develop efficient emission control strategies to decrease air pollution levels. Such strategies must be based on robust results obtained from air quality models that relate emission sources to air pollutant concentrations. Therefore, data on air pollutant emissions need to be collected and organized into an emission inventory suitable for air quality studies. Spatial distribution of emissions is needed to relate source areas to potentially sensitive receptor areas and to differentiate between local and regional components of air pollution (e.g., Lenschow et al., 2001). Temporal resolution is essential to correctly represent the influence of meteorology and chemistry on air pollution (e.g., Pun et al., 2003).

This work focuses on the development of the first spatially-distributed and temporally-resolved emission inventory for Lebanon. It also includes finer spatial resolution for Beirut and its suburbs for a base year of 2010. The anthropogenic emission sources include the transport, energy production, industrial, waste generation, biomass burning, and agriculture sectors, while the biogenic emission sources include emissions from forests and grasslands (see Table S.1 for a list of

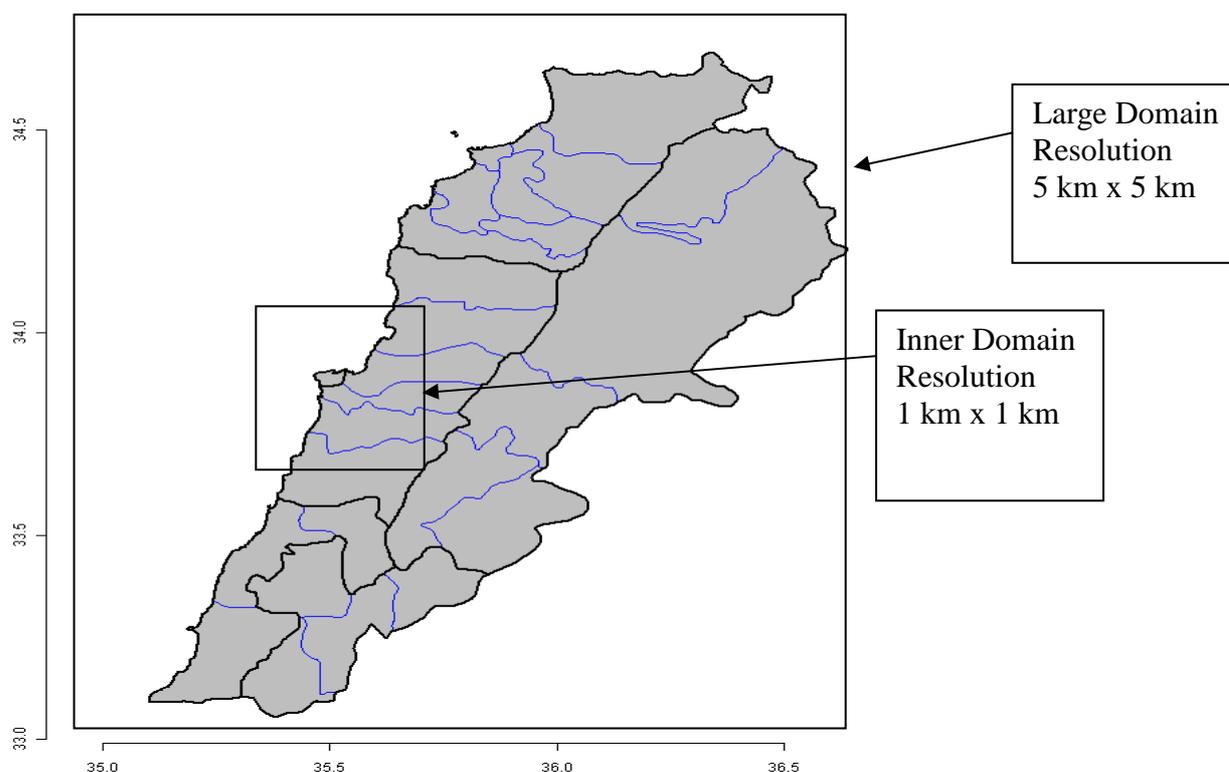
source categories considered in this work). The pollutants or pollutant categories include CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, ammonia (NH<sub>3</sub>), PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub>.

First, the methodology used to estimate the emissions and the data sources used for the emission factors and the activity data are presented. Then, the results of the temporally-resolved and spatially-distributed emission inventory along with the comparison of the resulting ratios between the EI and measurements are discussed. Finally, an uncertainty assessment and a summary of this work along with future prospects are provided.

## 2 Methodology

### 2.1 The study domain

The study domain is divided into a large domain covering Lebanon with its 26 sub-regions (Figure 1) and an inner domain that encompasses Beirut and its suburbs. The large domain is divided into 980 grid cells with 5 km x 5 km spatial resolution and is set between the latitudes of 34°41'24" N and 33°04'48" N and between the longitudes of 36°37'48" E and 35°05'24" E. The inner domain is divided into 1200 grid cells with 1 km x 1 km spatial resolution and is set between the latitudes of 34°02'06" N and 33°40'30" N and between the longitudes of 35°42'18" E and 35°26'06" E.



**Figure 1.** The country of Lebanon with its 26 sub-regions.

## 2.2 Data collection and methodology

A bottom-up approach was used where possible, in particular, for the on-road transport sector as well as for the power and industrial plants using activity data for individual sources (number of vehicles, annual production in GJ for a power plant, ...), because these sectors are believed to be major contributors to air pollution in Lebanon. For other sources, a top-down approach was adopted using regional activity data. Regional emissions for each pollutant were allocated to fine grid cells using the appropriate spatial surrogate for each source category for the top-down approach. For the bottom-up approach, individual sources were summed and allocated to the corresponding grid cells. The methodologies used for the calculation of the emissions as well as the activity data sources and the emission factors (EF) (Table 1) are discussed below.

**Table 1.** Emission factors and activities used in this work.

$$(E_{\text{Emissions}} = AR_{\text{Activity rate}} * EF_{\text{Emissions factors}}) \quad E : (\text{g/yr}) ; AR (\text{TJ, Mg, ha} \dots)$$

Source category	Emission factors (EF) and type of activity rate (AR)
Power plants	Tier 1 EF in g/TJ for fossil fuel power plants (EMEP, 2009) AR = energy production in TJ
Industry	Tier 2 EF in g/Mg of production (EMEP, 2009) AR = production in Mg
Other combustion sources	Tier 1 EF in g/TJ based on fuel consumption or in g/kg of burned area for forest fires (EMEP, 2009)
Transport sector	Tier 3 EF in g/km based on fuel consumption which depends on vehicle speed as well as on vehicle age and category. (EMEP, 2009) AR = travelled distance in km as well as the number of vehicles in each segment
Waste	Tier 1 EF in g/m <sup>3</sup> of landfill gas for waste disposal on land and in g/kg of waste incinerated (EMEP, 2009). AR = kg of waste or m <sup>3</sup> of landfill gas
Agriculture	Tier 1 EF in g/kg of fertilizers applied for crop production and in kg/animal (cow, sheep and goats) for animal manure management (EMEP, 2009) AR = kg of fertilizers per ha or number of cows, sheep and goats
Fugitive emissions	Tier 1 EF in kg/Mg of gasoline evaporated (EMEP, 2009) AR = Mg of gasoline for each fuel storage tank
Biogenic emissions	Tier 1 EF which depends on the flow in g/ha of forest areas (EMEP, 2009) AR = forest surface area in ha

### **2.2.1 Large combustion sources**

Large combustion sources, which include energy production from power plants as well as combustion related to the manufacturing processes, are grouped in this category. The detailed activity data of power plants and industrial plants were collected from local and international sources (CAS, 2005, 2009; USGS, 2009; MoE, 2005a). Monthly activity production in kWh, fuel type and sulphur content were obtained for each power plant. For industrial plants, annual production in Mg as well as the type of process used were obtained (El-Fadel et al., 2009). The tier 2 methodology of the EMEP guide book (EMEP/EEA, 2009) was used where possible. In this methodology, the emission factors provided take into consideration the type of process for each power or industrial plant. The tier 1 methodology was used for the plants where the type of process was not available. The major differences among these two methodologies (tier 1 and tier 2) are the EF provided. As an example, for power plants using the tier 2 methodology, EF are different for a given type of fuel among wet bottom boiler, dry bottom boiler and gas turbines while in the tier 1 methodology, EF are the same for a given type of fuel for a wet bottom boiler, a dry bottom boiler and a gas turbines.

### **2.2.2 Other stationary sources**

Other stationary sources considered in this inventory include heating and hot/warm water processes for the facilities in the commercial/institutional and residential sector, fuel consumption for agricultural machinery, energy production using self-generation for residential (a significant source in Lebanon because electricity is not provided 24 h / 7 d by the national electric company, Électricité du Liban (EDL)), industrial and construction sectors as well as waste incineration and biogenic emissions. Emission factors were collected using the EMEP guide book (EMEP/EEA, 2009). The fuel quantities imported into Lebanon were collected (CAS, 2009; IEA, 2008). The ratio and the type of fuel used for each sector as well as the quantities of municipal and clinical waste incinerated were obtained from different sources (UNFCCC, 1999, 2011; MoE, 2005a; CAS, 2006). For biogenic emissions, grassland and forest surface areas as well as the type of vegetation and trees were collected from CDR (2005).

### **2.2.3 Mobile sources**

On-road mobile source emissions were calculated for Beirut (about 0.4 million inhabitants) on the basis of vehicle fleet composition, vehicle age, hourly vehicle fluxes as well as vehicle speed and vehicle-travelled distance. Traffic emissions in other sub-regions were estimated proportionally

to their origin and destination trips (CDR, 2005). The results obtained were in agreement with the population of each sub-region. Line source emissions (highways and main roads) were estimated for each road segment taking into account hourly traffic volume, vehicle fleet composition as well as vehicle speed. In this methodology, hot and cold-start emissions were calculated using the EMEP tier 3 methodology (EMEP/EEA, 2009). The EMEP tier 2 methodology was used for gasoline evaporation and road tire, brake and surface wear emissions. In order to obtain the needed activity data, a survey was conducted over approximately 3000 vehicles in several locations in the city along with a manual traffic count at three sites on weekdays and weekends over a period of 8 months from November 2009 till August 2010. Moreover, hourly traffic volumes and vehicle composition for Beirut and Lebanon were collected from reports (CDR, 2005; Chélala, 2008), and from Team International (2010) for an automatic traffic count in Beirut and its suburbs for the year 2007. Thus, we were able to estimate the vehicle speeds, fleet composition and traffic volumes from these data. Emission factors for hot, cold, gasoline evaporation (running losses, hot soak, diurnal and fuelling of vehicles) and road tire, brake and surface wear were obtained from the EMEP guide book (EMEP/EEA, 2009).

#### **2.2.4 Other mobile sources**

Other mobile sources, which include air and maritime transport, were calculated using the methodologies stated in the EMEP guide book (EMEP, 2009). For maritime transport, the Tier 3 methodology was used. For air transport, the Tier 2 methodology was used; it calculates the emissions based on landing/taking-off cycles (LTO) for aircraft. There was no need to calculate emissions for aircraft cruising (Tier 3 methodology) because it occurs above the atmospheric boundary layer.

#### **2.2.5 Method for spatial allocation**

Spatial allocation of sources to a two-dimensional grid can be performed using either a bottom-up or a top-down approach. In the former approach, information on the source location allows one to attribute that source to a specific grid cell. In the latter approach, spatial surrogates must be used to distribute the emissions of the source category appropriately to the relevant grid cells (a spatial surrogate is a spatially-resolved data set by point, line segments, grid cells or other polygons of a surrogate variable representative of the source activity such as population for residential heating). The methodology chosen for spatial allocation of emissions depends on the desired resolution size and the source characteristics. Prior to spatial allocation, emissions for each source category were allocated for each one of the 26 sub-regions using either a bottom-up or a top-down approach based on activity data from field surveys and from national statistics (CAS, 2009; CDR, 2005). A bottom-

up approach was adopted for the road transport sector for the city of Beirut, for line sources emissions (highways and major roadways), maritime transport, air transport, power plants, large industrial plants and municipal waste incineration for the large domain. For other sources, a top-down approach was adopted using land-cover data and population density maps. Emissions per sub-region were allocated to 5 km x 5 km and 1 km x 1 km grid cells. Major surrogates for spatial allocation are listed in Table 2.

**Table 2.** Spatial surrogates used for each source category.

Category	Sub-category	Spatial surrogate per sub-region	Spatial surrogate for the 5km x 5km grid cells	Spatial surrogate for the 1km x 1km grid cells
Transport sector	Urban traffic emissions	Origin/destination trips except for the city of Beirut where the emissions were provided for each segment road	Population densities except for the city of Beirut where the emissions were provided for each segment road	Population densities except for the city of Beirut where the emissions were provided for each segment road
	Line sources (highways, national roads)	Emissions based on observed daily traffic	Road network	Segments roads.
	Maritime transport	in several locations in Lebanon.	Harbor areas	Harbor areas based on land use map.
	Air transport	Annual incoming and outgoing ships in each harbor Annual airplane landing and taking-off	Airport	Airport based on land use maps.
Power plants, industrial plants as well as waste generation.	Power and large industrial plants as well as municipal waste incineration and waste composting	Emissions originated from each plant based on annual production in kWh/yr or in tonnes/yr	Geolocation of power and large industrial plants	Geolocation of power and large industrial plants
Agriculture	Crop production and animal manure management.	Emissions were allocated to the surface of cultivated area in ha for each sub-region and to the number of heads in each sub region.	Cultivated areas	Cultivated areas

Other combustion sources	Residential, commercial/institutional, small industrial plants, agricultural machinery and forest fires	Emissions based on fuel consumption or annual production was allocated to the number of units and establishments for each sub-region.  Emissions based on the burned surface area provided by region were allocated to each sub-region based on the forest surface area in each sub-region.	Population densities except for Beirut were the building densities for each district were provided  Geolocation of forests	Population densities except for Beirut were the building densities for each district were provided  Geolocation of forests
Fugitive emissions and waste	Fuel storage tanks and waste disposal on land.	The gasoline imported to Lebanon was allocated to each fuel tank based on their volume capacity. The quantity of waste transported to each landfill site.	Geolocation of fuel storage tanks. Geolocation of landfill sites	Geolocation of fuel storage tanks. Geolocation of landfill sites
Biogenic emissions	Emissions from forests and grasslands	Emissions were allocated based on forest and grassland surface of each sub-region.	Geolocation of forests	Geolocation of forests

### 2.2.6 Estimation of temporal variation

The methodology chosen for the estimation of temporal variation (See Supplementary Material Table S.2) depends on the source characteristics as well as on the activity data available. In fact, for on-road mobile sources, diurnal, daily and monthly variations for urban traffic and highways were obtained from the manual traffic count conducted from November 2009 to August 2010 and automatic traffic counts (Team, 2010; CDR, 2005). These data, which were available for Beirut and its suburbs, were used also for the rest of the country because of the lack of activity data for Lebanon in general. For power plants and large industrial plants, monthly variation profiles were estimated based on monthly production. For daily and diurnal variations, the values were 24 h / 7 d

except for the sulphuric acid and fertilizers industry where daily and diurnal variation corresponds to 24 h / 6 d (El-Fadel et al., 2009).

### **3. Results and discussions**

#### **3.1 Annual emissions**

The total estimated anthropogenic and biogenic emissions by source category of CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, NH<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub> from Lebanon for the year 2010 are 563, 75, 62, 115, 4, 12, and 9 Gg, respectively.

The contributions of major source categories presented in Figure 2 show that on-road mobile sources are the major contributors of CO, NO<sub>x</sub>, and NMVOC emissions and are responsible for 93 %, 52 %, and 67 % of total emissions, respectively, while their contribution to the SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub> emission are 11 %, 11 %, and 11 % respectively. The power plants and industrial plants are the highest emission sources of SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub> and account for 73 %, 62 %, and 59 % of the total emissions of those pollutants while their contributions to CO, NO<sub>x</sub>, and NMVOC emissions are 3 %, 23 %, and 2 %, respectively. For NMVOC emissions, biogenic sources are important contributors accounting for 22 %. Residential sources account for 12 %, 15 %, and 20 % for NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub>, respectively. Forest fires are not major contributors of PM emissions; their contribution to total PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> emissions are 4 and 6 %, respectively. For other pollutants, the contribution of forest fires is less than 1 %. For NH<sub>3</sub> emissions, animal husbandry and manure management is the major contributor accounting for 68 %, followed by crop production and agriculture soil, which account for 30 % of NH<sub>3</sub> emissions.

The contributions of different pollutants from the small and large industrial plants subsector, when power plants are excluded, shows that cement production is the major contributor to CO, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub> and is responsible for 98 %, 99 %, 99 %, and 99 % of total emissions, respectively, of that subsector (around 5 million tons of cement are produced each year compared to 14,000 tons of lime and 70,000 tons of phosphate fertilisers (USGS, 2009)). For NMVOC emissions, the food and paint industries are the major contributors accounting for 44 % and 43 %, respectively. The sulphuric acid and fertilizer industry is the major contributor to SO<sub>2</sub> emissions accounting for 70 %.

The contribution of on-road mobile sources to total CO, NO<sub>x</sub>, and NMVOC emissions is related to the fact that in Lebanon personal vehicles are the prevailing mode of transport. In fact, the car to person ratio is 1/3 (MoE, 2002), i.e., comparable to that of European countries (Chaaban et al.,

2001). For cement plants, the large contribution to total CO, NO<sub>x</sub> and PM emissions is related to the fact that the annual production of cement in Lebanon is the highest when compared to other manufacturing industries (lime, fertilizers, glass...) (CAS, 2009; USGS, 2009) and because cement plants have long been recognized as a major source of PM and NO<sub>x</sub> at the local scale. For SO<sub>2</sub>, the contribution of the sulphuric acid and fertilizer industry is related to the fact that this industry produces sulphuric acid. That of power plants is related to the fact that the fuel used for the production of 42 % of the energy is heavy fuel oil (CAS, 2009), which has a sulphur content of 25000 to 30000 ppm by weight (MoE, 2005b). The contribution of the residential sector to emissions of NO<sub>x</sub> and PM is due to the fact that in Lebanon electricity is not provided by EDL 24 h / 7 d. Consequently, electricity is produced intermittently at the local scale with small generators to fulfil electricity needs. Furthermore, several types of fuel are used for heating and for hot/warm water. The major types of fuel used for private generators and for heating are diesel oil, liquefied petroleum gas (LPG), and wood (MoE, 2005b; UNFCCC, 2011), the contribution of this sector to NO<sub>x</sub> and PM emissions is significant. For agriculture, the large contribution of animal husbandry and manure management to total NH<sub>3</sub> emissions is related to the fact that in Lebanon the majority of cows are milk cows (CAS, 2009). According to the guide book (EMEP, 2009) the EF of a milk cow is 3 times greater than the EF of a meat cow and 20 times greater than the EF of sheep and goats. The contribution of biogenic sources to total NMVOC emissions (22 %) is related to the fact that forests and other wooded lands cover around 23 % of the country total surface (UNFCCC, 2011).

Our estimates were compared to the existing estimates of the UNFCCC report for the year 2000 (UNFCCC, 2011). Compared to the UNFCCC values, our estimates are 16 % and 24 % greater and 40 % and 11 % lower for CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, and NMVOC, respectively. The differences between the two inventories are caused by the choice of the base year and, consequently, the increased activity data (vehicle, population ...), by the estimation methods as well as the choice of emission factors and large uncertainties in some data sources.

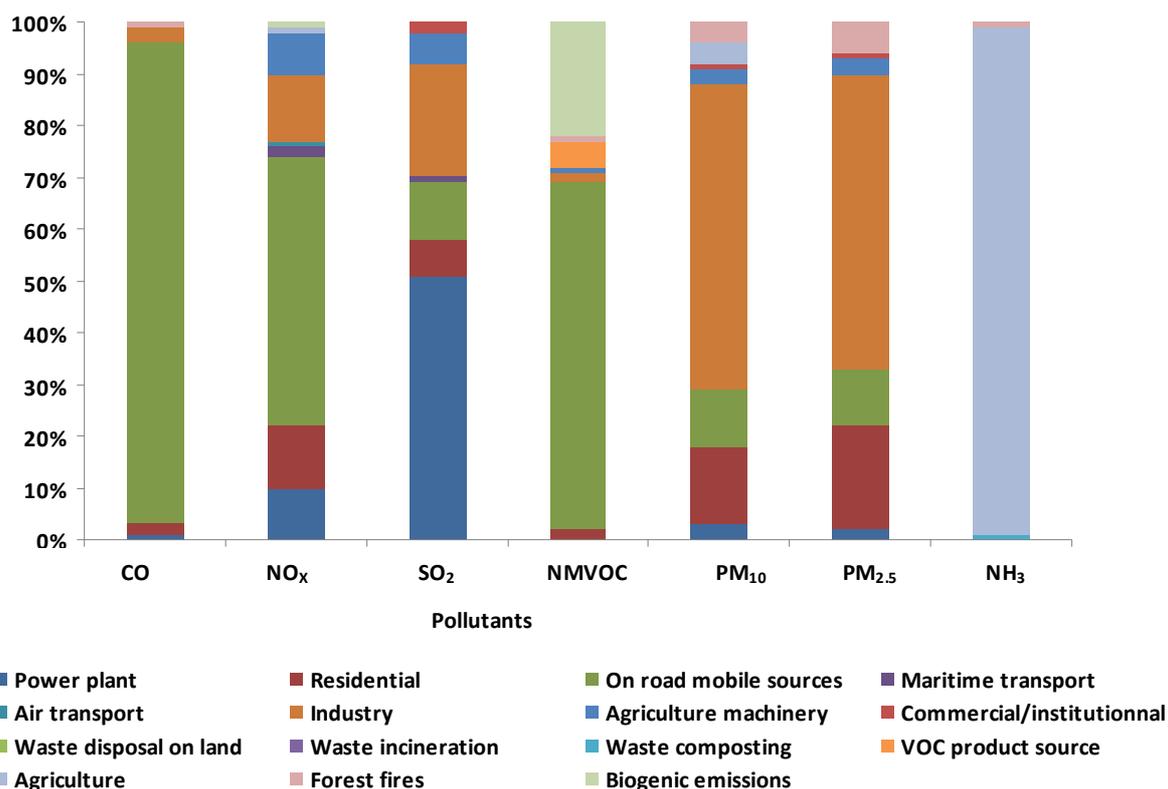
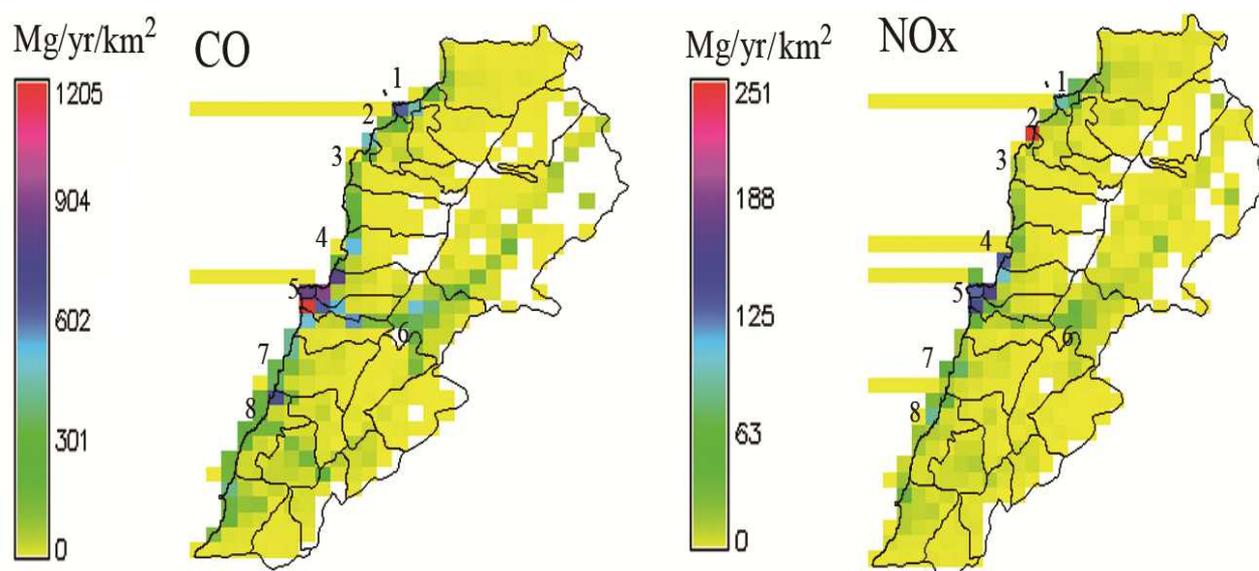


Figure 2. Emission contribution by source category for 2010.

### 3.2 Spatial distribution

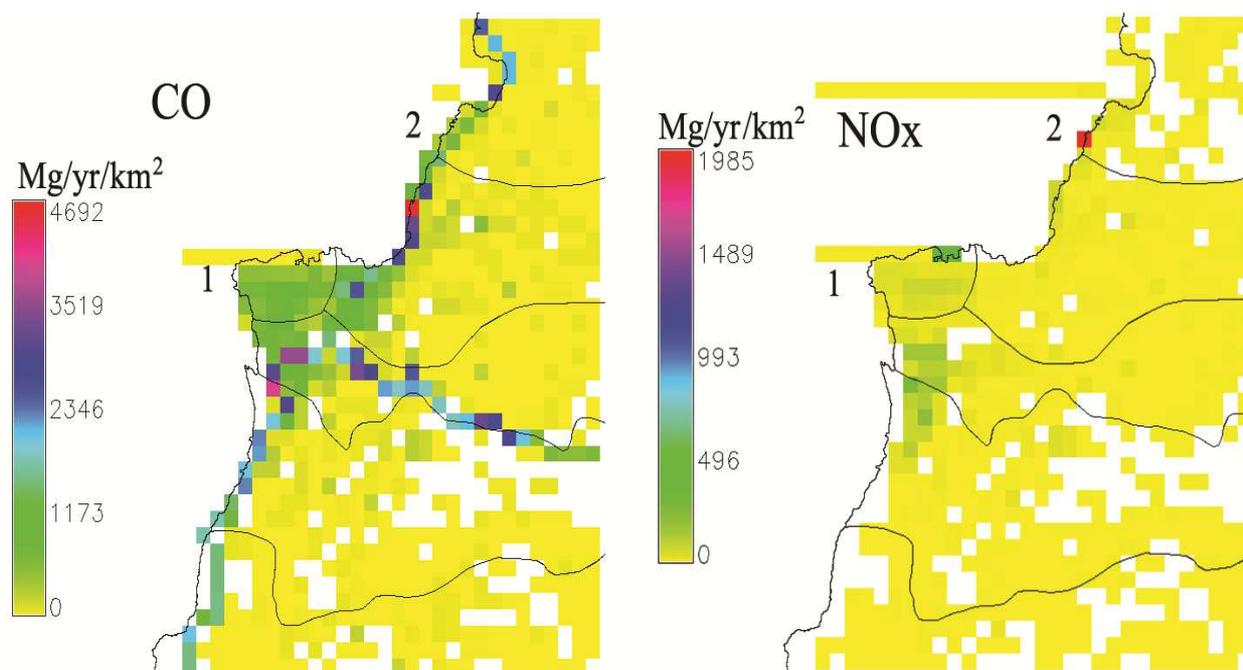
The annual anthropogenic and biogenic emissions were spatially allocated to 5 km x 5 km grid cells for Lebanon (Figures 3 and S.1 in Supplementary Material) and to 1 km x 1 km grid cells for Beirut with its suburbs (Figures 4 and S.2 in Supplementary Material). To facilitate the description of the spatial distribution of air pollutant emissions in Lebanon, major locations are noted by numbers in Figures 3, 4, S.1, and S.2 and in parentheses in the discussion below. Horizontal lines of emissions from the coastline toward the western direction correspond to emissions from maritime transport. As shown in Figure 3, CO emissions are mainly distributed over the grid cells of Beirut and its suburbs (5) and over the grid cells of the city of Tripoli (1) and the city of Saida (8) because these locations encounter the majority of road transport in terms of vehicle-km travelled. CO emissions are also distributed over the grid cells of line sources (highways and major roadways) near the coast and between Beirut (5) and the Bekaa region (6), because these areas encounter the majority of the inter-urban trips. A large amount of NO<sub>x</sub> emissions is distributed over Beirut (5) because of road transport and industrial activity and in the north of the country, in the region of Chekka (2), where the majority of the cement plants are located. For SO<sub>2</sub> emissions, major contributing areas include the regions of Zouk Mikael (4) and Jieh (7), where the power plants are located. These power plants produce more than 94 % of the electricity in Lebanon using heavy fuel

oil (CAS, 2009). The Selaata (3) region where the sulphuric acid and phosphate fertilizers industry is based contributes also significantly to the  $\text{SO}_2$  emissions. PM emissions are highest in the region of Chekka (2) (location of the cement plants). NMVOC emissions follow CO and  $\text{NO}_x$  emission patterns due to road transport emissions; high NMVOC emissions are also calculated to originate from the region between Zouk Mikael and Beirut (4 and 5, respectively) near the coast where there are dense population and heavy traffic flow. For the inner domain, as shown in Figure 4, the major contributions for CO emissions are from the city of Beirut (1), from the highways and roadways near the coast and from the area between Beirut and the Bekaa region, where there are dense population, heavy traffic flow and numerous point sources. The power plant of Zouk Mikael (2) contributes mainly to  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  and PM emissions. The area near the coast line where heavy traffic flow, dense populations and a lot of small industries are located contributes significantly to NMVOC emissions.



**Figure 3.** Spatial distribution of CO and  $\text{NO}_x$ , in Lebanon for 2010 (White areas correspond to zero emissions).

Note: 1- Tripoli, 2- Chekka, 3- Seelata, 4- Zouk Mikael, 5- Beirut, 6- Bekaa region, 7-Jieh,8-Saida.



**Figure 4.** Spatial distribution of CO and NO<sub>x</sub> emissions in the inner domain for 2010 (White areas correspond to zero emissions).

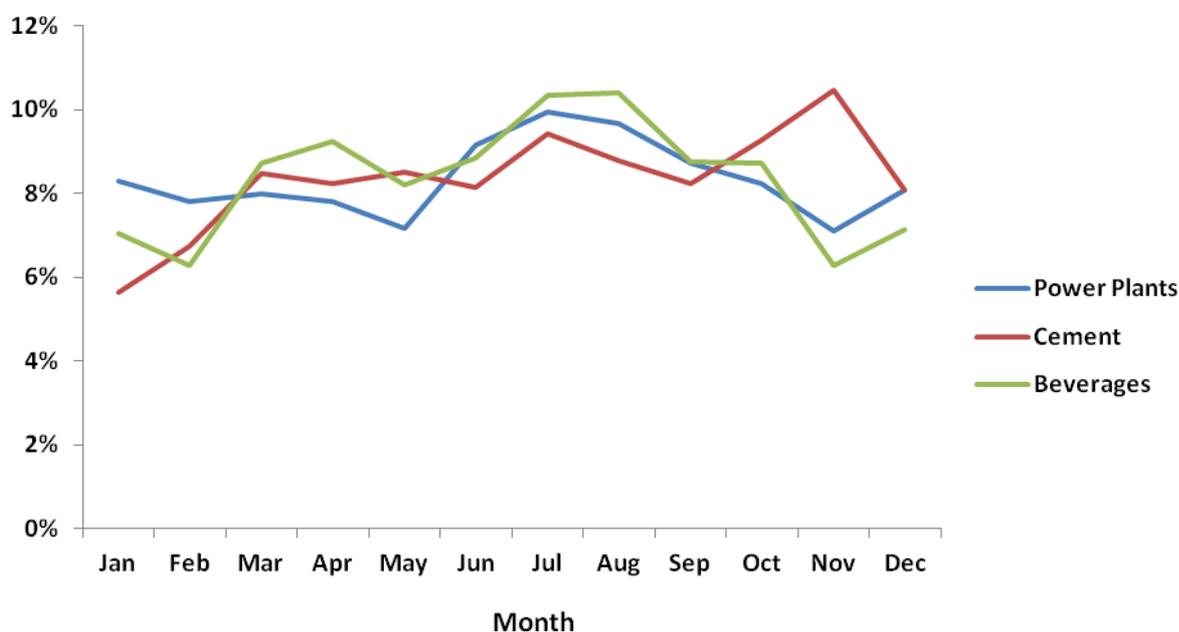
Note : 1- Beirut , 2- Zouk Mikael

### 3.3 Temporal variation

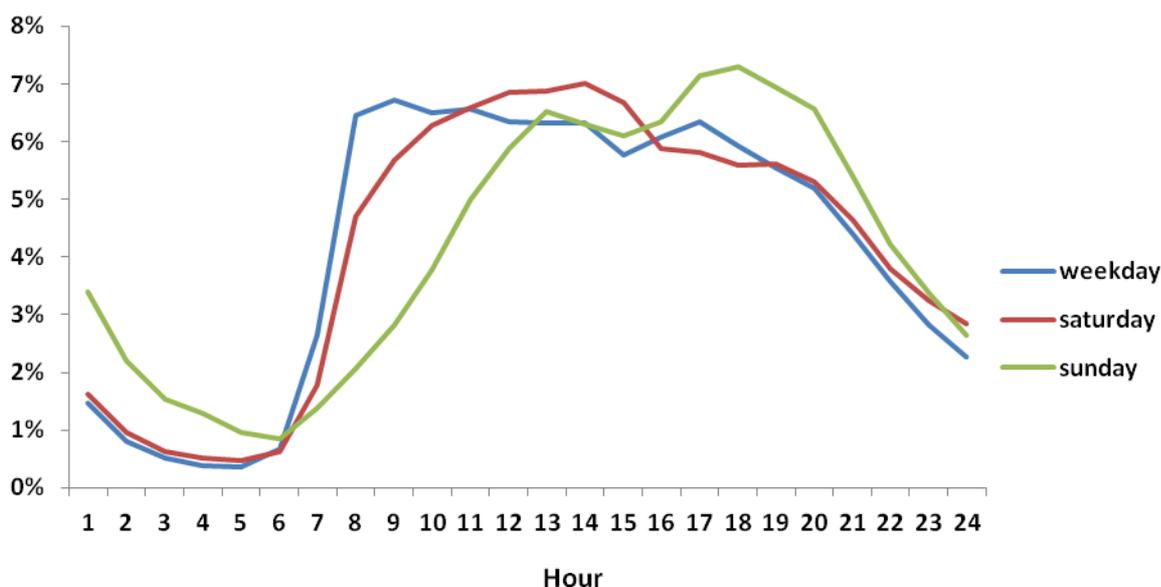
Monthly temporal emission profiles for power plants, cement plants and beverage manufacturing plants (Figure 5) were assumed to be proportional to electricity production for power plants and to the process output for cement and beverage plants. The energy consumption increases during December-January and July-August. The reason for the increase is that a supplement of energy is needed in December-January (winter season) for heating, while in July-August (summer season), a supplement of energy is needed for air conditioning. For the production of beverages, an increase is observed in the months of July and August and a decrease is observed in the months of November-February. The increase is related to the fact that, in summer, water and cold beverages such as juice and beer are consumed in larger quantities as refreshments compared to the winter season (November-February) when the consumption of beverages decreases significantly. For the cement industry, the increase of production from July to November is related to the fact that cement production is associated with construction activities, which increase during July-November because the weather is more conducive to construction activities during this period.

For on-road mobile sources, the monthly temporal variation for urban areas (Beirut and its suburbs) shows an increase in the number of vehicles in the months of December and January and a decrease in the months of August and September. The increase is observed for weekdays in urban

areas (Beirut and its suburbs) as well as on highways (Beirut and its suburbs) where the traffic flow increases from Monday till Wednesday and then decreases from Wednesday till Friday. A significant decrease is observed on Saturdays and Sundays, which is related to the fact that the majority of businesses and schools are closed. The diurnal variations in the urban areas (Figure 6) of both weekdays and weekends show a morning peak (7 am - 10 am) and an evening peak (4 pm - 6 pm) for weekdays. On Saturdays, one peak is observed from 11 am to 2 pm. On Sundays, the morning peak is from noon to 1 pm and the evening peak is from 5 to 7 pm. On weekdays, the morning and the evening peaks correspond to the start and end times of the work-day. On Saturdays, one peak is observed because the end time of work on Saturdays is between noon and 1 pm while, on Sundays, the morning peak time at 1 pm is associated with the lunch period and the evening peak time (5 to 7 pm) is related to return trips at the end of the weekend.



**Figure 5.** Monthly variation profile for power plants, cement and beverages manufacturing plants (% of the annual value).



**Figure 6.** Hourly variation profile for on-road mobile sources in urban areas (% of the daily value).

### 3.4 Comparison of pollutant ratios

The ratios of selected major pollutants (gases and particles) in emissions and ambient atmospheric concentrations were compared in order to assess the accuracy of the emission inventory. Such comparisons are not true evaluations of an emission inventory because atmospheric dispersion, transformation and deposition processes modify those ratios between the source and the point of measurement. Nevertheless, such comparisons may point to some possible biases in the emission inventory if the differences between the emission and ambient concentration ratios cannot be justified.

The concentration ratios were obtained from measurements conducted in several locations in Beirut and its suburbs (unpublished data; Saliba et al., 2007). The emission ratios were obtained from the emission inventory described above; they are presented as mean values for the large domain (Lebanon), the inner domain and Beirut. In addition, the emission ratios obtained from the UNFCCC (2011) inventory and from an inventory conducted in the Lombardy region (Dommen et al., 2003) are also presented for completeness and comparison. These results are listed in Table 3.

The differences obtained between the measurements and the estimated emissions appear to be reasonable. The CO/NO<sub>x</sub> ratio in the inventory is 7 for Beirut and 8 for the inner domain and the large domain. The difference obtained between the city of Beirut, the inner domain and the large domain could be related to the fact that the car fleet in the rest of Lebanon is older than the car fleet in the city of Beirut and because experiments have shown a decrease of the CO/NO<sub>x</sub> ratio with a

renewal of the car fleet. The average value obtained from measurements (14) is higher compared to the value (7) obtained for Beirut. This situation was observed in the Lombardy region, where the average value obtained from measurements (18) is higher than the value obtained from the urban EI (7) (Dommen et al., 2003). For the Lombardy region, the higher values of measured CO/NO<sub>x</sub> ratio were related to dense traffic flows and traffic jams because measurements were made near traffic, thereby reflecting on-road transport emissions rather than the urban mix (Dommen et al., 2003). For the city of Beirut, the lower value obtained in the EI could also be due in part to the fact that the EF calculated in the inventory are provided by the guide book of EEA/EMEP 2009 and that these European EF may not properly reflect emissions in Lebanon. These EF were used because there are no specific emission factors for Lebanon. Another reason may be that the measurements were conducted from June 2004 till February 2005, whereas the emission inventory is calculated for a base year of 2010. According to the survey conducted in 2010 in Beirut, about 17 % of the vehicles are relatively new (< 5 yr). According to experimental data (Dommen et al., 2003; EMEP/EEA, 2009) the CO/NO<sub>x</sub> ratio is suspected to decrease with a renewal of the car fleet, which is consistent with a lower ratio in the EI than in the ambient measurements.

The PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> ratio obtained for the emission inventory is 1.22, 1.24 and 1.3 for Beirut, the inner domain and the large domain, while the value obtained from measurements is around 2.5. The difference between the EI and the measurements is due to the fact that the emissions from sea-salt and desert dust were not included in this inventory; they would lead to a higher value of the PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> emission ratio. In fact, chloride levels, which may constitute an important part of PM<sub>10</sub>, are correlated with marine air masses (Saliba et al., 2007). Furthermore, in the eastern Mediterranean area, dust storms originating from the Saharan desert occur in autumn, winter and spring and lead to an increase in coarse particles. In fact, the value of PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> was higher than 2 in some cases due to the abundance of coarse particles originating from dust storms in the region (Saliba and Massoud, 2011). Such emissions are treated on-line in air quality model simulations because they are strong functions of meteorological conditions and, consequently, they are not typically included in emission inventories.

Nevertheless, the comparison of the emission and ambient concentration ratios is encouraging and suggests that no major bias affects this emission inventory. A more comprehensive evaluation, which is a next step of this work, will require the comparison of measurements to an air quality model using this inventory as input data.

**Table 3.** Comparison of the pollutant ratios between the emission inventory (EI) and the ambient atmosphere measurements in Lebanon (this work) and Lombardy, Italy (Dommen et al., 2003)

Pollutant ratios (Lebanon)	CO/NO <sub>x</sub>	PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub>
<b>Lebanon</b>		
Average value from measurement	14	2.5
Beirut EI	7	1.22
Inner domain EI	8	1.24
Large domain EI	8	1.3
UNFCCC EI	8	NA
<b>Lombardy region, Italy</b>		
Average value from measurement.	18	NA
Urban EI.	7	NA
Non-Urban EI.	3	NA

### 3.5 Uncertainty assessment

Uncertainty assessment of an emission inventory may be conducted using a quantitative or a qualitative approach. Quantitative approaches are based on the use of numerical sampling techniques in a probabilistic modeling environment such as Monte Carlo Sampling and Latin Hypercube Sampling (e.g., Zheng, 2002; Cullen and Frey 1999). Therefore, detailed information on the probability distribution functions of EF and activities are required to apply such approaches properly. In contrast, qualitative approaches are based on an evaluation of the accuracy and the reliability of activity data (typically by source category), estimation methods and uncertainty in emission factors without a quantification of the uncertainties. Nevertheless, one can assess whether the resulting uncertainties by source category are small, moderate or significant (e.g., Zheng et al, 2009). In this study, the uncertainty assessment for major sources presented here uses a qualitative approach due to the lack of accurate data for a quantitative or semi-quantitative approach. Furthermore, the uncertainty assessment focuses solely on the activity data because the EMEP guidebook (EMEP/EEA, 2009) provides estimates of the uncertainties for the emission factors. For power plants and large industrial plants, estimates have less uncertainty compared to other sources due to the use of a bottom-up approach based on detailed activity data such as the annual production in kWh/year or in Mg/year for each power plant or industrial plant. For other sources such as residential sources, commercial sources, and agriculture machinery, the uncertainty in the activity data is related to the uncertainty in the fraction of the fuel used for each sector and for each fuel type from the total fuel imported. The fraction of the fuel used was obtained from the UNFCCC

(UNFCCC, 1999, 2011).

The uncertainty, which includes uncertainties in national energy surveys and data returns, is estimated to be moderate. However, the overall uncertainty for these source categories also includes a spatial distribution component due to the use of a top-down approach based on population density in each region. For on-road mobile sources, the uncertainty associated with the Beirut emission inventory is moderate because the traffic counts conducted as part of this work and the use of other earlier traffic studies provided a large amount of relevant information on traffic volume, vehicle fleet composition, vehicle age, vehicle-traveled distance and vehicle speed. However, it is considered high for other sub-regions because the estimation was then calculated based on data from Beirut using sub-region specific origin-and-destination trips and assuming that the speed of vehicles is the same in Beirut as in other sub-regions. For line sources (highways and major roadways), the uncertainty is moderate because the vehicle speeds over each stretch of road were calculated using the average speed and data such as vehicle traffic volumes, fleet compositions and traveled distances were available (CDR, 2005). Overall, on-road mobile sources have less uncertainty compared to other sources because more than 75 % of the emissions from the on-road mobile source sector are associated with Beirut and the line sources. For agricultural and biogenic emissions, the uncertainty is high because a top-down approach was used and the type of crop production was not available. For biomass burning, the uncertainty is also high because the burned areas were provided for the year of 2009 per region and were allocated based on the forest surface area and not the forest burned area in each sub-region because such information was not available.

#### **4. Summary and conclusions**

An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources was developed for Lebanon. The annual emissions obtained from the inventory for the year 2010 for CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, NH<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub> were 563, 75, 62, 115, 4, 12, and 9 Gg, respectively. About 93 % of CO emissions, 67 % of NMVOC emissions and 52 % of NO<sub>x</sub> emissions are calculated to originate from on-road mobile sources. For SO<sub>2</sub> emissions, 51 % are calculated to originate from power plants and 22 % from industrial plants. For NO<sub>x</sub> emissions, 10 % are calculated to originate from power plants and 13 % from industrial plants. The industrial plants and the residential sector are the major contributors of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> emissions accounting for 59 % and 15 % of PM<sub>10</sub> emissions and 57 % and 20 % of PM<sub>2.5</sub> emissions, respectively. The spatial distribution of emissions shows that CO, NO<sub>x</sub>, and NMVOC emissions are mostly over Beirut and its suburbs, Tripoli and Saida, where there are dense populations, heavy traffic and many small industries. Large power plants and industrial plants in the regions of Zouk Mikael, Jieh, Chekka and Selaata are the major

contributors to concentrations of SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. The temporal variation of emissions shows large emissions from point sources such as power plants during December-January and July-August due to heating in winter and air conditioning in summer. For on-road mobile sources in urban areas, large emissions occur during December-January because of the festivities of Christmas and New Year's Eve, while lower emissions occur during August-September because of the vacation period when the majority of the Lebanese people leave urban areas.

Future improvements of the emission inventory should focus on (1) refinements of the activity data for the identified major sources (on-road traffic, power plants, large industrial plants) as well as the development of Lebanon-specific emission factors for on-road transport and (2) the addition of potentially missing important natural sources of coarse PM emissions (sea salt and desert dust). This latter item should be treated as part of an air quality modelling study, as it requires detailed meteorological information (i.e., hourly and gridded). For the former item, surveys and traffic counts for other sub-regions besides Beirut will reduce the uncertainty associated with a major source sector. For large point sources such as industrial plants and power plants, future improvement will require more detailed information on the type of processes used as well as the quantities of fuel consumed for each industrial plant and the boiler capacities used in each thermal power plant. For biogenic emissions, the use of hourly meteorological data in combination with emission factors from a model such as MEGAN (Guenther et al., 2006) will provide a more detailed inventory for air quality model simulations. For the spatial allocation of emissions, better spatial surrogates for the area source emissions such as the residential, commercial and the industrial sectors (small industrial plants) could be used when available. For instance, for the industrial and the commercial sectors, the number of employers per municipality, while for the residential sector, the population densities per municipality are needed. For temporal emission profiles, daily or hourly emission data are needed for major sources such as the residential, commercial and transport sectors. For example, a survey will provide us the hourly and daily use of heating in winter and air conditioning in summer for the residential and commercial sectors.

Nevertheless, this emission inventory provides the first complete gridded emission inventory for Lebanon, with a focus on Beirut and its suburbs. It can be used to conduct preliminary modelling studies of air quality in Lebanon. Comparison of air quality modelling results with ambient concentration measurements will provide useful information regarding potential uncertainties in the emission inventories of major sources.

## **5. References**

- 1- Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO<sub>2</sub> concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2 (2), 57-67.
- 2- Afif, C., Chélala, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Jambert, C., Zaarour, R., BadaroSaliba, N., Perros, P., and Rizk, T., 2008. SO<sub>2</sub> in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 1, 167-178, 10.1007/s11869-008-0022-y.
- 3- Al-Fayhaa, U. c., 2009. Tripoli Environment and Development Observatory. Urban community Al-Fayhaa, Tripoli.
- 4- CAS, 2005. Statistical monthly bulletin for 2000-2005 (www.cas.gov.lb, access: Feb.2, 2011).
- 5- CAS, 2006. Compendium statistique national sur les statistiques de l'Environnement au Liban., Beirut, 38 pp.
- 6- CAS, 2009. Statistical monthly bulletin, 2009 (www.cas.gov.lb, access: Feb.2, 2011).
- 7- CDR, 2005. Shéma directeur d'aménagement du territoire libanais, Council for development and reconstruction, Beirut.
- 8- Chaaban, F. B., Nuwayhid, I., and Djoundourian, S., 2001. A study of social and economic implications of mobile sources on air quality in Lebanon. *Transportation Research Part D - Tr. E.*, 6, 347-355.
- 9- Chélala , C., 2008. Transport routier et pollution de l'air en NO<sub>2</sub>. PhD thesis, Université Saint Joseph.
- 10- Cullen, A.C., and H.C. Frey (1999). The use of probabilistic techniques in exposure assessment: A handbook for dealing with variability and uncertainty in model and inputs. Plenum: New York, 1999.

- 11-Dommen, J., Prevot, A. S. H., Baertsch-Ritter, N., Maffei, G., Longoni, M. G., Gruebler, F. C., and Thielmann, A., 2003. High-resolution emission inventory of the Lombardy region: development and comparison with measurements. *Atmospheric Environment*, 37, 4149-4161.
- 12-El-Fadel, M., and Bou-Zeid, E., 1999. Transportation GHG emissions in developing countries. : The case of Lebanon. *Transportation Research Part D - Tr. E.*, 4, 251-264.
- 13-El-Fadel, M., Abi-Esber, L., and Ayash, T., 2009. Managing emissions from highly industrialized areas: Regulatory compliance under uncertainty. *Atmospheric Environment*, 43, 5015-5026.
- 14-EMEP/EEA, 2009. Air pollutant emission inventory guidebook ([www.eea.europa.eu](http://www.eea.europa.eu)).
- 15-ESCWA, 2009. Air quality and atmospheric pollution in the Arab region. Economic and social commission for Western Asia.
- 16-Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181-3210, 10.5194/acp-6-3181-2006.
- 17-Hoelzemann, J., Schultz, M., Brasseur, G., and Granier, C., 2004 . Global wildland fire emission model (GWEM) : Evaluating the use of global area burnt satellite data. *Journal of Geophysical Research* , 109, D14S04 , doi: 10.1029/2003JD003666, 2004.
- 18-IEA, 2008. Information on Coal consumption – Lebanon, International Energy Agency, 2008 ([www.iea.org](http://www.iea.org), access: Feb.3 , 2011).
- 19-Lenschow, P., Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuss, J.-D., and Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about PM<sub>10</sub>. *Atmospheric Environment*, 35, 523-533.
- 20-Pun, B.K., Seigneur, C., and White, W., 2003. Day-of-week behavior of atmospheric ozone in three U.S. cities. *J of Air Waste Management Association*, 53, 789-801.

- 21-MoE, 2002. Inventory Update and Training Climate Change Project-Top-Up Enabling Activity-Phase II. Ministry of Environment and United Nation Development Program.
- 22-MoE, 2005 a. National inventory on persistent organic pollutants. Dioxins and furans releases in Lebanon, Ministry of Environment., Beirut, 88 p.
- 23-MoE, 2005b. National environmental action plan, Ministry of Environment, Beirut - Lebanon.
- 24-Saliba, N. A., Moussa, S., Salame, H., and El-Fadel, M., 2006. Variation of selected air quality indicators over the city of Beirut, Lebanon: Assessment of emission sources. *Atmospheric Environment*, 40, 3263-3268.
- 25-Saliba, N. A., Kouyoumdjian, H., and Roumié, M., 2007. Effect of local and long-range transport emissions on the elemental composition of PM<sub>10-2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Beirut. *Atmospheric Environment*., 41, 6497-6509.
- 26-Saliba, N. A., and Massoud, R, 2011., A Comparative review of PM levels, sources, and their likely fates in the eastern Mediterranean Region, in: *Urban Airborne Particulate Matter*, edited by: Zereini, F. and Wiseman, C. L. S., Environ. Sci. Eng., Springer Berlin Heidelberg, 3-17.
- 27-Sarraf, M., Larsen, B., and Owaygen, M., 2004. Cost of environmental Degradation–The case of Lebanon and Tunisia. The World Bank Environment Department, 122.
- 28-SoE, 2001. Lebanon State of the Environment Report. Chapter 9 “ Air” . Ministry of Environment, Beirut, Lebanon.
- 29- Team International, private communication, 2010.
- 30-UNFCCC, 1999. First national communication report. Ministry of Environment., Beirut.
- 31-UNFCCC, 2011. Second national communication to the UNFCCC., Ministry of Environment, Beirut.
- 32-USGS, 2009. United States Geological Survey.(minerals.usgs.gov/minerals, access:

March.3, 2011).

33- WHO, 2006. Air quality guidelines, global update 2005, World Health Organization regional office for Europe, Copenhagen, 484.

34- Zheng, J.Y., 2002. Quantification of Variability and Uncertainty in Emission Estimation: General methodology and software implementation. Ph.D. dissertation, Department of Civil Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC.

35- Zheng, J.Y., Zhang, L., Che, W., Zheng, J.Z., and Yin, S., 2009. A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta Region, China and its uncertainty assessment. *Atmospheric Environment*, 43, 5112-5122.

## 6. Supplementary material

### Tables

**Table S.1.** The anthropogenic and biogenic sources by category and sub-category used in the emission inventory.

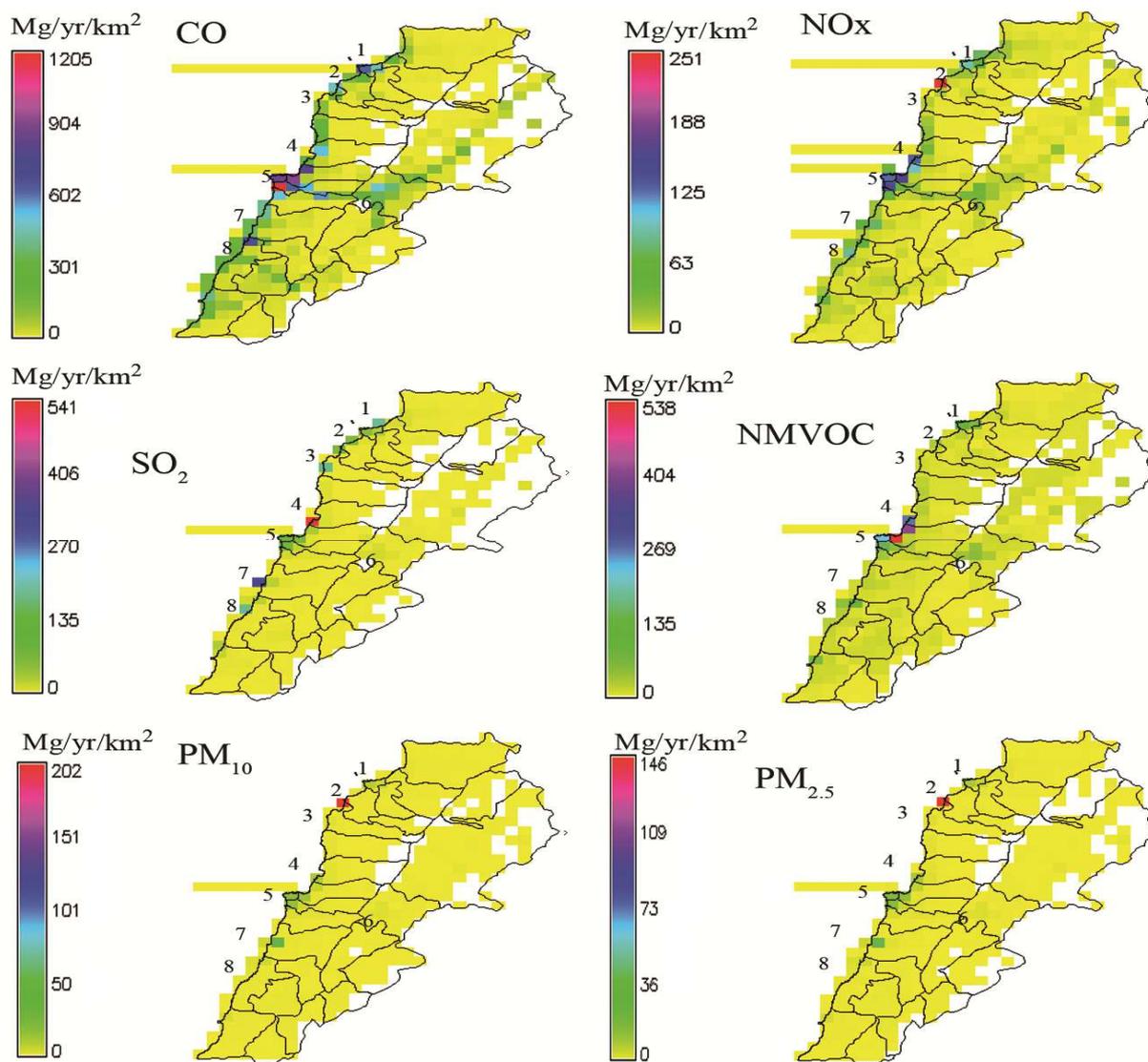
Category	Sub-categories
Power plants	Fossil-fuel fired power plants
Industry	Cement, lime, glass, paint, solvent use, asphalt use, sulphuric and phosphoric acid, phosphate fertilizers, food and beverage
Other combustion sources	Primary sector, which includes agricultural machinery, energy production in industrial and construction sectors, commercial/institutional, private generators, residential sector, and forest fires
Transport sector	On-road mobile sources, maritime and air transport
Waste	Waste disposal on land, domestic and medical waste incineration, waste composting.
Agriculture	Crop production and agricultural soil, animal husbandry and manure management
Fugitive emissions	Fuel storage tanks
Biogenic emissions	Emissions from forests and grasslands

**Table S.2.** Temporal profiles used for each source category.

Category	Sub-category	Monthly temporal variation	Daily variation (weekdays and weekends)	Diurnal variation
Mobile sources	On-road mobile sources	Emissions based on the manual traffic counts conducted from November 2009 till August 2010.	Manual traffic count (this study), automatic traffic counts (CDR, 2005, Team, 2010 and Chélala 2008)	Manual traffic count (this study), automatic traffic counts (CDR, 2005, Team, 2010 and Chélala 2008)
	Maritime transport	Number of ships per month for each of the 7 ports (CAS 2009)	No daily variation.	No hourly variation.
	Air transport	Number of aircrafts landing and taking-off per month (CAS 2009)	Number of aircrafts landing and taking off per day (CAS, 2009)	Number of aircrafts landing and taking off per hour (BIA, 2011)
Large combustion sources	Power plants	Monthly production in kWh or in Mg (CAS, 2009; USGS, 2009)	No daily variation except for the sulphuric acid industry (6 days per week; El-Fadel et al., 2009)	No hourly variation. (El-Fadel et al., 2009)
	Cement plants			
	Sulphuric acid			
	Lime			
	Glass			
Other combustion sources	Residential, commercial/institutional, small industrial plants	Monthly LPG and diesel oil imports (CAS, 2009).	No daily variation	No hourly variation
	Private generators Agriculture machinery , forest fires and waste incineration	No monthly variation		

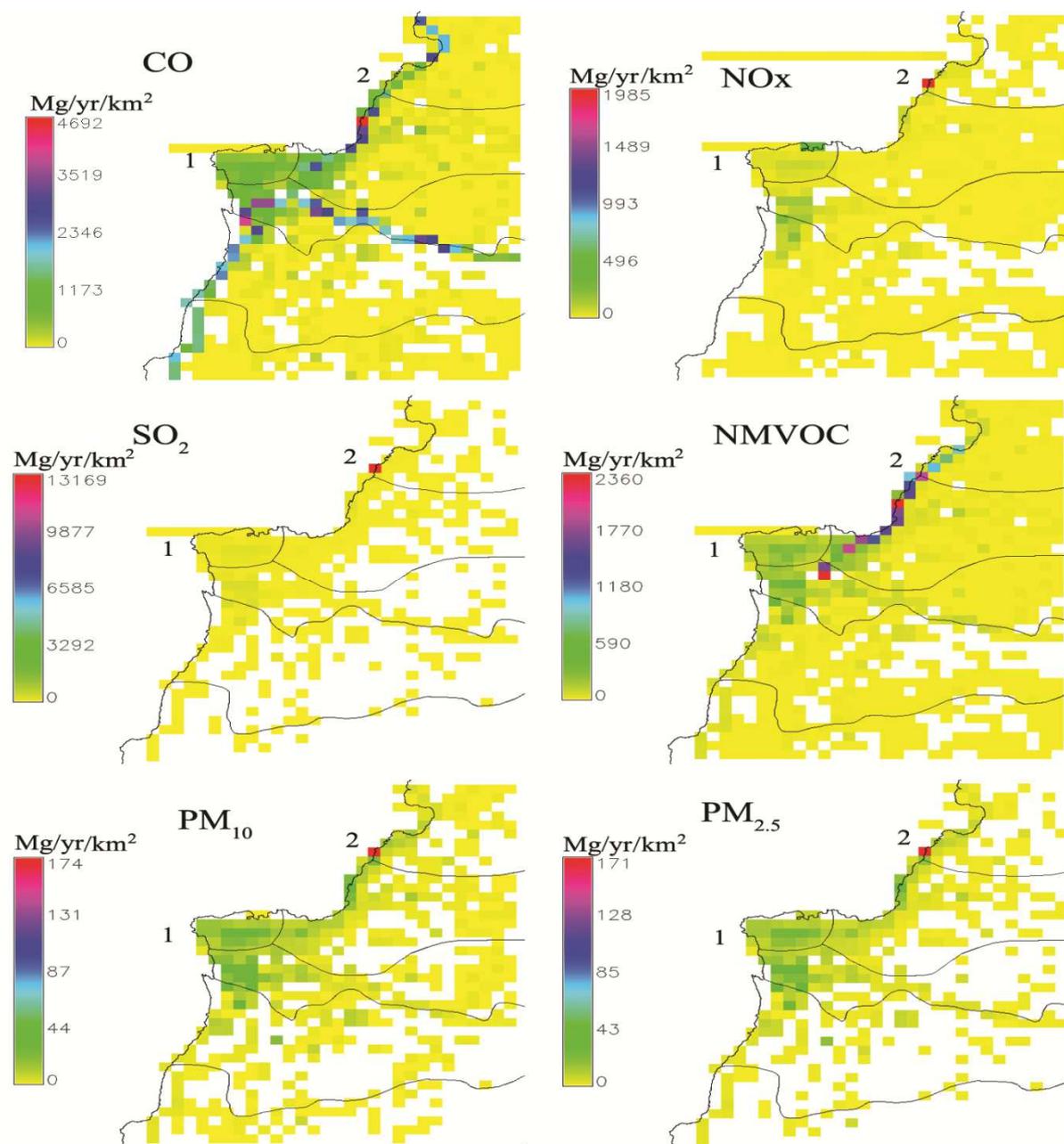
	Forest fires	No monthly variation	No daily variation	No hourly variation
	Waste incineration			
Fugitive emissions and waste	Waste disposal on land	No monthly variation	No daily variation	No hourly variation
	Fugitive emissions from fuel storage tanks	Monthly import of gasoline as well as kerosene (CAS, 2009)		
Agriculture (crop production and animal manure management)		No monthly variation	No daily variation	No hourly variation
Biogenic emissions (emissions from forest and grasslands)		No monthly variation	No daily variation	No hourly variation

Figures



**Figure S.1.** Spatial distribution of CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> emissions in Lebanon for 2010 (White areas correspond to zero emissions).

Note: 1- Tripoli, 2- Chekka, 3- Seelata, 4- Zouk Mikael, 5- Beirut, 6- Bekaa region, 7-Jieh, 8-Saida.



**Figure S.2.** Spatial distribution of CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> emissions in the inner domain for 2010 (White areas correspond to zero emissions).

Note : 1- Beirut , 2- Zouk Mikael

Ce chapitre est constitué aussi de Waked, A., Afif, C., 2012. Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region, *Atmospheric Environment*, 61, 446-452.

## **Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region**

### **1. Introduction**

The Middle East region is an area enhanced by photochemical air pollution (Lelieveld et al., 2009) and affected by dust storms activities (Saliba et al., 2011; Akbari, 2011). It is currently facing serious air pollution problems. For example, 24-h average PM<sub>10</sub> concentrations have reached 97 µg/m<sup>3</sup> in Iran while annual ambient SO<sub>2</sub> concentrations reached 60 µg m<sup>-3</sup> in the United Arab Emirates (UAE) and 69 µg m<sup>-3</sup> in Egypt (Nabi Bidhendi and Halek, 2007; Tolba and Saab, 2008) exceeding the WHO recommended values of 20 and 50 µg m<sup>-3</sup> for PM<sub>10</sub> and SO<sub>2</sub>, respectively (WHO, 2006). Anthropogenic activities, which are regarded as the major contributors of air pollution, are increasing in this region because of rapidly growing urban populations and concentrated industrial sites (UCB, 2009).

A major anthropogenic source is the road transport sector (Tolba and Saab, 2008). During the past decade (1998 – 2007), the number of vehicles has increased by 4.2 % exceeding the annual average of 2.8 % for developing countries (ESCWA, 2010). Moreover, in the Middle East region traffic jams constitute a growing problem due to the increase of traffic volume during the last years (ESCWA, 2010). Indeed, passenger cars represent around 60 % of total road transport fleet, while trucks and buses represent about 28 % and 3 %, respectively.

Low utilization of public transport and an ageing highly polluting vehicle fleet contribute to traffic congestion and higher levels of energy consumption, which aggravate pollution problems locally as well as globally (El Ray, 2006). Therefore, emissions from road transport are high. For instance, and according to Lelieveld et al. (2009), the main nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) source category is transport (59 %) being dominated by road traffic except in the UAE where emissions from international shipping are largest. For carbon monoxide (CO) and non-methane volatile organic compounds (NMVOC), the transport sector is also responsible for the major emissions accounting for 90 % and 75 %, respectively (Tolba and Saab, 2008). As a result, increasing emissions of CO, NO<sub>x</sub> and NMVOC are enhanced in most regions in the MEA due to the increase of road traffic.

Therefore, during summer time, road traffic emissions have increased ozone concentrations in the boundary layer by 10 % (Niemeier et al., 2006). Furthermore, they also affect methane, a greenhouse gas which contributes to climate change and global warming by reducing its lifetime (Uhreck et al., 2010 and references within). Thus, road transport related emissions which influence the formation of secondary pollutants and oxidants such as ozone, hydroxyl radical (OH), PAN, etc., can lead to a change in the global atmospheric composition (Uhreck et al., 2010 and references within). For this purpose, emissions from this sector need to be quantified and reduced in order to reduce the negative effect of these pollutants on health and climate and improve air quality forecasting with the use of emissions as input data in air quality models.

Currently, local inventory data are sparse and detailed emission inventories are nonexistent in the MEA region resulting in higher uncertainty in modeling approaches. This study investigates road transport emissions in the MEA from urban to regional scale. Therefore, an emission inventory for the road transport for Beirut (Capital of Lebanon) and Lebanon was developed in this work for a base year of 2010 using a bottom-up approach where possible according to the EEA/EMEP guidelines (EMEP, 2009). This inventory can be used to provide the needed input data for preliminary air quality modeling. Furthermore, emission of pollutants in various Mediterranean cities from developed and developing countries were compared for different seasons in order to provide an overview regarding the effect of transport and tourism on pollutant emissions. At a national level, we calculated the emissions of CO and NO<sub>x</sub> for 14 countries in the MEA using the International Panel on Climate Change (IPCC) guidelines (IPCC, 1997) in order to compare the emissions between Lebanon and other countries in the Middle East region. Moreover, a global inter-regional comparison was undertaken in order to assess the contribution of the MEA region to global emissions.

## **2. Methodology for the calculation of road traffic emissions**

The area under study is the country of Lebanon located in Western Asia on the eastern shore of the Mediterranean Sea. It covers an area of 10452 km<sup>2</sup> with a population of around 4 million inhabitants (CDR, 2005). The capital city Beirut with its suburbs constitutes the major urban agglomeration in the country, with a population exceeding 2 million inhabitants and 500000 daily vehicle trips (CDR, 2005; personal communication). It includes also emissions originating from large urban agglomerations such as Tripoli, Saida and Zahleh.

Emissions were calculated using EEA/EMEP emission factors (EMEP, 2009) because of the lack of recent specific emission factors for Lebanon. Emissions from road traffic are divided into 4

types. The first type is hot emissions, which are the main emissions from road traffic when the engine is at its normal operating temperature. The second type is cold-start emissions which are produced during transient thermal engine operation (warming-up). The third type is evaporative emissions, which constitute the emissions of NMVOC not deriving from fuel combustion and originating from gasoline vehicles. The last type is road vehicle tire, brake, clutch and surface wear emissions of primary particulate matter (PM) related to abrasion processes. The input data considered in the inventory for the calculation are traffic intensities for each stretch of road, classification of vehicles by age, size, type of fuel used, as well as the average speed and the daily traveled distance. The roads were divided into highways, national roads and streets according to the width of each road. The few available vehicle traffic intensities data for the city of Beirut and for some national roads and highways were collected in this work (Team International, 2010; CDR, 2005; Chélala, 2008). Because local data are sparse or nonexistent, a survey of about 3000 vehicles in several locations and a manual traffic count in three locations were conducted in Beirut over one year (2009-2010) covering weekdays, Saturdays and Sundays (for more information on the methodology and the results refer to supplementary content). Consequently, hourly traffic volumes over the year were available along with the fleet characteristics. The results showed that traffic intensities can reach 90000 vehicles per day for some road segments. The results also showed that the fleet is characterized by high vehicle age (63 % of the fleet > 10 years) and around 81 % of the vehicle fleet is dominated by passenger cars.

For other Lebanese regions, emissions were estimated using a scaling between the city of Beirut and other regions based on the origin-destination trips which are defined as the number of daily trips that occurs between each origin zone and each destination zone (CDR, 2005). Annual, monthly, daily and hourly emissions were determined for CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, particulate matter having an aerodynamic diameter less than 10 µm (PM<sub>10</sub>) and particulate matter having an aerodynamic diameter less than 2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>), respectively.

In order to compare road traffic emissions between Lebanon and other countries in the Middle East region and since no detailed data is available for these countries, emissions of CO and NO<sub>x</sub> were calculated for 14 countries in the Middle East region (Bahrain, Egypt, Iraq, Lebanon, Syria, Kuwait, Yemen, Saudi Arabia, Qatar, Oman, Jordan, UAE, Turkey and Iran) for a base year of 2005 using the tier 1 methodology of the 1996 IPCC guideline (IPCC, 1997). The year of 2005 was chosen as a base year because of the lack of activity data for recent years. The emissions were calculated for gasoline and diesel vehicle based on the fuel consumption in each country for the road transport sector (Nation Master, 2011). The methodology chosen follows the IPCC guideline

rather than a more advanced approach (e.g, the tier 1 methodology of the EMEP guidebook) because vehicle categories for these countries were not provided.

### **3. Emissions from the capital Beirut**

With a population ranging from 0.4 to 0.5 million and a surface area of 20 km<sup>2</sup>, Beirut is the major urban agglomeration and the first origin-destination trips in Lebanon (CDR, 2005). It is located on a peninsula at the midpoint of Lebanon's coastline (Figure 1) along the Mediterranean Sea, and is the focal point of the region's cultural and night life. It was listed as one of the ten liveliest cities in the world (Ministry of tourism, 2011). The city is a touristic destination for both the Arab world and western countries since plenty of sightseeing, shopping, fine cuisine and nightlife are located within the city limits. Emissions originating from the road transport sector calculated for a base year of 2010 for CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> were 46658, 5322, 985, 8964, 157 and 115 kg d<sup>-1</sup>, respectively. The results showed also that around 80 % of CO emissions and 95 % of NO<sub>x</sub> emissions are dominated by hot emissions. This is related to the fact that the average yearly temperature in the city is 23 °C and therefore cold-start emissions are emitted for a very short period of the whole day. The majority of vehicles operate on gasoline with a vehicle age of 10 years old. In addition, an effective public transport system is nonexistent.

No emission inventory for any Middle Eastern city is established to our knowledge, making the comparison between Beirut and other cities in the MEA region unachievable. However, since Beirut is an important touristic destination on the Mediterranean Sea, it is interesting to compare its road transport emission patterns to other Mediterranean touristic cities such as Barcelona and Athens. Barcelona, with a population of 1.8 million and a surface area of 130 km<sup>2</sup>, is the sixth-most populous urban area in the European Union and is also Europe's largest metropolis on the Mediterranean coast. Barcelona is today the world's leading tourist, economic and cultural center. In addition, it is the most popular touristic destination in Spain receiving over 5 million tourists each year (Euro monitor international, 2011). Athens, with a population of 4 million and a surface area of 412 km<sup>2</sup>, is the 4<sup>th</sup> most populous capital city in the European Union and receives over 3.7 million tourists every year (Greeka, 2011). The emissions of selected pollutants from the road traffic in Beirut, Barcelona and Athens are presented for normal and touristic periods.



1: Barcelona; 2: Athens; 3: Beirut

**Figure 1.** Locations of Barcelona, Athens and Beirut in the Mediterranean basin.

#### 4. Comparison of emissions among Beirut, Barcelona and Athens

Total emissions originating from the road transport sector among Beirut, Barcelona and Athens are presented in Table 1. Emissions estimated for Barcelona by Gonçalves et al. (2009) and for Athens by Alexandropoulos and Lazaridis (2009) show that emissions in both cities (Barcelona and Athens) are higher than in Beirut except for  $\text{SO}_2$  (Table 1). This can be explained by looking at the number of inhabitants in Barcelona and Athens, which is higher than in Beirut. However, the high sulfur content in road transport fuels of 1000 ppm by weight (ppmw) in Beirut which is higher than the sulfur content in Athens and Barcelona governs the emissions of  $\text{SO}_2$  which are higher than in Barcelona.

**Table 1.** Emissions of pollutants from the road transport sector in Beirut, Barcelona and Athens.

City	Year/ Fraction of Deisel Vehicules(%)	CO (kg d <sup>-1</sup> )	NO <sub>x</sub> (kg d <sup>-1</sup> )	SO <sub>2</sub> (kg d <sup>-1</sup> )	NMVOC (kg d <sup>-1</sup> )	PM <sub>10</sub> (kg d <sup>-1</sup> )	Sulphur content for gasoline (ppmw)*	Sulphur content for diesel (ppmw)*
Beirut	2010 / 4%	46658	5322	985	8964	157	1000	5000
Barcelona	2004 / 44%	116162	23949	736	12740	7356	10 and 50	10 and 50
Athens	2006/ 1%	321580	63173	3965	76921	1258	10 and 50	10 and 50

\* Reference:(UNEP Jordan, 2008)

The emissions per capita among these cities are presented in Table 2. The results obtained for road transport sector on a capita basis show that emissions of CO and  $\text{SO}_2$  are highest in Beirut, emissions of  $\text{NO}_x$  are similar in all three cities while emissions of NMVOC and  $\text{PM}_{10}$  are highest in Barcelona. For  $\text{PM}_{10}$ , the high values obtained for Barcelona are related to the fact that around 44%

of the vehicle fleet runs on diesel (HIA, 2011) and, therefore, are responsible for the emissions of PM<sub>10</sub>. For CO emissions, the values are highest for Beirut because the fleet is characterized by high vehicle age and is also dominated by gasoline motor vehicles, which leads to higher values. The CO values are higher in Athens than in Barcelona because the fraction of diesel vehicles in Athens (1 % of the vehicle fleet) is lower than in Barcelona (Pappagianaki and Diakoulaki, 2009).

For NMVOC, emissions are also highest in Barcelona. The average speed of 23.5 km h<sup>-1</sup> as well as the average temperature of 20 °C in Barcelona (HIA, 2011) are comparable to those in Beirut and in Athens with average speeds of 23-26 km h<sup>-1</sup> and average temperatures of 23 and 19 °C, respectively (this study; CAS, 2008 and Alexopoulos et al., 1993). Therefore, the average speed and temperature do not account for significant emission variations among these cities. However, the higher value for the car-to-person ratio in Barcelona (0.6) compared to Beirut (0.4) and Athens (0.5) is suspected to induce this discrepancy in NMVOC emissions (World Bank, 2011b).

At last, for SO<sub>2</sub>, emissions result in higher values per capita for Beirut due to the higher sulfur content for gasoline vehicles (Table 1).

**Table 2.** Emissions per capita of pollutants from road transport sector in, Beirut, Barcelona and Athens.

City	CO (g day <sup>-1</sup> capita <sup>-1</sup> )	NO <sub>x</sub> (g day <sup>-1</sup> capita <sup>-1</sup> )	SO <sub>2</sub> (g day <sup>-1</sup> capita <sup>-1</sup> )	NMVOC (g day <sup>-1</sup> capita <sup>-1</sup> )	PM <sub>10</sub> (g day <sup>-1</sup> capita <sup>-1</sup> )
Beirut	117	13	2.46	22	0.4
Barcelona	66	14	0.42	41	4
Athens	80	16	0.99	19	0.3

### **5. Emissions during touristic periods: summer (July-August) versus winter (December-January)**

As mentioned above, the three cities have a developed touristic sector as their common characteristic. Therefore, it is interesting to examine the emission patterns during the two touristic periods of the year: the summer with both July and August months and winter with December and January months.

The manual traffic count conducted in Beirut has shown similar variability as in Barcelona: an

increase in winter (December – January) and a decrease in summer (July – August) compared to the annual average values (Table 3). However, the intensities are not necessarily equal. On the other hand, the behavior differs in Athens as traffic intensity decreases by 9 % in winter and increases by 15 % in summer (Markakis et al., 2010a).

**Table 3.** Seasonal variations of traffic intensities for road transport sector in % between summer and winter for Beirut, Barcelona and Athens.

City	Variability in summer compared to the annual average values	Variability in winter compared to the annual average values	Reference
Beirut	-10%	+11 %	This study
Barcelona	-40%	+9%	Delgado et al., 2000.
Athens	+15%	-9%	Markakis et al., 2010b

The reason of the increase in traffic intensity in Beirut is due to the festivities of Christmas and New Year's Eve. While in summer, the decrease is related to the fact that the majority of schools and universities are on summer holidays till mid-September. In Barcelona, the number of vehicles increases in winter, possibly for the same reason as in Beirut and decreases in summer because of the holiday period. However, on the highway A-7, which connects the city to the coast of Catalonia, the number of vehicles increases since a lot of people go to Catalonia during their summer holiday period (Delgado et al., 2000). Therefore, the decrease in traffic intensities which is lower in Beirut compared to Barcelona is related to the fact that in Beirut, major activities and entertainments are located within the city limits, and in the absence of a rail transport system, tourists use private cars and shared taxis to travel. However, in Barcelona, tourists can use the metro within the city limits and private cars and shared taxis in order to go from the city to the coast of Catalonia. In Athens, the increase in traffic volumes in summer is due to the tourists coming to the city during that period and travelling within the city limits. This increase is more significant than in Beirut and Barcelona in summer. However, the observed decrease in winter in Athens, which is not noticed in Beirut and Barcelona, could be associated with the reduction in the number of tourists, whereas in Beirut and Barcelona, the increase is associated with the start and the end time of a school day.

On an hourly scale, diurnal variations of traffic volume in Beirut during touristic periods in summer and winter obtained from the manual traffic count conducted in this study show traffic decrease from winter to summer during 7h-9h and 13h-18h and an increase during 9h-13h. For

Athens as in Beirut, a decrease was observed during 7h-10h and 14h-16h and an increase during 11h-14h and 16h-19h (Markakis et al., 2010b). However, in Barcelona, the increase was observed from 3h-7h and the decrease from 7h-3h (Baldasano et al., 2008; Considered the same as Spain because of the lack of available data for the city of Barcelona).

For Beirut, the movement of tourists shopping and driving for lunch increases hourly traffic volume from 9h to 13h while the decrease observed during 7h-9h and 13h-18h corresponds to the start and the end time of a school day and is related to the fact that the schools and universities are closed in summer. The behavior and explanation for the Athens case is similar to Beirut. However, in Barcelona, the increase observed during 3h-7h could be related to festivities and nightlife which increases in summer.

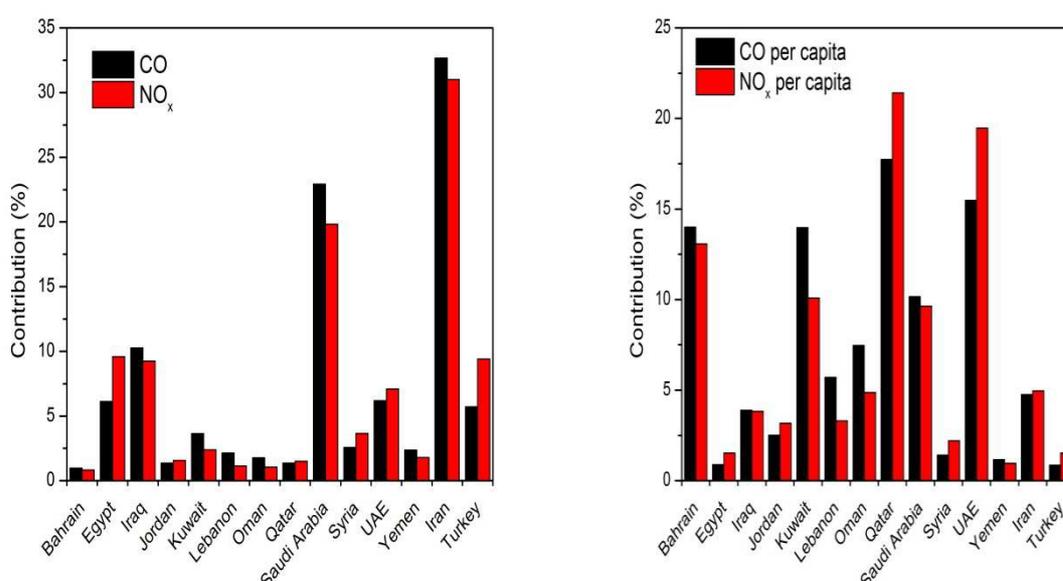
## **6. Emissions from road traffic in Lebanon and comparison with other regions**

At a national level, in Lebanon, the estimated annual emissions originating from on-road mobile sources in 2010 for CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NMVOC, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> were 522, 39, 7, 48, 1 and 1 Gg respectively when using the EMEP methodology. IPCC guidelines (tier 1 approach) for a base year of 2005 showed higher results by 10 and 13 % for CO and NO<sub>x</sub> respectively. The difference obtained is related to the use of different emissions factors (EF) between EMEP and IPCC guidelines. Hot emissions calculated for a base year of 2010 for Lebanon represent 82 % of total CO emissions while cold emissions are responsible of 18 %. The lowest share of cold emissions is related to the fact that the annual average temperature in Lebanon is around 18 °C (CAS, 2009) which is characteristic of Mediterranean climate is considered high when compared to average temperatures recorded in other types of climate such as Boral, (0-6 °C), Atlantic (9-12 °C), continental (6-12 °C) and alpine (-3-0 °C) encountered in Europe and other regions (The next wave futures, 2012).

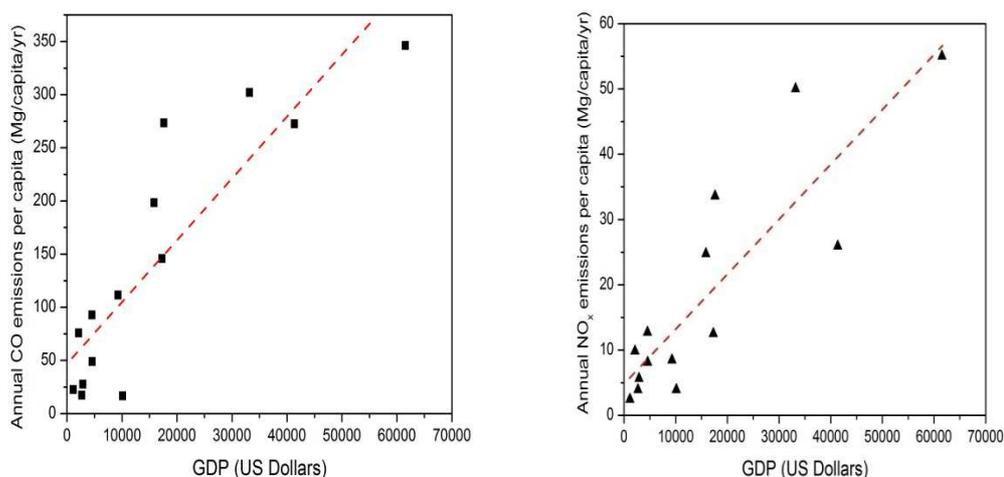
Gasoline evaporation in Lebanon is responsible for 17 % of total NMVOC emissions (based on gasoline consumption), while road tire and surface wear are responsible for 55 % of PM<sub>10</sub> emissions. A comparison of emissions of CO and NO<sub>x</sub> for the 14 countries in the MEA is presented in Figure 2. These emissions are estimated using the 1996 IPCC guideline. Emissions of pollutants from road transport in Lebanon are not large compared to other countries such as Iran or Saudi Arabia. This is due to the fact that Lebanon is a small developing country with a surface area of only 10,452 km<sup>2</sup>. However, the car to person ratio of 0.4 is high (World Bank, 2011b) causing important emissions per capita ranking 6<sup>th</sup> among these 14 countries. These values are comparable to European Union member countries with a car-to-person ratio of 0.5 (Euro stat, 2011) and exceed

the values for Iran, Turkey, Yemen, Syria, Jordan, Iraq and Egypt. Iran, Saudi Arabia, Iraq, Turkey, and Egypt are the major contributors of CO emissions originating from the road transport sector in MEA accounting for 33, 23, 10, 6, and 6 %, respectively. Their contribution to total NO<sub>x</sub> emissions is 31, 20, 9, 9, and 10 %, respectively. However, when considering the emissions per capita, they do not all appear in the list of the major contributors; for Iran, Saudi Arabia, Iraq, Turkey and Egypt, this is related to the fact that these countries have a population that exceeds 20 million inhabitants and therefore the number of vehicles as well as air pollutant emissions in these countries are higher. For the emissions per capita, the highest values correspond to Gulf countries such as Qatar, Bahrain, Kuwait, Oman, UAE and Saudi Arabia accounting for 18, 14, 14, 7, 15 and 10 % for CO and 21, 13, 10, 5, 19 and 10 % for NO<sub>x</sub> respectively.

The higher values for the emissions per capita could be attributed to the higher values of the gross domestic product (GDP), which is an indicator of the standard of living and could lead to a higher car ownership rate in these countries. Thus, in Qatar, which accounts for 18 % of CO emissions per capita, the GDP per capita is around 52,000 \$ compared to Egypt, which accounts for 1 % of CO emissions per capita, and has a GDP around 1200 \$ per capita (World Bank, 2011a ). In Lebanon, which accounts for 5 % of CO emissions per capita, the GDP is around 5000 \$ (World Bank, 2011a). Accordingly, a good correlation (Figure 3) ( $R(14) = 0.92, p < 0.05$  for NO<sub>x</sub> and  $R(14) = 0.96, p < 0.05$  for CO) was observed between GDP per capita and emissions per capita for these countries.



**Figure 2.** Contribution of emissions and emissions per capita from road transport sector to total CO and NO<sub>x</sub> for a base year of 2005.



**Figure 3.** Correlation between gross domestic product (GDP) and emissions per capita for the road transport sector for the 14 countries for a base year of 2005.

For the MEA region, the calculated emissions of CO and NO<sub>x</sub> for a base year of 2005 from road transport are 21414 and 3091 Gg respectively for a population of 322 million. These values are higher than the ones calculated by Borken et al. (2007) for the base year of 2000 with 7500 Gg for CO and 2900 Gg for NO<sub>x</sub>. This can be explained by taking into account two considerations: fuel consumption and emission factors. Accordingly, fuel consumption has increased from 75 Mt in 2000 to 101 Mt in 2005 (Nation Master, 2011). In addition, IPCC emission factors for CO indicate values that are double the ones used by Borken et al. (2007). This is related to the fact that Borken and collaborators used the lowest emission factors (Uherek et al., 2010). In other regions such as Africa, North America, Western and Eastern Europe, emissions of these pollutants calculated for a base year of 2000 were 3440, 40800, 12100 and 2190 Gg for CO and 1170, 7810, 5370 and 710 Gg respectively for NO<sub>x</sub> (Borken et al., 2007). The results showed that the MEA is globally an important contributor after North America and Western Europe which is in agreement with EDGAR3.2 emission inventory (The values are 57950, 16597 and 16162 Gg for CO for NAM, WEU and MEA, respectively and 6317, 4623 and 2259 for NO<sub>x</sub>) calculated for a base year of 2000 (Olivier et al., 2005). Consequently, emissions in this region need to be quantified and reduced. The emissions of CO and NO<sub>x</sub> per capita for different regions along with Lebanon are presented in Table 4. They show that Lebanon, North America, the MEA and Western Europe have the highest values for emissions per capita for CO while North America and Western Europe have the highest values for NO<sub>x</sub> emissions.

**Table 4.** Emission of pollutants per capita for Lebanon, MEA and other regions.

Country	Motor vehicles/ 1000 Persons	Population (millions)	CO Gg	NO <sub>x</sub> Gg	CO/capita (kg/capita)	NO <sub>x</sub> /capita (kg/capita)
Lebanon 2005	434	4	456	36	114	9
MEA 2005	103	322	21414	3091	67	10
MEA 2000	67	300	7500	2090	25	7
AFR 2000	21	784	3440	1170	4	1
NAM 2000	800	313	40800	7810	130	25
CEC 2000	370	401	2190	710	5	2
WEU 2000	529	327	12100	5370	37	16

MEA: Middle East; AFR : Africa; NAM: North America; CEC: Central and Eastern Europe; WEU: Western Europe. References: Lebanon and MEA for the year of 2005 (this study); other regions (Borken et al., 2007).

In Lebanon, the majority of the vehicles operate on gasoline and public transport is dominated by service-taxis (taxis operating as mini-buses), with a large number of buses, mini-buses, and mini-vans resulting in high emissions per capita for CO. Most of these vehicles are owner-operated as private enterprises, and function in the absence of any regulation of schedules or routes (MoE, 2005). Moreover, 60 % of the Lebanese fleet has an average age of 13 years (MoE-UNDP, 2011) whereas, in Beirut and according to the survey conducted in this study, 63 % of the fleet is characterized by high vehicle age with an average fleet age of 10 years. The fleet is also characterized by a high percentage of vehicles not equipped with a catalyst for emission control. Indeed, 35 % of the vehicles produced after the year of 1993 are not equipped with a catalyst for emission control. Furthermore, because of the absence of an adequate public transport system, the car-to-person ratio in Lebanon is high and is comparable to European countries (Euro stat, 2011, World Bank, 2011b.). Emissions per region show that major contributors of CO emissions per capita are North America and Western Europe because of a high value of the car-to-person ratio as well as the standard of living (World Bank, 2011b). In North America, CO emissions per capita are more important than in Western Europe because in Western Europe, a significant fraction of vehicles operate on diesel which contributes to lower emissions of CO and higher emissions of NO<sub>x</sub>. As a result and since the gasoline fueled vehicles share in the MEA is higher than the diesel operating vehicles and since the vehicle fleet is old, emissions of CO are comparable to Western

Europe despite the fact that the car-to-person ratio is lower than in Western Europe.

For global NO<sub>x</sub> emissions, North America and Western Europe are the major contributors accounting for 7870 and 5350 Gg respectively (Borken et al., 2007). This is related to the high value of the car to person ratio as well as the GDP per capita (World Bank, 2011a). For Africa and Eastern Europe, emissions are very low due to the low value of the car-to-person ratio and to the low value of the GDP per capita (World Bank, 2011a). In addition, emissions from power generation and biomass burning are more important sources in these regions (Borken et al., 2007).

In the Middle East region, the contribution of road transport to total worldwide CO and NO<sub>x</sub> emissions is higher than the contribution of road transport to total worldwide fuel consumption (Borken et al., 2007). This is due to the high vehicle age (70 % of the fleet > 15 years except for the Gulf countries) and unregulated, inefficient exhaust emission control (ESCWA, 2010) resulting in higher emissions per vehicle when compared to other regions. Indeed, emission factors per vehicle categories in this region are higher than in Western Europe and North America (El Ray 2006, Borken et al., 2007). Therefore, in developed countries such as NAM, the contribution of road transport to CO emissions is higher than the corresponding contribution to fuel consumption, while for NO<sub>x</sub>, the value is lower. However, in WEU, the contribution of road transport to CO emissions is very low and that to NO<sub>x</sub> emissions is very high in comparison to the contribution to total fuel consumption. According to Borken et al. (2007), this is related to the fact that in Western Europe the high fraction of diesel passenger cars results in higher overall NO<sub>x</sub> emissions, while the higher fraction of gasoline fuelled light-duty vehicles and trucks governs the emission of carbon monoxide in North America.

## **7. Uncertainty assessment**

A qualitative approach was used for uncertainty assessment because of the lack of data for semi-quantitative or quantitative assessment. This approach which is based on the evaluation of the accuracy and the reliability of activity data, estimation methods and emission factors was adopted. For the emission inventory developed for Lebanon and for the city of Beirut, the uncertainty is moderate for Beirut city and national roads because traffic data counts were available while for other regions in Lebanon, uncertainty was higher (Waked et al., 2012). For the other countries and regions, the uncertainty is estimated to be 60 % for CO and 40 % for NO<sub>x</sub> for non OECD-countries and 30 % for OECD countries (Borken et al., 2007). In addition, because of the lack of specific emission factors for the MEA, emissions factors used for Europe and for the USA are adopted. Moreover, emission factors are considered to represent regional averages which neglect

discrepancies between countries (Uherek et al., 2010). In addition to that, in this region of West Asia the lack of an effective public transport system is causing a rapid development of road transport volume and vehicle stock. For the reasons mentioned above, uncertainty for emission factors and activity data in this region is not moderate.

## **9. Conclusion**

Emissions affect the atmosphere by influencing the formation of secondary pollutants such as ozone, methane and hydroxyl radicals (OH) and can change global atmospheric composition. Consequently, emissions need to be quantified and monitored in order to reduce the negative impact on climate. Since road transport sector is the major emission source in the MEA and since these emissions are not well quantified to our knowledge, an emission inventory was developed for Beirut and for Lebanon. Emissions calculated for Beirut were compared to those obtained for Mediterranean basin cities such as Barcelona and Athens in order to assess patterns between summer and winter for those touristic regions in Western Europe compared to a touristic place in the Middle East region. The comparison of emissions among Beirut, Barcelona and Athens shows that emissions of CO and SO<sub>2</sub> are highest in Beirut, NMVOC and PM<sub>10</sub> are highest in Barcelona and NO<sub>x</sub> is similar in all three cities. Furthermore, in touristic periods, traffic intensity increases with the same proportion in winter in Beirut and Barcelona, while in summer traffic intensity decreases significantly in Barcelona and increases near the coast of Catalonia because tourists prefer to spend the holiday season on the coast. In Beirut, the decrease in traffic intensity is not significant because major activities for tourists are located within the city limits and tourists take shared taxis or private cars since a rail transport system is nonexistent. In Athens, traffic intensity increases in summer and decreases in winter due to touristic period in summer.

Moreover, we compared the on-road emissions of selected pollutants in Lebanon, the Middle East region and other regions. On a regional scale, the results of the emissions calculated for CO and NO<sub>x</sub> show that Iran, Egypt, Saudi Arabia, Turkey and Iraq are the major contributors in the MEA while the emissions per capita showed that Lebanon is an important contributor with values that exceed those of Iran, Turkey, Jordan, Syria, Iraq and Egypt. The gulf countries such as Qatar, Bahrain, Kuwait and Saudi Arabia have the highest per capita emissions because the standard of living and the gross domestic product for which a good correlation was observed for CO and NO<sub>x</sub> in these countries is the highest in the Middle East Region. On a global scale, the developed regions such as North America and Western Europe are responsible for the highest emissions because of the high value for the car-to-person ratio as well as the high standard of living. In the MEA, because the fleet is characterized by high vehicle age and unregulated, inefficient fuel usage and exhaust

emission control, emissions per same amount of fuel consumed are higher. Consequently, it is the third regional contributor to global pollutant emissions of CO and NO<sub>x</sub>, respectively after NAM and WEU.

Future improvement will focus on the collection of traffic intensity as well as vehicle age and vehicle fleet composition in other urban agglomerations in Lebanon such as Tripoli, Saida and Zahleh in order to quantify and decrease the uncertainty, and increase the accuracy of the calculations of air pollutants emissions. For the other countries in the MEA region, vehicle age, as well as vehicle fleet composition and vehicle travelled distance for each country will permit the calculation of emissions using the tier 2 methodology which is more accurate than the tier 1 methodology used in this work. In addition and because no specific emission factors for this region are available, future improvement will focus also to get the real specific emission factors for Lebanon as well as for other countries in this region through measurement campaigns in order to reduce the uncertainty in emissions calculations. Therefore, having specific emission factors suitable for this region as well as an accurate activity data will permit to quantify these emissions and to develop emissions reduction strategies. However, this inventory has provided an overview of the emissions originated from road transport in the Middle East region with a focus on Lebanon as well as on Beirut and has proven the MEA region is an important global contributor to pollutant emissions and therefore reinforcing the need for emissions control and quantification is essential.

## **10. References**

- 1-Akbari, S., 2011. Dust storms, sources in the Middle East and economic models for survey its impacts. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*: 5 (12) : 227-233.
- 2-Alexopoulos, A., Assimacopoulos, D., and Mistsulis, E., 1993. Model for traffic emissions estimation. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere* 27(4): 435-446.
- 3-Alexandroupoulou, V., and Lazardis, M., 2009. Atmospheric emission inventory from natural and anthropogenic sources and spatial emission mapping for the greater Athens area (GAA). *Proceedings of the 11<sup>th</sup> international conference on environmental science and technology* , Chania, Crete, Greece, September 2009.
- 4-Baldasano, J. M., Güereca, L.P., Lopez, E., Gasso, S., and Jimenez-Guerrero, P., 2008. Development of a high-resolution (1 km × 1 km, 1 h) emission model for Spain: The High-

Elective Resolution Modelling Emission System (HERMES). Atmospheric Environment 42(31): 7215-7233.

5-Borken, J., Steller, H., Meretei, T., and Vanhove, F., 2007. Global and country inventory of road passenger and freight transportation, their fuel consumption and their emissions of air pollutants in the year 2000. For Presentation and Publication 86th Annual Meeting Transportation Research Board, January 2007.

6-CAS, 2009. Central administration of statistics. Statistical monthly bulletin. [www.cas.gov.lb](http://www.cas.gov.lb) (accessed 05/09/2011).

7-CAS, 2008. Central administration of statistics. Statistical monthly bulletin. [www.cas.gov.lb](http://www.cas.gov.lb) (accessed 05/09/2011).

8-CDR, 2005. Shéma directeur d' aménagement du territoire libanais, Council for development and reconstruction, Beirut, 2005.

9-Chélala , C., 2008. Transport routier et pollution de l'air en NO2. PhD thesis, Université Saint Joseph, 2008.

10-Conçalves, M., Jiméneiz-Guerrero, P., and Baldasano, J.M., 2009. Emissions variation in urban areas resulting from the introduction of natural gas vehicles: Application to Barcelona and Madrid Greater Areas (Spain). Science of the Total Environment 407 : 3269–3281, 2009.

11-Delgado, R., Toll, I., Soriano, C., and Baldasano, J.M., 2000. Vehicle emission model of air pollutants from road traffic. Application to Catalonia (Spain) for 1994. (Air Pollution VIII (Ed. Longhurst, Brebbia and Power. pp. 379-388. WIT PRESS. 2000. ISBN : 1-85312-822-8.

12-Euro monitor International, 2011. Euro monitor International top cities destinations. <http://www.euromonitor.com/euromonitor-internationals-top-city-destinations-ranking> (Last accessed June 2011).

- 13- Euro stat, 2011. Motorisation rate cars per 1000 inhabitants. <http://www.eep.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table> (Last accessed June 2011).
- 14- El Raey, M., 2006. Air Quality and Atmospheric Pollution in the Arab Region. ESCWA/League of Arab States/UNEP, Regional Office for West Asia Report. 2006. [http://www.un.org/esa/sustdev/csd/csd14/escwa RIM\\_bp1.pdf](http://www.un.org/esa/sustdev/csd/csd14/escwa RIM_bp1.pdf).
- 15- EMEP/EEA, 2009. Air pollutant emission inventory guidebook. <http://www.eea.europa.eu>, 2009.
- 16- ESCWA, 2010. Transport for sustainable development for the Arab region: Measures, progress achieved Challenge and policy framework report. <http://www.escwa.un.org/information/publications/edit/.../SDPD-09-w1.pdf>.
- 17- Greeka, 2011. Greece tourism: Information for tourism in Greece. <http://www.greeka.com/greece/greece-tourism> (Last accessed June 2011).
- 18- Health Impact Assessment (HIA), 2011. Bicing in Barcelona, Spain : A description and estimated health impact. [http://si.easp.es/eis2011/wpcontent/uploads/2011/04/Bicing\\_HIA\\_granada.ppt](http://si.easp.es/eis2011/wpcontent/uploads/2011/04/Bicing_HIA_granada.ppt) (Last accessed June 2011).
- 19- IPCC, 1997. Revised 1996 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories. Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Lim, B., Tréanton, K., Mamaty, I., Bonduki, Y., et al. (Eds). London: Intergovernmental Panel on Climate Change WGI technical support unit.
- 20- Lelieveld, J., Hoor, P., Jackel, P., Pozzer, A., Hadjinocolau, P., Cammas, J.P., and Beirle, S., 2009. Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9(4): 1393-1406.
- 21- Markakis, K., Poupkou, A., Melas, D., Tzoumaka, P., and Petrakakis, M., (2010 a). A Computational Approach Based on GIS Technology for the Development of an Anthropogenic Emission Inventory of Gaseous Pollutants in Greece. *Water, Air, & Soil Pollution* 207(1): 157-180.

- 22- Markakis, K., Poupkou, A., Melas, D., and Zerofos, C., (2010 b). A GIS based anthropogenic PM<sub>10</sub> emission inventory for Greece . Atmospheric Pollution Research 71-81.
- 23- Ministry of tourism: Destination Lebanon, 2011. <http://www.lebanon-tourism.gov.lb/>(Last accessed June, 2011).
- 24- MoE, 2005. National environmental action plan, Ministry of Environment, Beirut - Lebanon, 2005.
- 25- MoE-UNDP, 2011. Second national communication to the UNFCCC, Ministry of Environment- United Nations Development Programme, Beirut, 2011.
- 26- Nabi Bidhendi, G.R., and Halek, F., 2007. Aerosol Size Segregated of Tehran's Atmosphere in Iran. International. Journal. Environmental. Research. 1 (1):58-65.
- 27- Nation master, 2011. [http://www.nationmaster.com/.../ene\\_mot\\_gas\\_con\\_in\\_roa\\_tra-motor-gasoline-consumption-road-transport](http://www.nationmaster.com/.../ene_mot_gas_con_in_roa_tra-motor-gasoline-consumption-road-transport).[http://www.nationmaster.com/.../ene\\_gas\\_oil\\_con\\_in\\_roa\\_tra-diesel-oils-consumption-road-transport](http://www.nationmaster.com/.../ene_gas_oil_con_in_roa_tra-diesel-oils-consumption-road-transport) (Last accessed June, 2011).
- 28- Niemeier, U., Granier, C., Kornblueh, L., Walters, S., Brasseur, G. P., 2006. Global impact of road traffic on atmospheric chemical composition and on ozone climate forcing. Journal of Geophysical Research, 2006, 111, (D9), D09301.
- 29- Olivier, J.G.J., Van Aardenne, J.A., Dentener, F., Ganzeveld, L., Peters, J.A.H.W., 2005. Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends 1970-2000 and spatial distribution of key sources in 2000, Environmental Sciences, 2 (2-3) : p.81-99.
- 30- Papagiannaki, K., Diakoulaki, D., 2009. Decomposition analysis of CO<sub>2</sub> emissions from passenger cars: The cases of Greece and Denmark. Energy Policy 2009, 37, (8), 3259-3267.
- 31- Saliba, N. A., Massoud, R., 2011. A Comparative Review of PM Levels, Sources, and Their Likely Fates in the Eastern Mediterranean Region, in: Urban Airborne Particulate Matter,

edited by: Zereini, F., and Wiseman, C. L. S., Environmental Science and Engineering., Springer Berlin Heidelberg, 3-17.

- 32- Team International, 2010. Private communication.
- 33- The next wave futures, 2012. Average yearly temperatures in Europe. <http://thenextwavefutures.wordpress.com/2007/05/16/heading-south-europes-climate-in-2071> (Last accessed, July, 2012).
- 34- Tolba, M.K., Saab, N.W., 2008. Arab Environment Future challenges. Report of the Arab Forum for Environment and Development, 285 pp.
- 35- UCB, 2009 (United States Census Bureau – International Data Base), <http://www.census.gov/ipc/www/idb/>, Accessed March, 2011.
- 36- UNEP Jordan, 2008. Middle East Fuel Quality Overview. Presented to UNEP Jordan National Post Lead Workshop, Amman, 2008.
- 37- Uherek, E., Halenka, T., Borken-Kleefeld, J., Balkanski, Y., Berntsen, T., Borrego, C., Gauss, M., Hoor, P., Juda-Rezler, K., Lelieveld, J., Melas, D., Rypdal, K., Schmid, S., 2010. Transport impacts on atmosphere and climate: Land transport. *Atmospheric Environment* 44, (37), 4772-4816.
- 38- WHO, 2006. Air quality guidelines, global update 2005, World Health Organization regional office for europe, Copenhagen, 484, 2006.
- 39- Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* (50), 88-96.
- 40- World Bank, 2011a. [http://: data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.PCAP.CD](http://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.PCAP.CD) (Last accessed June, 2011).
- 41- World bank, 2011b. <http://: data.worldbank.org/indicator/IS.VEH.NVEH.P3> (Last accessed June, 2011).

## 11. Supplementary material

### Data collection in 2009/2010

#### Methods:

The study was limited to the city of Beirut area which hosts a significant amount of vehicle fleet and Lebanese population. A manual traffic count and a survey were conducted in the city for a period of 8 months from November 2009 till August 2010 representative of the whole year.

#### Manual traffic count:

The manual traffic count was conducted for a period of 8 months in 3 locations in the city of Beirut in weekdays and in weekends (Figure A.1).



**Figure A.1.** The locations where the manual count was conducted.

It was applied for a period of 11 days/month in the 3 locations.

**Location 1** : located in the North of the city, represents one of the major entries of Beirut. 5 days of manual traffic counts were carried out:

Monday + weekday (Tuesday or Wednesday or Thursday) + Friday + Saturday and Sunday

**Location 2** : located in the center of the city represent an important generator of internal trips in the city. 3 days of manual traffic counts were carried:

weekday (Tuesday or Wednesday or Thursday) + Saturday and Sunday.

**Location 3** : located in the South of the city represents a generator of internal and external trips. 3 days of manual traffic counts were carried out: weekday (Tuesday or Wednesday or Thursday + Saturday and Sunday.

This methodology has permitted the classification of the vehicles into 9 categories (Table A.1)

**Table A.1.** Classification of vehicles by categories obtained from the traffic counts.

<b><u>Vehicle categories</u></b>
PC : passengers cars ( taxis or service , cars , jeeps and 4*4) (gasoline)
LDV 1: light duty vehicles used to transport merchandise (< 3,5 tons ) (gasoline)
LDV 2 : light duty vehicles in the form of van used to transport merchandise <3.5 tons) (gasoline)
Bus 1: micro bus that carries 8 to 16 persons. (gasoline)
Bus 2 : minibus that carries 17 to 24 persons (diesel)
Bus 3 : bus that carries 25 to 50 persons (diesel)
HDV 1 : pick up ( < 10 tons , 4 wheels )(diesel)
HDV 2 : trucks (> = 10 tons , 6 to 8 wheels )(diesel)
2 Wheeled mopeds : there is no categorization (gasoline)

**Survey:**

In each day of the manual traffic counts, 20 vehicles were questioned using an appropriate data collection sheet.

The survey covers the 2 directions of the street in several locations of the same area. For HDV it is important to know their weight and for buses it is important to know the number of passengers.

Another survey has been conducted in 14 locations in the city of Beirut. Finally the survey has covered 17 locations in the city of Beirut (Figure A.2) and has permitted to quantify the vehicle age, compositions, horse power and the presence of a catalyst for emission control in the vehicles.

Overall around 3000 vehicles were questioned.



**Figure A.2.** The locations where the survey was conducted.



## **Chapitre III – Mesure et caractérisation des aérosols organiques à Beyrouth, Liban.**

### **Résumé**

Les aérosols organiques (AO), qui représentent entre 20-90 % de la masse des particules fines (Kanakidou et al., 2005), ont des effets sur le climat, la santé humaine et l'environnement. Par conséquent, il est important de caractériser et quantifier les AO (composition chimique et granulométrie) ainsi que d'étudier les mécanismes chimiques menant à leur formation. Dans ce contexte, plusieurs études visant la caractérisation et la quantification des AO ont été menées en Europe, en Chine et aux États-Unis. En revanche, ce type d'études a été peu effectué au Moyen-Orient jusqu'à présent. Le Liban, qui se situe au Moyen-Orient, à l'est du bassin Méditerranéen, constitue un bon exemple pour caractériser les AO dans cette région fortement ensoleillée où les réactions d'oxydation des gaz précurseurs aboutissant à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) peuvent être importantes. De plus, la région qui se trouve à l'intersection de trois continents, l'Europe de l'Est, l'Afrique du Nord et l'Asie occidentale peut recevoir des masses d'air provenant de différentes régions qui sont potentiellement sources de pollution.

Dans ce contexte, le projet « Emission and Chemistry of Organic Carbon in East Mediterranean-Beirut (ECOCEM-Beirut) » a été lancé il y a deux ans afin de caractériser la composition chimique des particules fines ( $PM_{2.5}$ ) à Beyrouth, la capitale du Liban, par l'intermédiaire de deux campagnes de mesures intensives. Une première campagne, estivale, s'est déroulée du 2 au 18 juillet 2011. La deuxième campagne, hivernale, a eu lieu du 28 janvier au 12 février 2012. Les résultats obtenus pour les AO durant ces deux campagnes sont présentés dans ce chapitre. Le site de prélèvement pour les 2 campagnes est le même (Faculté des Sciences de l'Université Saint Joseph de Beyrouth; Mar Roukos Mansourieh;  $35,56^\circ$  E,  $33,86^\circ$  N). Il est situé dans la proche banlieue de la ville de Beyrouth à 6 km au nord-est du centre-ville, 8 km au nord-est de l'aéroport de Beyrouth et à 1,5 km de la région de Mansourieh, une région fortement urbanisée. Par ailleurs, le site de mesure est entouré par des arbres de pins au nord et au sud-est.

Un préleveur à haut débit ( $30 \text{ m}^3/\text{h}$ ) muni d'une tête de prélèvement  $PM_{2.5}$  a été utilisé pour la collecte des particules fines sur des filtres en quartz ayant un diamètre de 142 mm. Avant le prélèvement, les filtres sont mis au four à  $550^\circ\text{C}$  afin d'éliminer toute trace de matière organique. Après le prélèvement, les filtres sont conditionnés à  $-18^\circ\text{C}$  au réfrigérateur. Pour chaque filtre, un poinçon de  $1,5 \text{ cm}^2$  a été utilisé pour la détermination du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC) en utilisant une méthode thermo-optique par transmission décrite par Brich et

Carry (1996). Les analyses ont été effectuées au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) par l'intermédiaire d'un instrument Sunset-lab suivant le protocole EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010). La spéciation moléculaire des AO a été analysée au Centre d'Analyses et de Recherche de la Faculté des Sciences de l'Université Saint Joseph de Beyrouth (CAR-FS-USJ) selon une méthodologie qui a été utilisée précédemment par El Haddad et al. (2011), Claves et al. (2004) et Jaoui et al. (2005). La méthode d'analyse consiste à extraire aux ultrasons la moitié de chaque filtre pendant 30 minutes et à 50 °C dans un mélange de 30 ml d'acétone et de dichlorométhane (50:50 v/v). Avant l'extraction, 50 µl de chacun des étalons internes (cis-ketopinic acid, trans-p-menth-6-ène-2-one et le bornyl acétate) sont ajoutés aux filtres puisque la méthode de quantification par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) se fait par étalonnage interne. Après l'extraction, le substrat récupéré est réduit à un volume de 200 µl sous flux d'azote. Une quantité de 2 µl de l'extrait obtenu est alors analysée par GC/MS pour la quantification des composés apolaires. Pour les composés polaires qui contiennent des fonctions alcools et acides, leur quantification directe par GC/MS est impossible. Pour cela, une étape de dérivation est nécessaire. Pour la dérivation, 50 µl de l'extrait sont mélangés à 50 µl de BSTFA/TMCS (triméthylsilyltrifluoroacétamide avec du triméthylchlorosilane utilisé en tant que catalyseur) et 10 µl de pyridine à 70 °C dans une étuve pendant 2 heures. Cette étape consiste à transformer les groupements hydroxyles et carboxyles en leurs dérivés triméthylsilylés. A la fin de cette étape, 2 µl de l'extrait sont analysés par GC/MS.

Les analyses ont été effectuées par chromatographie gazeuse (GC ; Varian CP-3800) couplée à un spectromètre de masse Saturn 2000 (MS à trappe d'ions équipé d'un module d'ionisation externe opérant par impact électronique à 70 eV). La GC est équipée d'une colonne capillaire TR-5MS (30 m de longueur x 0.25 mm diamètre intérieur x 0.25 µm épaisseur film; 5 % diphenyl, 95 % diméthylpolysiloxane). Les extraits sont injectés en mode « split » à une température de l'injecteur de 280 °C. Le temps d'analyse dure environ 60 minutes pour chaque injection selon un programme de température du four de la GC qui commence à 65 °C pour 2 minutes suivi d'une rampe de 6 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 300 °C suivi d'un palier à 300 °C pendant 20 minutes. Par ailleurs, plusieurs composés utilisés comme traceurs pour des AO primaires et secondaires, ont été identifiés. Ces composés incluent des acides dicarboxyliques (les acides tétra-, octa- et hexa-decanoïques, ainsi que l'acide malique, l'acide oleique, l'acide oxalique, l'acide azélaïque et l'acide butanedioïque), des produits d'oxydation de l'isoprène (le 2-méthyltétrol et l'acide 2-méthylglycérique), des produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (l'acide pinique, l'acide pinonique, l'acide 3-hydroxyglutarique, l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique et l'acide diméthylglutarique), l'acide  $\beta$ -caryophyllinique (produit d'oxydation du  $\beta$ -caryophyllène) et le lévoglucosane utilisé comme traceur pour la

combustion de la biomasse. Pour la quantification de ces composés, une vingtaine de standards authentiques ont été injectés individuellement en balayant le spectromètre de masse suivant un intervalle de  $m/z$  allant de 50 à 550 u.m.a. Pour les composés résultant de l'oxydation de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -caryophyllène et en absence de standards authentiques, des standards suppléants ont été utilisés. Le méso-erythritol a été utilisé pour les produits d'oxydation de l'isoprène, l'acide malique pour les produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène à l'exception de l'acide pinique et de l'acide pinonique (ces deux composés possèdent des standards authentiques) et l'acide pinique pour l'acide  $\beta$ -caryophyllinique (produit d'oxydation du  $\beta$ -caryophyllène).

Les résultats obtenus pour la matière carbonée et les composés organiques durant la campagne estivale sont résumés ci-dessous. OC et EC ont été quantifiés avec des concentrations moyennes de 5,6 et 1,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivement. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans d'autres études réalisées dans le bassin méditerranéen (1-1,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour EC et 3-5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour OC, Sciare et al., 2005 ; Lonati et al., 2007). La variation temporelle du ratio OC/EC a atteint une valeur maximale les 11 et 16 juillet 2011; la formation des AOS a aussi augmenté pendant ces deux jours. Une concentration de lévoglucosane moyenne de 49  $\text{ng}/\text{m}^3$  a été observée, avec des concentrations maximales observées la nuit et des concentrations minimales le jour. Les acides carboxyliques qui sont supposés ici être associés à la cuisson, ont été quantifiés avec des concentrations moyennes de 77, 323 et 200  $\text{ng}/\text{m}^3$  pour les acides tétradécanoïque, hexadécanoïque et octadécanoïque, respectivement. Des concentrations maximales sont observées durant la journée et des concentrations minimales la nuit. Ces concentrations maximales indiquent que ces composés sont liés aux activités anthropiques qui ont lieu principalement durant la journée. Par ailleurs, une bonne corrélation entre l'acide hexadécanoïque et l'acide tétradécanoïque ( $R = 0.88$   $p < 0.05$ ) d'une part et l'acide hexadécanoïque et l'acide octadécanoïque ( $R = 0.8$   $p < 0.05$ ) d'autre part suggèrent que ces composés proviennent d'une même source, probablement la cuisson. Les acides malique et azélaïque, qui sont des produits d'oxydation des acides tétradécanoïques, hexadécanoïques et octadécanoïques, ont été mesurés avec des concentrations moyennes de 113 et 30  $\text{ng}/\text{m}^3$ , respectivement. Ces concentrations moyennes élevées sont liées aux concentrations élevées de leurs précurseurs. Ces composés ont atteint une valeur maximale entre le 9 et le 11 juillet. Cette variabilité temporelle est due au fait que durant ces deux jours la température a atteint une valeur maximale de 28 °C, qui aurait pu favoriser les réactions d'oxydation de leurs précurseurs durant cette période. Cette variabilité temporelle, observée aussi pour leurs précurseurs (l'acide hexadécanoïque par exemple) suggère que ces composés proviennent d'une même source.

Parmi les AOS biogènes (AOSB) mesurés durant cette campagne, les produits d'oxydation de l'isoprène tels que le 2-méthylérythritol (détecté en atmosphère pauvre en  $\text{NO}_x$ ) et l'acide 2-méthylglycérique (détecté en atmosphère riche en  $\text{NO}_x$ ) ont été mesurés avec des concentrations moyennes de 1,8 et 2,64  $\text{ng}/\text{m}^3$ , respectivement. Ces valeurs observées sont faibles par rapport aux valeurs mesurées dans des milieux ruraux en Europe et comparables aux valeurs obtenues sur un site urbain à Marseille, France (El Haddad et al., 2011). Ces faibles concentrations sont dues au fait que le site de mesure est entouré par des pins qui n'émettent pas de quantités importantes d'isoprène et que la végétation n'est pas très importante au Moyen-Orient. Des concentrations maximales ont été observées entre les 10-12 et 15-17 juillet, périodes pendant lesquelles la température de 28°C était maximale durant la campagne de mesure. Ces variations temporelles, qui ont aussi été observées pour l'acide malique (voir plus haut), suggèrent donc l'importance durant cette période des réactions d'oxydation. Les produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène tels que les acides piniques et pinoniques ont été mesurés avec des concentrations moyennes de 16 et 8  $\text{ng}/\text{m}^3$ , respectivement. L'acide 3-hydroxyglutarique et l'acide 3-méthyl-1,2,3-butane tricarboxylique ont été détectés avec des concentrations moyennes de 34 et 7  $\text{ng}/\text{m}^3$ , respectivement. Ces concentrations importantes de produits d'oxydation issus d'une deuxième génération indiquent que les réactions de photooxydation qui dépendent de l'insolation et de la chaleur étaient favorisées durant cette période. Les variations temporelles pour ces produits sont comparables à celle obtenues pour les produits d'oxydation de l'isoprène. La bonne corrélation ( $R = 0.78$   $p < 0.05$ ) entre l'acide 3-hydroxyglutarique et l'acide 3-méthyl-1,2,3-butane tricarboxylique suggère une même origine (AOSB). La concentration moyenne de l'acide  $\beta$ -caryophyllinique est 11  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Les variations temporelles semblables observées pour les produits d'oxydation de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -caryophyllène, indiquent une provenance d'une source similaire (végétation).

Par ailleurs, une quantification de la contribution des sources de OC a été effectuée. Au total, six sources primaires, anthropiques et biogènes ont été choisies en se basant sur les traceurs dont les concentrations ont été quantifiées durant cette étude. Ces sources comprennent la combustion de la biomasse, la combustion des carburants fossiles, la cuisson et trois catégories de composés organiques volatils (COV) biogènes (isoprène, monoterpènes et sesquiterpènes). Ces COV sont des précurseurs qui mènent par oxydation à la formation des AOSB. L'estimation de la contribution des sources a été basée sur la combinaison de plusieurs méthodologies trouvées dans la littérature. Pour l'estimation de OC provenant de la combustion de la biomasse, un facteur de 7,35 (Gelencsér et al., 2007) qui provient de mesures à l'émission est utilisé. La concentration du lévoglucosane est donc multipliée par ce facteur afin d'estimer OC qui provient de la combustion de la biomasse. Pour la combustion des carburants fossiles, la valeur totale d'EC est multipliée par 0,58. Ce facteur a été

calculé à partir de mesures à l'émission dans le tunnel de Birmingham où le parc automobile (90 % des véhicules fonctionnent à l'essence) est semblable à celui présent au Liban. Les acides tétradécanoïque, hexadécanoïque et octadécanoïque ont été utilisés comme traceurs de la cuisson des aliments avec un facteur 3 pour obtenir OC. Ce facteur a été déduit de mesures à l'émission effectuées aux États-Unis (Schauer et al., 2002). La méthode développée par Kleindienst et al. (2007) a été utilisée pour le carbone organique secondaire biogène (BSOC). Cette méthode permet de transformer les concentrations mesurées de traceurs spécifiques d'un COV précurseur en des concentrations de carbone organique secondaire (SOC) en utilisant des fractions massiques spécifiques à chaque traceur. Ces fractions massiques ont été calculées à partir d'expériences effectuées en chambre de simulation. A titre d'exemple, la somme des concentrations des traceurs issus de l'isoprène (le 2-méthylérythritol et l'acide 2-méthyl glycérique) a été multipliée par 6,45 (facteur calculé par Kleindienst et al. (2007) à partir d'expériences en chambre de simulation). Pour l' $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -caryophyllène, des facteurs de 4,32 et 43,47 ont été utilisés pour leurs traceurs respectifs. Par ailleurs, afin d'obtenir les concentrations de SOC qui proviennent des monoterpènes et sesquiterpènes à partir des concentrations de SOC de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -caryophyllène, des facteurs de 3,2 et 3,6 ont été utilisés (Geron and Arnts, 2010). Ces facteurs ont été calculés à partir de mesures à l'émission des pins, car le site est entouré de pins.

La contribution de la combustion de la biomasse est estimée à  $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et donc 6 % de la masse totale de OC. Celle de la combustion des carburants fossiles qui est basée sur les concentrations de EC est estimée à  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et donc 18 % de la masse totale de OC. La cuisson des aliments est estimée contribuer une valeur de  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , soit 30 % de la masse totale de OC. Pour la fraction secondaire de OC,  $26 \text{ ng}/\text{m}^3$  proviennent de l'isoprène,  $1,7 \text{ ug}/\text{m}^3$  des monoterpènes et  $1,7 \text{ ug}/\text{m}^3$  des sesquiterpènes. Ces valeurs calculées correspondent à 0,5, 31 et 31 % de la masse totale de OC, respectivement. Par conséquent, la somme des sources anthropiques et biogènes représente 118 % de la masse totale de OC. Cette valeur calculée est dans la limite des incertitudes liées aux méthodes de mesures et aux profils des sources. Une estimation des incertitudes a été effectuée en tenant compte des incertitudes liées aux mesures des traceurs des profils des sources et aux facteurs utilisés pour la caractérisation des sources. Pour EC, l'incertitude analytique est de l'ordre de 25 % (Schmid et al., 2001). Pour les profils des sources, l'incertitude est liée à la variabilité des ratios traceurs/OC qui est de 20 à 60 %. En résumé, l'incertitude varie entre 22 et 61 % pour la combustion de la biomasse, entre 37 et 51 % pour la combustion des carburants fossiles, 49 % pour la cuisson et 58 % pour les AOSB. Par ailleurs, les facteurs utilisés ici sont déduits de mesures effectuées en Europe et aux États-Unis et pourraient donc ne pas être représentatifs des émissions au Liban. Par conséquent, une amélioration de la catégorisation des sources à Beyrouth semble

nécessaire.

Durant la campagne hivernale qui s'est déroulée du 28 janvier au 12 février 2012, 20 filtres ont été prélevés suivant un pas de temps de 12 heures. Durant le jour, le prélèvement a duré de 7h00 à 18h50 et la nuit de 19h00 à 6h50 du jour qui suit. Les précipitations ont interrompu à plusieurs reprises l'échantillonnage des filtres durant cette campagne, ce qui a résulté en un nombre réduit d'échantillons : 20 filtres au lieu de 32 par comparaison à la campagne estivale de juillet 2011 pour une période similaire.

Les filtres conditionnés à -18 °C au réfrigérateur ont été soumis à des analyses pour OC et EC ainsi qu'à des analyses de spéciation moléculaire des AO à l'aide de traceurs primaires et secondaires par GC/MS. Le même protocole expérimental détaillé précédemment a été utilisé. En plus des composés identifiés et quantifiés en été, 5 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (pyrène, anthracène, chrysène, fluorène et fluoranthène) et deux sucres (glucose et mannitol) ont été quantifiés.

Les résultats montrent que le lévoglucosane, les sucres et les acides dicarboxyliques tels que les acides tétradécanoïques et hexadécanoïques ont été quantifiés avec les concentrations les plus fortes tandis que les HAP, les autres acides carboxyliques tels que les acides malique et oxalique et les AOSB ont les concentrations les plus faibles. Une concentration moyenne de 4,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour OC et une concentration de 1,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour EC ont été mesurées. Pour le ratio OC/EC qui est une indication de la présence de composés d'origine secondaire, des valeurs maximales de l'ordre de 3 à 4 ont été observées ; ces valeurs sont plus faibles que les valeurs maximales de l'ordre de 6 à 7 mesurées durant l'été. Ce résultat est cohérent avec les concentrations des AOSB qui sont 6 fois moins élevées en hiver qu'en été, ce qui reflète des réactions de photo-oxydation beaucoup moins rapides en hiver qu'en été. Une concentration moyenne du lévoglucosane de 306  $\text{ng}/\text{m}^3$  a été obtenue (49  $\text{ng}/\text{m}^3$  en été). Cette variation saisonnière est due à la combustion du bois en hiver pour le chauffage dans le secteur résidentiel. Les concentrations des sucres sont 2 à 57  $\text{ng}/\text{m}^3$  pour le glucose et 35 à 171  $\text{ng}/\text{m}^3$  pour le mannitol. Ces concentrations sont comparables à celles mesurées dans d'autres régions, e.g., en Chine (Fu et al., 2008). Ces composés, utilisés comme traceurs des émissions biogènes primaires provenant des spores et des pollens, ont des concentrations plus élevées durant la journée. Durant l'été, ces composés avaient des concentrations plus élevées avec un ratio été/hiver supérieur à 1,7. Ceci est dû au fait que les températures plus élevées et l'insolation intense favorisent les émissions naturelles de spores et de pollens.

Les concentrations moyennes observées pour les acides tétradécanoïque, hexadécanoïque, octadécanoïque et oléique sont 32, 77, 115 et 10 ng/m<sup>3</sup>, respectivement. Ces composés ont été observés avec des concentrations plus élevées durant le jour probablement à cause des activités anthropiques plus importantes (e.g., cuisson des aliments). En été, ces composés ont été quantifiés avec des concentrations plus élevées d'un facteur supérieur à 3. Ceci est dû au fait que durant l'été, une partie des activités liée à la cuisson des aliments a lieu à l'extérieur alors qu'en hiver ces émissions liées à la cuisson sont générées principalement à l'intérieur des résidences. Par ailleurs, les précipitations qui ont eu lieu en hiver ont lessivé une partie de ces particules. Les concentrations moyennes observées de l'acide malique et de l'acide azelaïque sont 13 et 25 ng/m<sup>3</sup>, respectivement. Ces concentrations étaient plus élevées durant l'été à cause de l'insolation intense qui favorise les réactions de photo-oxydation responsable de la formation de ces composés. Les HAP ont des concentrations moyennes de 19 ng/m<sup>3</sup> pour le pyrène, 7 ng/m<sup>3</sup> pour le fluoranthène, 2 ng/m<sup>3</sup> pour le chrysène, 3 ng/m<sup>3</sup> pour l'anthracène et 2 ng/m<sup>3</sup> pour le fluorène. Ces concentrations sont comparables à celles mesurées par exemple au Massachusetts aux États-Unis (Allen et al., 1996). Ces HAP n'avaient pas été identifiés ni quantifiés durant la campagne d'été. Ceci est dû au fait qu'en été les concentrations des HAP sont moins élevées qu'en hiver à cause des températures élevées qui favorisent le transfert de certains composés de la phase particulaire vers la phase gazeuse. Les concentrations moyennes obtenues pour les produits d'oxydation de l'isoprène sont de l'ordre de 0,8 ng/m<sup>3</sup>. Ces concentrations sont 5 fois moins élevées que celles obtenues en été. Pour les produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, une variabilité saisonnière similaire (facteur de 6) entre l'été (124 ng/m<sup>3</sup>) et l'hiver (19 ng/m<sup>3</sup>) est observée. Le produit d'oxydation du  $\beta$ -caryophyllène a une concentration moyenne de 1 ng/m<sup>3</sup> par rapport à une valeur moyenne de 11 ng/m<sup>3</sup> en été. La variabilité saisonnière des AOSB résulte d'émissions de COV biogènes et de réactions de photo-oxydation plus faibles en hiver qu'en été.

Afin d'examiner l'effet du transport à longue distance et l'origine des masses d'air arrivant à Beyrouth en été et en hiver, le modèle lagrangien FLEXPART a été utilisé. Les résultats obtenus indiquent que durant la campagne d'été, les concentrations élevées obtenues pour les AOSB, les produits d'oxydation des acides carboxyliques tels que les acides malique et oxalique et les valeurs élevées du ratio OC/EC sont associées à des masses d'air provenant d'Europe de l'Est, en particulier de Turquie et de Grèce. Les faibles concentrations observées pour ces composés sont associées à des sources locales. Durant l'hiver, les faibles concentrations observées pour ces mêmes composés sont associés à des masses d'air provenant du Moyen-Orient, d'Égypte et de Jordanie. Ces régions, qui sont couvertes en grande partie par du sol de type désertique, ne contribuent pas de manière significative aux concentrations des AO. En revanche, les concentrations élevées observées

en hiver sont associées à des sources locales. Ceci indique qu'en hiver, OC est dominé par des sources primaires et locales tandis qu'en été, OC est dominé par la fraction secondaire telle que les AOSB.

Une catégorisation des sources de OC a été réalisée suivant la même méthode que celle utilisée pour la campagne estivale. Les résultats montrent que 89 % de OC est d'origine primaire. Cette fraction est largement supérieure à la valeur de 47 % calculée pour l'été. En particulier, OC provenant de la combustion de la biomasse représente 50 % avec  $2,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en hiver contre une valeur de 6 % ( $0,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en été. Ceci est dû à la combustion du bois pour le chauffage dans le secteur résidentiel en hiver. Par ailleurs, les AOSB contribuent 11 % de la masse totale de OC avec une concentration d'environ  $500 \text{ ng}/\text{m}^3$  contre une contribution de 53 % ( $3000 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) en été.

## **Bibliographie**

- 1-Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., 1996. Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts Environmental Science & Technology, 30, 1023-1031
- 2-Brich, E., Cary, A., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. Aerosol Science and Technology, 25, 221-241.
- 3-Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., Putaud, J. P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. Atmospheric Measurements Techniques, 3 (1), 79-89.
- 4-Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., Maenhaut, W., 2004. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. Science, 303 (5661), 1173-1176.
- 5-El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A., Jaffrezo, J. L., 2011. Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. Atmospheric Chemistry Physics. 11 (5), 2059-2079.

- 6-Fu, P.Q., Kawamura, K., Okuzawa, K., Aggarwal, S.G., Wang, G., Kanaya, Y., Wang, Z., 2008. Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, D19107. doi:10.1029/2008JD009900.
- 7-Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research*, 112 (D23), D23S04.
- 8-Geron, C. D., Arnts, R. R., 2010. Seasonal monoterpene and sesquiterpene emissions from *Pinus taeda* and *Pinus virginiana*. *Atmospheric Environment*, 44 (34), 4240-4251.
- 9-Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenber, J.H., Edney, E.O., 2005. Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes. *Environmental Science and Technology*, 39, 5561-5673.
- 10- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 (4), 1053-1123.
- 11- Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenber, J. H., Lewis, C. W., Bhave, P. V., Edney, E. O., 2007. Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location. *Atmospheric Environment*, 41 (37), 8288-8300.
- 12- Lonati, G., S. Ozgen, Giugliano, M., 2007. Primary and secondary carbonaceous species in PM<sub>2.5</sub> samples in Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 41 (22), 4599-4610.
- 13- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M. O., Maenhaut, W.R., 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the

Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5 (8), 2253-2265.

- 14- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R et al., 2002. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 4. C1-C27 Organic Compounds from Cooking with Seed Oils. *Environmental Science & Technology*, 36 (4), 567-575.
- 15- Schmid, H., Laskus, L., Jrgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.P., Hittenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., 2001. Results of the carbon conference international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, 35 (12), 2111-2121.

Ce chapitre est constitué de Waked, A., Afif, C., Formenti, P., Chevaillier, S., El-Haddad, I., Doussi, J.F., Borbon, A., Seigneur, C. Characterization of organic tracer compounds in PM<sub>2.5</sub> at a semi-urban site in Beirut, Lebanon. Soumis à Atmospheric Chemistry and Physics.

**Charachterization of organic tracer compounds in PM<sub>2.5</sub> at a semi urban site in Beirut, Lebanon (Article ne figurant pas dans cette version car non publié encore)**

Ce chapitre est constitué aussi de Waked, A., Afif, C., Brioude, J., Formenti, P., Chevaillier, S., EL-Haddad, I., Doussin, J.F., Borbon, A., Seigneur, C. Composition and source apportionment of organic aerosol in Beirut, Lebanon, during winter 2012. Préparé pour soumission à Aerosol Science and Technology.

**Composition and source apportionment of organic aerosol in Beirut, Lebanon, during winter 2012 (Article ne figurant pas dans cette version car non publié encore)**



## **Chapitre IV – Modélisation de la pollution de l’air à Beyrouth, Liban.**

### **Résumé**

Une modélisation de la pollution de l’air a été effectuée sur le Liban et plus particulièrement sur Beyrouth et ses banlieues et pour la période du 2 au 18 juillet 2011. Les variables météorologiques et les concentrations des polluants modélisées ont été évalués par comparaison aux mesures effectuées durant la campagne estivale d’ECOCEM-Beirut qui s’est déroulée en juillet 2011. Le modèle météorologique WRF-ARW (Skamarock et al., 2008) a été utilisé pour simuler les champs météorologiques tandis que le modèle de la qualité de l’air Polyphemus/Polair3D (Mallet et al., 2007) a été utilisé pour simuler les concentrations des polluants. Les données d’utilisation des sols ont été obtenues de la base de données USGS. Les conditions initiales et aux limites pour la météorologie ont été obtenues des données NCEP (National Centers for Environmental Prediction). Le cadastre des émissions développé durant cette thèse (voir chapitre 2) a été utilisé pour générer les émissions anthropiques tandis que le modèle MEGAN a été utilisé pour les émissions biogènes. Ces émissions ont été réparties en espèces modèles (POA, SOA, EC, Toluène, Xylène...) selon les paramétrisations de Simpson et Passant (Simpson et al., 2003 ; Passant et al., 2002). Il est à signaler que les émissions des feux de forêts ont été exclues du fait que ces émissions ont été calculées pour l’année 2009. Par ailleurs, les feux de forêts pour l’année 2011 n’étaient pas disponibles. Pour les conditions initiales et les conditions aux limites, les sorties du modèle global MOZART-4 (Emmons et al., 2010) ont été utilisées. Dans Polair3D, le mécanisme chimique CB05 a été utilisé pour la chimie de la phase gazeuse (Yarwood et al., 2005 ; Kim et al., 2011) et le module SIREAM (Debry et al., 2007) a été utilisé pour la répartition en taille des aérosols. Le module H<sup>2</sup>O (Couvidat et al., 2012) a été utilisé pour les aérosols organiques et la thermodynamique des aérosols inorganiques a été simulée à l’aide du module ISORROPIA (Nenes et al., 1998).

Pour la modélisation de la météorologie, 3 domaines emboîtés ont été choisis : le plus grand domaine D3 avec une résolution spatiale de 25 km x 25 km couvre la région du Moyen-Orient et une partie de l’Europe de l’Est et de l’Afrique du Nord, le deuxième domaine D2 avec une résolution spatiale de 5 km x 5 km couvre le Liban et le plus petit domaine D1 avec une résolution spatiale de 1 km x 1 km couvre la ville de Beyrouth et ses banlieues. Pour la modélisation de la qualité de l’air, seuls les domaines D1 et D2 ont été utilisés.

Plusieurs simulations ont été effectuées avec WRF pour identifier la meilleure simulation météorologique qui sera utilisée par la suite pour fournir les champs météorologiques pour la modélisation de la qualité de l’air. Plusieurs paramètres numériques et physiques de WRF ont été testés. Deux paramétrisations de la couche limite atmosphérique (CLA) ont été utilisées : YSU

(Younsei University, une paramétrisation de fermeture non- locale, Hong et al., 2006) et MYNN (Nellor-Yamada-Nakanishi et Niino, une paramétrisation de fermeture locale, Nakanishi et Niino, 2004). Des simulations ont aussi été effectuées avec ou sans module de canopée urbaine (UCM). Par ailleurs, une simulation composée de plusieurs simulations concaténées de deux jours chacune a été effectuée pour tester l'aspect chaotique de la simulation. Cinq simulations ont donc été effectuées avec WRF.

L'évaluation des résultats avec les observations du site de la campagne de mesure d'ECOCEM (aucune autre base de données météorologique fiable était disponible pour cette région et cette période). Les simulations continues donnent de meilleurs résultats que la simulation composée de plusieurs simulations discontinues de deux jours. A titre d'exemple, un biais (MNB) de 44 % est obtenu pour la direction du vent avec la simulation concaténée par comparaison à un MNB de l'ordre de 20 % avec les simulations continues. Ceci est dû au fait que dans la simulation concaténée, les conditions initiales sont générées tous les deux jours alors que dans les simulations continues, les conditions initiales sont générées uniquement au début de la simulation. Ces conditions initiales, qui possèdent une résolution spatiale de 100 km et une résolution temporelle de 6 h, sont utilisées dans un domaine D1 ayant une résolution spatiale de 1 km avec un domaine de 30 km x 40 km.

Parmi les quatre simulations continues qui diffèrent par la paramétrisation de la CLA et l'utilisation de UCM, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la simulation incluant le schéma de fermeture locale MYNN couplé à UCM. Par conséquent, cette simulation a été utilisée pour fournir les champs météorologiques pour la simulation de la qualité de l'air.

Plusieurs simulations de la qualité de l'air ont aussi été effectuées avec Polyphemus/Polair3D : une simulation de base (simulation A1) qui utilise des conditions aux limites de MOZART et l'inventaire des émissions anthropiques de Waked et al. (2012) et trois autres simulations où les conditions aux limites et les émissions ont été modifiées. La simulation A1 a montré une valeur moyenne d'ozone ( $O_3$ ) trop élevée ( $97 \mu\text{g}/\text{m}^3$  à USJ) c'est-à-dire 2 fois plus grande que la valeur mesurée ( $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Dans la simulation A2, les émissions de  $\text{NO}_x$  ont été divisées par 2 et dans la simulation A3, les émissions de COV ont été divisées par 2. La simulation A2 mène à moins de titration de  $O_3$  et donc à une augmentation de la concentration de  $O_3$  à USJ ( $136 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et la simulation A3 mène à une baisse de la concentration de  $O_3$  ( $82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) qui est cependant insuffisante. Dans la simulation A4, les conditions aux limites de  $O_3$  ont été divisées par 2. Les résultats obtenus pour  $O_3$  sont alors satisfaisants ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Par conséquent, les résultats de cette

simulation ont été utilisés dans la suite de l'étude. Il convient de noter que les concentrations moyennes modélisées de CO, NO<sub>x</sub>, COV et PM ne changent pas de manière significative (< 1 %) entre les simulations A1 et A4.

Les résultats de la modélisation montrent des concentrations élevées d'ozone dans les montagnes et des concentrations moins élevées à Beyrouth et dans les grandes agglomérations. Ceci est dû au fait que le rapport COV/NO<sub>x</sub> est plus élevé à l'est du domaine et favorise la production d'ozone. Les concentrations modélisées de NO<sub>x</sub> et PM<sub>2.5</sub> sont plus élevées dans les grandes agglomérations qui sont situées le long de la côte (Beyrouth, Tripoli au nord et Saïda au sud) et dans les régions où sont localisées les centrales électriques, les industries principales et les ports (transport maritime).

L'évaluation du modèle pour O<sub>3</sub> montre des valeurs de biais (MNB) et d'erreur (MNE) de -9 % et 33 %, respectivement. Ces valeurs sont dans la marge des critères de performances recommandés dans la littérature (-15 <MNB< + 15 et 0 <MNE < 35 %, Russel et Dennis, 2000). Pour NO<sub>2</sub>, le MNB de 42 % est comparable à la valeur de 35 % obtenue lors d'une étude en Europe (Matthias et al., 2008). Pour CO, le modèle surestime les concentrations mesurées d'environ 30 %. Les concentrations moyennes de l'isoprène ont été sous-estimées d'un facteur de 1,5 tandis que les concentrations moyennes d' $\alpha$ -pinène ont été surestimées d'un facteur proche de 2. Ceci est dû au fait que les émissions des COV biogènes sont liées à de grandes incertitudes (Guenther et al., 2000 ; Zheng et al., 2010). En ce qui concerne les particules, le modèle reproduit bien les concentrations des PM<sub>2.5</sub>, OC, EC et les sulfates avec des biais (MFB) de -21 %, -59 %, -33 % et 25 %, respectivement. Ces valeurs sont dans la marge des critères de performance (-60 % < MFB < + 60 %) proposés par Boylan et Russel. (2006). Des valeurs de MFB plus élevées sont obtenues pour le nitrate et l'ammonium. Ceci peut être expliqué par les grandes incertitudes liées aux émissions d'ammoniac (NH<sub>3</sub>).

Plusieurs simulations ont été effectuées avec Polyphemus/Polair3D en éliminant à chaque fois une catégorie de sources (e.g., trafic routier, combustion des carburants fossiles, émissions biogènes) afin de pouvoir caractériser les contributions de ces sources au carbone organique dans le domaine D1 (Beyrouth et ses banlieues). Ces résultats ont été alors comparés à ceux obtenus avec la méthode des traceurs (voir chapitre 3). La contribution des sources du carbone organique obtenue avec Polyphemus/Polair3D montre que le trafic routier contribue 35 % (1,14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de la masse totale de OC et la production de l'électricité et de l'énergie dans les secteurs résidentiel et industriel à l'aide de générateurs privés fonctionnant au diesel contribue 34 % (1,11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La production d'électricité avec des générateurs est nécessaire car l'électricité n'est pas générée par l'état 24h/7j.

Les précurseurs biogènes tels que l'isoprène, les monoterpènes et les sesquiterpènes contribuent 8 % ( $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de la masse totale de OC ; 50 % ( $0,135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de cette valeur proviennent du domaine D1, 50 % ( $0,135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) du domaine D2 (le Liban), et le reste des conditions aux limites. Par conséquent, 19 % ( $0,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de OC anthropique proviennent de l'extérieur du domaine D1. De ces 19 %, 65 % ( $0,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) proviennent des émissions du domaine D2 (le Liban à l'exception de Beyrouth) et 35 % des conditions aux limites du domaine D2 (sorties du modèle MOZART).

La comparaison entre les résultats obtenus avec le modèle et ceux calculés avec la méthode des traceurs suggèrent que le modèle surestime d'un facteur 2 les concentrations provenant de la combustion des carburants fossiles. En termes de concentrations, une valeur de  $2,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a été modélisée contre une valeur de  $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  obtenue par la méthode des traceurs. Cependant, cette différence observée se trouve dans la marge des incertitudes associées aux deux approches ( $0,44-1,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour la méthode des traceurs et  $0,88-3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour Polyphemus/Polair3D).

Pour les aérosols organiques secondaires biogènes (AOSB), une valeur de  $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a été modélisée contre une valeur de  $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  obtenue par la méthode des traceurs. Dans le cas des AOSB, une valeur moyenne modélisée de  $6,5 \text{ ng}/\text{m}^3$  a été obtenue pour ISOC (carbone organique provenant de l'isoprène) face à une valeur de  $29 \text{ ng}/\text{m}^3$  avec la méthode des traceurs. Si les incertitudes des deux approches sont prises en compte, un facteur 2 est toujours observé entre ISOC modélisé ( $3-11 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) et ISOC de la méthode des traceurs ( $22-36 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). Ce facteur 2 peut être expliqué par le fait que certains modèles sous-estiment les concentrations d'isoprène d'un facteur proche de 2 (Song et al., 2008). Pour les MSOC (carbone organique provenant des monoterpènes), le modèle sous-estime aussi les concentrations d'un facteur 5,5 ( $0,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le modèle et  $1,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour la méthode des traceurs). Pour SSOC (carbone organique provenant des sesquiterpènes), le modèle sous-estime les concentrations d'un facteur 145. Cette différence peut résulter, d'une part, du fait que les émissions des COV biogènes sont sous-estimées dans les modèles et sont liées à de grandes incertitudes (Guenther et al., 2000 ; Zheng et al., 2010) et, d'autre part, du fait que les conditions limites de MOZART-4 utilisées pour la simulation pour le Liban n'incluent pas les émissions de sesquiterpènes et donc que les concentrations modélisées proviennent uniquement des sources du Liban.

**Bibliographie**

1. Boylan, J. W.; Russell, A.G., 2006. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models *Atmospheric Environment*, 40, 4946 – 4959.
2. Couvidat, F.; Debry, É.; Sartelet, K.; Seigneur, C., 2012. A hydrophilic/hydrophobic organic (H<sup>2</sup>O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research*, 117 (D10), D10304.
3. Debry, É.; Fahey, K.; Sartelet, K.; Sportisse, B.; Tombette, M., 2007. Technical Note: A new Size REsolved Aerosol Model (SIREAM). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (6), 1537-1547.
4. Emmons, L. K.; Walters, S.; Hess, P. G.; Lamarque, J. F.; Pfister, G. G.; Fillmore, D.; Granier, C.; Guenther, A.; Kinnison, D.; Laepple, T.; Orlando, J.; Tie, X.; Tyndall, G.; Wiedinmyer, C.; Baughcum, S. L.; Kloster, S., 2010. Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geoscientific Model Development*, 3 (1), 43-67.
5. Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R., 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmospheric Environment*, 34, 2205-2230.
6. Hong, S.-Y.; Noh, Y.; Dudhia, J., 2006. A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Monthly Weather Review*, 134 (9), 2318-2341
7. Kim, Y., Couvidat, F., Sartelet, K., Seigneur, C., 2011. Comparison of different gas-phase mechanisms and aerosol modules for simulating particulate matter formation. *Journal of Air Waste Management Association*, 61:1–9. 126
8. Matthias, V., Aulinger, A., Quante, M., 2008. Adapting CMAQ to investigate air pollution in north Sea coastal region. *Environmental modelling & software*, 23, 356-368.

9. Mallet, V.; Quélo D.; Sportisse, B.; Ahmed de Biasi, M.; Debry, A.; Korsakissok, I.; Wu, L.; Roustan, Y.; Sartelet, K.; Tombette, M.; Foudhil, H., 2007. Technical Note: The air quality modelling system Polyphemus. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (20), 5479-5487.
10. Nakanishi, M.; Niino, H., 2004. An Improved Mellor–Yamada Level-3 Model with Condensation Physics: Its Design and Verification. *Boundary-Layer Meteorology*, 112 (1), 1-31. Nenes, A., Pandis, S. N. et Pilinis, C., 1998. ISORROPIA : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4(1):123–152.
11. Passant, N., R., 2002. Speciation of U.K. emissions of non-methane VOC, AEAT/ENV/0545 Issue 1.
12. Russell, A; Dennis, R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling *Atmospheric Environment*, 34, 2283 – 2324
13. Simpson, D., Fagerli, H., Jonson, J.E., Tsyro, S., Wind, P., Tuovinen, J.-P., 2003. Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. Part I: unified EMEP model description. Technical Report, EMEP.
14. Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Wang, X.-Y. H. W. et Powers, J. G., 2008. A description of the Advanced Research WRF version 3. NCAR Technical note-475+STR.
15. Song, J.; Vizuete, W.; Chang, S.; Allen, D.; Kimura, Y.; Kemball-Cook, S.; Yarwood, G.; Kioumourtzoglou, M.; Atlas, E.; Hansel, A.; Wisthaler, A. & McDonald-Buller, E., 2008. Comparisons of modeled and observed isoprene concentrations in southeast Texas *Atmospheric Environment*, 42, 1922 – 1940.
16. Waked, A.; Afif, C.; Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment*, 50, 88-96.
17. Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M. et Whitten, G., 2005. Updates to the carbon bond chemical mechanism : CB05 final report to the US EPA, RT-0400675.

18. Zheng, J., Zheng, Z., Yu, Y., Zhong, L., 2010. Temporal, spatial characteristics and uncertainty of biogenic VOC emissions in the Pearl River Delta region, China. *Atmospheric Environment*, 44, 1960-1969.

Ce chapitre est constitué de Waked, A., Seigneur, C., Couvidat, F., Kim., Y., Sartelet, K., Afif, C., Borbon, A., Formenti, P., Sauvage, S. Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 12, 29571-29606, 10.5194/acpd-12-29571-2012.

## **Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut**

### **1. Introduction**

The Middle East region is characterized by a diverse landscape including elevated terrain, semi-arid and Saharan deserts, sea shores and vast plains. Covering fourteen Arab countries as well as Turkey and Iran, the region stretches from Egypt in the West to Iran in the East, Turkey in the North and the Arabian Peninsula in the South. Being an enclosed region, it experiences high pollution episodes, elevated particulate matter (PM) concentrations and major acid deposition problems (Saliba et al., 2006 and references therein). Moreover, anthropogenic emissions are increasing rapidly over this region due to large industrialized areas, the absence of any efficient public transport system, dense traffic areas and high population densities (ESCWA, 2010; Lelieveld et al., 2009). In addition, steady winds originating from eastern Europe as well as intense solar radiation contribute to the formation of high levels of secondary pollutants and other reactive species (Lelieveld et al., 2002 ; Kouvarakis et al., 2000). To date, few studies have been conducted to investigate air pollution in this region. Lelieveld et al. (2002; 2009) and Smoydzin et al. (2012) investigated ozone (O<sub>3</sub>) pollution over the Middle East region and the Arabian Peninsula. The results showed that in the Arabian Peninsula, high levels of O<sub>3</sub> concentrations were observed especially in summer (Liu et al., 2009) due to the highly favorable weather conditions and high local air pollutant emissions (Lelieveld et al., 2009). In particular, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) concentrations in this area are exceptionally high (Stavrakou et al., 2008). As a result, air pollution in this region needs to be investigated, monitored, and reduced. Lebanon, a small developing country in the Middle East region, located on the eastern shore of the Mediterranean Sea, experiences high pollution episodes due to local emissions because of a growing population, especially in urban areas, the absence of any public transport system (MoE, 2005), steady winds

from eastern Europe and Saharan dust storms from the desert (Saliba et al., 2007). Therefore, the country represents a good case study for investigating air pollution in the region. The few measurements conducted in Beirut, the capital city of Lebanon, revealed high levels of nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) with an annual average concentration of 66 µg/m<sup>3</sup> (Afif et al., 2009) and high levels of particulate matter, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, with annual concentrations of 64 and 20 µg/m<sup>3</sup>, respectively (Massoud et al., 2011). The level exceeds World Health Organization (WHO) guideline values of 40 µg/m<sup>3</sup> for NO<sub>2</sub> and 20 and 10 µg/m<sup>3</sup> for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, respectively. Although these measurements provide valuable information on air pollution, they are scarce and limited to a few areas. Therefore, the use of chemical-transport models (CTM) is essential for understanding the spatio-temporal distribution of gaseous and particulate pollutants in the region. Previous studies have focused on simulating the distribution of O<sub>3</sub> over this region using regional CTM. The EMAC chemistry general circulation model (Roeckner et al., 2006) was used to investigate O<sub>3</sub> levels in the Persian gulf region (Leleiveld et al., 2009) and a fully coupled on-line model (WRF-Chem version 3.3.1) (Grell et al., 2005) was used for the Arabian Peninsula (Smoydzin et al., 2012). However, no modeling study has yet been conducted for Lebanon or its capital city Beirut. In this study, the WRF-ARW version 3.3 meteorological model (Skamarock et al., 2008) is used with the Polyphemus/Polair3D CTM (Mallet et al., 2007; Sartelet et al., 2007) to investigate air pollution in Beirut as well as in Lebanon from July 2 till July 18, 2011. WRF has been evaluated against observations in many regions (Borge et al., 2008; Carvalho et al., 2012, Molders, 2008) but, to our knowledge, has never been applied to Lebanon. The Polyphemus/Polair3D CTM has been evaluated over Europe (Sartelet et al., 2007, 2012, Couvidat et al., 2012), Asia (Sartelet et al., 2008), and North America (Sartelet et al., 2012), but not in the Middle East region. This study aims to investigate air pollution in Beirut in July 2011 via meteorological and air quality modeling. The evaluation of WRF and Polyphemus/Polair3D in this region is essential prior to the use of such models for future air quality studies.

The methodology and the model configurations for WRF and Polyphemus/Polair3D are described in Section 2. The evaluation results for the meteorological and chemical simulations against observations are presented and discussed in Sections 3 and 4, respectively. Conclusions are provided in Section 5.

## 2. Method

### 2.1 Modeling domains

For meteorological modeling, three modeling domains were set on a latitude-longitude projection. A mother domain (D3) with 25 km horizontal resolution covering the Middle East region, as well as some parts of eastern Europe, northern Africa and the Mediterranean Sea, and two nested domains with 5 km resolution for Lebanon (D2) and 1 km resolution for Beirut and its suburbs (D1) were adopted. The two nested domains D1 and D2 are used for the air quality model simulations.



Figure 1. The modeling domains D1, D2 and D3 used in this study.

### 2.2 Episode selection and observational data set

The modeling study was conducted from July 2 till July 18, 2011. During this period, meteorological and air quality measurements were conducted at the Faculty of Sciences of the Saint Joseph University campus (USJ site) in the region of Mansourieh (33.86 N ; 35.56 E) distant by 6 km from the center of Beirut. Meteorological measurements included wind speed (anemometer), wind direction (weather vane), surface temperature (thermometer), relative humidity (hygrometer) and atmospheric pressure (barometer). Average temperatures in Beirut exceeded 28 °C and clear

skies were dominant. No precipitation was recorded during this period. These weather conditions, as well as westerly and easterly winds coming from eastern Europe and Asia, respectively, favored oxidant and secondary organic aerosol (SOA) formation. Trace gases including carbon monoxide (CO), NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> were measured on-line on a 1-min basis using trace gas analyzers (Michoud et al., 2012) while VOC were measured on a 1-hour basis using an on-line Thermal Desorption Gas Chromatography with a Flame Ionization Detector (TD-GC-FID) and on a 5-min basis using a Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTRMS). However, only the results obtained from the TD-GC-FID are used for the evaluation of modeled VOC. PM<sub>2.5</sub> samples were collected using a high-volume sampler (30 m<sup>3</sup>/h) on a 12-h basis. They were analyzed for OC and EC using the EUSAAR\_2 protocol (Cavalli et al., 2010), for organic aerosols using a gas chromatography coupled to a mass spectrometry (GC/MS) technique and for inorganic aerosols using an ion chromatography technique (Jaffrezo et al., 1998). The model simulation results are compared with those measurements to evaluate the ability of the model to reproduce major chemical components of photochemical air pollution in Beirut.

### **2.3 Meteorological modeling**

WRF-ARW was used to generate the meteorological fields using a two-way nesting approach with a vertical structure of 24 layers covering the whole troposphere. Initial and boundary conditions were driven by the National Centers for Environmental Prediction (NCEP) global tropospheric analyses with 1° x 1° spatial resolution and 6 h temporal resolution. Topography and land use were interpolated from the United States Geological Survey (USGS) global land covers with the appropriate spatial resolution for each domain.

Physical parameterizations used in the model include the Kessler microphysics scheme (Kessler, 1969), the RRTM long-wave radiation scheme (Mlawer et al., 1997), the Goddard NASA shortwave scheme (Chou and Suarez, 1994), the Grell-Devenyi ensemble cumulus parameterization scheme (Grell and Devenyi, 2002) and the Noah land surface model (Chen et al., 2001). Several physical options such as planetary boundary layer (PBL) dynamics, land surface model as well as several numerical options are available in WRF. A series of model experiments changing one option at a time was conducted to identify the simulation which provides the lowest biases and errors when compared to the observations. Because meteorological models tend to diverge after some integration time (typically two or three days), segmented simulations were also performed. Thus, several two-day restarted simulations were performed to complete an 18 day long simulation. For each simulation, the first 12-hour period was considered as a spin-up period for the model. Because the PBL has an important impact on the near surface wind field, two PBL schemes were tested: the

Yunsai University (YSU) PBL scheme (Hong et al., 2006), which is a non-local closure scheme (Stull, 1988) and the Mellor-Yamada-Nakanishi and Niino (MYNN) level 2.5 scheme (Nakanishi and Niino, 2004), which is a local TKE-based scheme. The MYNN scheme was developed to improve performance of its original Mellor-Yamada model (Mellor and Yamada, 1974). Major differences between the two schemes (MYNN and MY) are the formulations of the mixing length scale and the method to determine unknown parameters. In addition, because the inner domain (D1) includes large urban areas, an urban surface model was used. WRF includes three urban surface models: the urban canopy model (UCM) (Kusaka et al., 2001), which is a single layer model, and two multi-layer models, the Building Environmental Parameterization (BEP) (Martilli et al., 2002) and the Building Energy Model (BEM) (Salmanca et al., 2010). In this study, UCM was used because it includes the anthropogenic heat release, which is not included in the multi-layer models (Kim, 2011). Using UCM, several influential parameters such as the anthropogenic heat flux, road width, and building width and height values typical for Beirut were chosen, whereas for other parameters (urban ratio for a grid, surface albedo of roof, road and wall, thermal conductivity of roof, road and wall, etc.), the values provided by the WRF configuration file were adopted because of a lack of data. Therefore, a reference building width of 11 m (CBDE, 2004) and a road width of 8.5 m were adopted (Chelala, 2008). A building height of 17.9 m was chosen (Chelala, 2008) while the mean annual anthropogenic heat flux (the heat released to the atmosphere as a result of human activities) for Beirut was estimated to be  $17 \text{ W/m}^2$  (IIASA, 2012).

## 2.4 Air quality modeling

The Polyphemus/Polair3D CTM was used. Aerosol modeling was performed using SIREAM (Size Resolved Aerosol Model) (Debry et al., 2007) coupled to the Hydrophilic/Hydrophobic Organic ( $\text{H}^2\text{O}$ ) model for SOA formation (Couvidat et al., 2012), ISORROPIA (Nenes et al., 1998) for inorganic aerosols thermodynamics, and the CB05 chemical kinetic mechanism for gas-phase chemistry (Yarwood et al., 2005; Kim et al., 2009, 2011). SIREAM segregates the particle size distribution into sections and solves the general dynamic equation by splitting coagulation and condensation/evaporation-nucleation (Debry et al., 2007). In  $\text{H}^2\text{O}$ , two anthropogenic and five biogenic SOA precursors species are used as surrogate precursors. In order to account for the fact that primary organic aerosols (POA) are semi-volatile organic compounds (SVOC), an SVOC/EI-POA (Emissions Inventory based POA) value of 5 was adopted following Couvidat et al. (2012) to estimate SVOC emissions.

The USGS land cover was used. Initial and boundary conditions for the outer domain (D2) were

extracted from the output of the Model for Ozone And Related chemical Tracers version 4 (MOZART-4; <http://www.acd.ucar.edu/wrf-chem/mozart.shtml>), which is an off-line global tropospheric CTM (Emmons et al., 2010). It is driven by NCEP/NCAR reanalysis meteorology and uses emissions based on a database of surface emissions of ozone precursors (POET), Regional Emission Inventory in Asia (REAS) and Global Fire Emissions Database (GEFD2). The results are at 2.8° x 2.8° horizontal resolution for 28 vertical levels. It should be noted that a pre-simulation was performed for the D1 (June 24 till July 2) and D2 (June 15 till July 2) domains to eliminate the effect of initial conditions. Outputs from the meteorological model (WRF-ARW) were used to compute vertical diffusion with the Troen and Mahrt (1986) and Louis (1979) parameterizations within the PBL. For horizontal diffusion, the CMAQ parameterization was used (Byun and Schere, 2004). Gas and particle deposition as well as sea-salt emissions were pre-processed using relevant meteorological variables. Biogenic emissions were calculated using the Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN V.2; Guenther et al., 2006). This model, which is designed for global and regional emission modeling, has a global coverage with a 1 km x 1 km resolution.

For anthropogenic emissions, a spatially-resolved and temporally-allocated emission inventory was developed for Lebanon as well as for Beirut and its suburbs in a previous study (Waked et al., 2012). This emission inventory is used here. Emissions were spatially allocated using a resolution of 5 km over Lebanon and a resolution of 1 km over Beirut. The inventory includes the emissions of CO, NO<sub>x</sub>, sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), VOC, ammonia (NH<sub>3</sub>), PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub>. A wide variety of emission sources including road transport, maritime shipping, aviation, energy production, residential and commercial activities, industrial processes, agriculture, and solvent use are included in this inventory. A bottom-up methodology was used for the major contributing sources such as road transport, cement industries and power plant energy production. For other sources, a top-down approach was adopted. Spatial allocation was performed using population density maps, land cover and road network as well as traffic count data and surveys in many regions (Waked and Afif, 2012). Temporal profiles were allocated with monthly, daily, and diurnal resolutions for all sources. The inventory was developed for a base year of 2010.

### **3. Meteorological simulations**

#### **3.1 Model simulation configurations**

The results obtained from WRF were evaluated with meteorological data collected at the USJ

site. Reliable meteorological data at other locations were not available within the D1 and D2 domains, thereby preventing a more complete model performance evaluation. Different simulations from M1 to M5 (Table 1) were performed in order to select the meteorological simulation which has the lowest biases and errors when compared to observations.

**Table 1.** Numerical options and physical parameterizations considered.

Options	M1	M2	M3	M4	M5
UCM	no	yes	yes	no	no
PBL	YSU	YSU	MYNN	MYNN	YSU
Continuous simulations	yes	yes	yes	yes	no*

\* Restart every two days.

For physical parameterizations, the YSU PBL scheme (simulation M2) and the MYNN scheme (simulation M3) were tested with the use of UCM. In addition, two simulations (M1 and M4) with the YSU and MYNN schemes, respectively, were performed without the use of UCM. To test numerical options, a simulation (M5) was performed using segmented simulations with two-day restarts to assess whether the model tends to diverge significantly after 2 days of simulation.

### 3.2 Results

To evaluate a model, several approaches can be used (Gilliam et al., 2006). Here, we compare model simulation results to measurements at one site using model performance statistical indicators that include the root mean square error (RMSE), mean fractional bias (MFB), mean fractional error (MFE), normalized mean bias (NMB), normalized mean error (NME), and the correlation coefficient (see Supplement). The results of the statistical evaluation for wind speed and wind direction at 10 m above ground level (agl), surface temperature, relative humidity, and pressure at 2 m agl are presented in Table 2 for the five simulations tested. Overall, the model is able to reproduce local wind speed, surface air temperature, and pressure with correlations greater than 0.74 (simulation M1). For wind direction and relative humidity, lower correlations (0.2 - 0.4) are obtained. Wind speed and wind direction have values of MFB and NMB in the range of 20 to 60 %. For surface temperature, relative humidity, and pressure, the statistical biases indicate a low over-prediction of 1 to 10 %. Accordingly, RMSE reported values for surface temperature (1.54 °C) and wind speed (1.34 m/s) are low, those of relative humidity (13 %) and pressure (14 hPa) are moderate, and that of wind direction is high (92°, simulation M1). Thus, model predictions of wind

direction are the worst among the five variables. Other studies have shown RMSE values for surface temperature of 2.8 °C in Alaska (Molders, 2008), 3.46 °C in the southern U.S. (Zhang et al., 2006), and 2.82 °C in Paris (Kim, 2011). For wind speed, these values were 3 m/s in Portugal (Carvalho et al., 2012), 1.62 m/s in the southern U.S. (Zhang et al., 2006), and 1.93 m/s in Paris (Kim, 2011). For wind direction, RMSE values of 92° are comparable to the value obtained in the southern U.S. (97°, Zhang et al., 2006 ), but greater than the value obtained in Portugal (52°, Carvalho et al., 2012). Therefore, this meteorological simulation shows satisfactory performance when compared to other similar studies.

**Table 2.** Statistical performance evaluation of the meteorological variables for the WRF simulations.

**Wind speed**

Simulation	RMSE (m/s)	MFB %	MFE %	NMB %	NME %	Correlation
M1	1.34	34	50	43	55	0.74
M2	1.63	39	55	56	66	0.72
M3	1.54	32	56	45	62	0.63
M4	1.33	26	50	33	53	0.63
M5	1.43	35	54	45	60	0.55

**Wind direction**

Simulation	RMSE (°)	MFB %	MFE %	NMB %	NME %	Correlation
M1	92.06	23	41	21	35	0.38
M2	93.5	24	41	21	35	0.36
M3	94.23	20	41	19	34	0.39
M4	94.6	20	42	20	35	0.35
M5	132.48	35	62	44	61	0.23

**Surface air temperature**

Simulation	RMSE (°C)	MFB %	MFE %	NMB %	NME %	Correlation
M1	1.54	5	5	5	5	0.9
M2	1.19	4	4	4	4	0.91
M3	0.88	2	3	2	3	0.91
M4	1.18	4	4	4	4	0.91
M5	1.47	3	5	3	5	0.84

**Relative humidity**

Simulation	RMSE (%)	MFB %	MFE %	NMB %	NME %	Correlation
M1	12.78	4	12	4	12	0.20
M2	13.46	5	13	5	13	0.14
M3	12.65	8	13	8	13	0.31
M4	12.17	7	12	7	12	0.33
M5	11.62	5	11	5	11	0.21

**Atmospheric pressure**

Simulation	RMSE (hPa)	MFB %	MFE %	NMB %	NME %	Correlation
M1	13.83	1	1	1	1	0.98
M2	13.85	1	1	1	1	0.98
M3	14.01	1	1	1	1	0.97
M4	14	1	1	1	1	0.97
M5	13.96	1	1	1	1	0.88

**3.3 Numerical options**

The evaluation of segmented simulations is reported in this section because grid nudging of the NCEP initial and boundary conditions was used in all simulations. Comparison between simulation M5 (segmented simulations with two-day restarts) and the other simulations (M1-M4) showed better correlations for all the variables for the long simulations without segmentation, especially for wind components where M5 gives correlations of 0.55 and 0.23 for wind speed and wind direction respectively, compared to values of 0.74 and 0.38 obtained from a long simulation without segmentation such as M1. For other variables, differences between simulations are not significant. RMSE and other statistical indicator values are comparable between M5 and the continuous simulations. This leads to the conclusion that the model does not diverge significantly after some integration time, which results in part from the small size of the D1 domain and its two-way nesting to greater domains. On the other hand, there is considerable uncertainty in the initial conditions, which are generated every two days in the non-continuous simulations because these initial conditions are provided with a spatial resolution of 100 km to be used in a simulation for Beirut with a spatial resolution of 1 km, thereby leading to biases and errors that are higher than those of a continuous simulation.

### 3.4 Physical parameterizations

The MYNN PBL scheme used with UCM (simulation M3) was found to produce the best statistical results for all the variables. Accordingly, this physical option influences wind speed, surface temperature, relative humidity, and pressure. Using this option leads to the best correlations among all the simulations for all variables except for wind speed. The correlations are 0.63, 0.39, 0.91, 0.31, and 0.97 for wind speed, wind direction, surface temperature, relative humidity, and pressure. For MFB, MFE, NMB and NME, no significant differences are observed among these simulations (M1-M4). In summary, M1 with the YSU scheme gives the best results for wind speed and M3 with the MYNN scheme and UCM gives the best results for wind direction and relative humidity.

### 3.5 Best configuration

Temporal variations for wind speed, wind direction, surface temperature, and relative humidity of the two best selected simulations (M1 and M3) are shown from July 2 0h00 till July 17 0h00, 2011 in Figure 2 because after July 17 0h00, no observations were recorded. The model reproduces wind direction better from July 6 till July 10 in both simulations while from July 2 till July 6 and from July 12 till July 16, the model is not able to reproduce winds originating from the East. The model reproduces satisfactorily relative humidity for the selected period in simulations except on July 4, 5, 15 and 16 when the model over-predicts relative humidity. Surface temperature is better reproduced in simulation M3 than in simulation M1 which over-predicts surface temperature. Lastly, a comparable pattern is observed with lower values for wind speed in simulation M3 due to the use of UCM, which has an effect of decreasing wind speeds due to urbanization. In summary, the model performs better from July 6 till July 10 for all the variables.

Clearly, the PBL scheme influences wind speed, wind direction, and surface temperature (Borge et al., 2008). Temperature is best modeled with the MYNN scheme using UCM. This result agrees with that obtained by Kim (2011) in a simulation over Paris, France. Outside the center of the city, the effect of UCM on temperature is not significant and is compensated by the effect of the PBL scheme. For wind speed and wind direction, no significant variation is observed between M1 and M3. For relative humidity, a better correlation is obtained using the MYNN PBL scheme, and a lower non-significant correlation is obtained for wind speed. Overall, simulation M3 performs slightly better for most variables than simulation M1 particularly for temperature and humidity and

we may consider that the correlation of 0.63 obtained for wind speed in simulation M3 is close to the correlation of 0.74 (systematic error of 18 %) obtained in simulation M1 while the correlation for relative humidity of 0.31 obtained in simulation M3 is significantly different from the value of 0.2 (systematic error of 43 %) obtained in simulation M1. In addition, surface air temperature and wind direction were slightly better modeled in simulation M3 in terms of temporal variation (Figure 2) and NMB (Table 2). Based on these considerations, the results obtained from simulation M3 are used for air quality modeling.

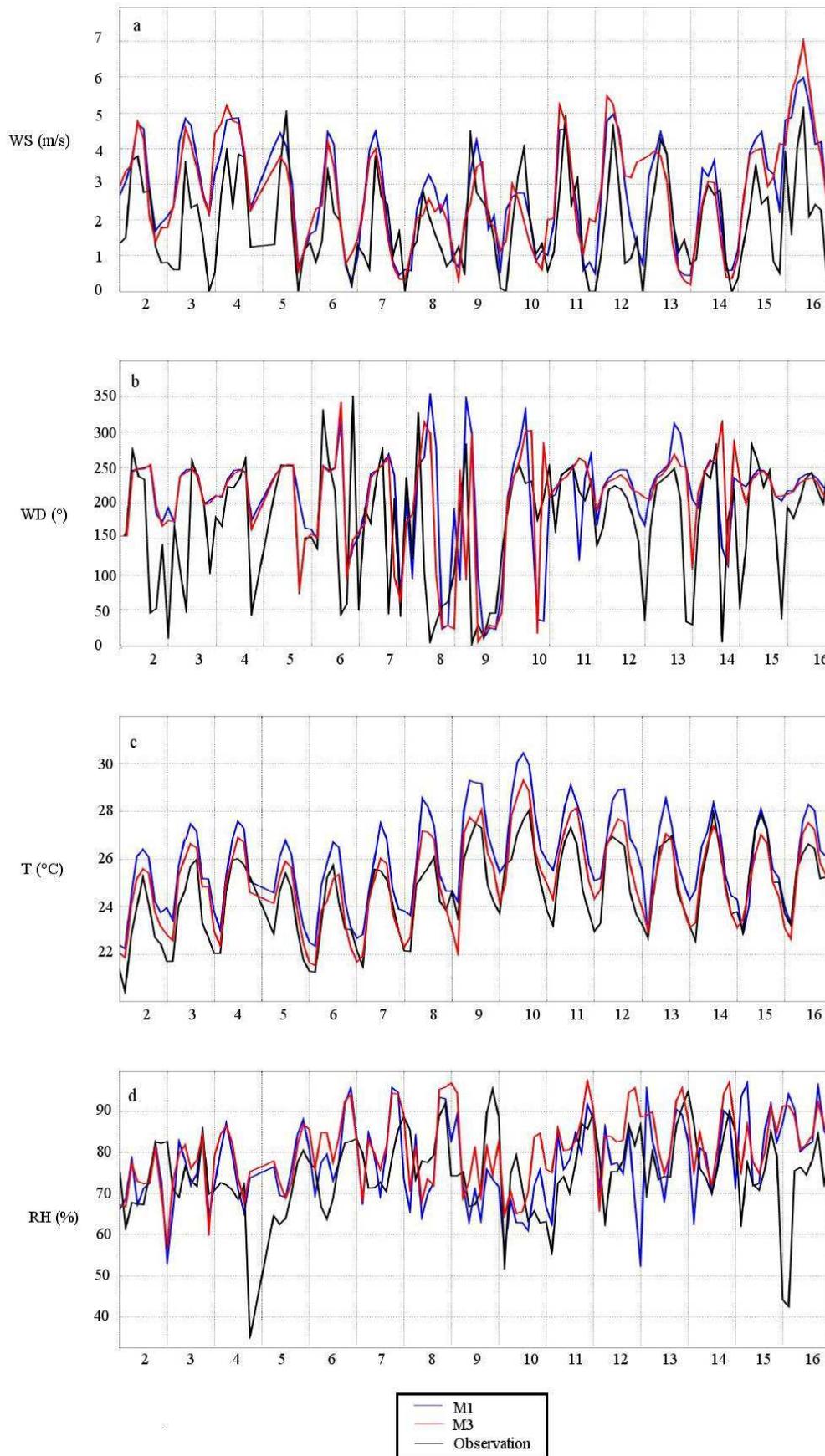


Figure 2. Temporal variation of meteorological variables (observations and model simulations M1

and M3) from July 2 till July 17, 2011; (a) : wind speed (m/s); (b) : wind direction (°); (c) : air temperature (°C); (d) : relative humidity (%)).

#### **4. Air quality simulations**

The results obtained from Polyphemus/Polair3D were evaluated against measurements of gaseous species (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, VOC and CO) and PM<sub>2.5</sub> (total mass and major components) collected at the USJ site. Statistical indicators used for model evaluation include MFB, MFE, mean normalized bias (MNB), and mean normalized error (MNE) (see Supplement)

##### **4.1 Gaseous species**

The base simulation conducted with the MOZART-4 boundary conditions (A1) led to O<sub>3</sub> concentrations within the D1 domain that were too high compared to the observations by nearly a factor of two (see Table 3). Sensitivity simulations were conducted where emissions of NO<sub>x</sub> (A2) and VOC (A3) were reduced by a factor of two; these simulations did not lead to satisfactory O<sub>3</sub> concentrations, in part because of the strong influence of the boundary conditions. A decrease of NO<sub>x</sub> emissions leads to an increase in O<sub>3</sub> concentrations (A2) because the study area is saturated in NO<sub>x</sub>. Moreover, NO<sub>x</sub> concentrations are well reproduced by the model in the base simulation A1. VOC reductions are effective in reducing O<sub>3</sub> concentrations (A3) due to the fact that the area of the study is considered to be VOC-limited, having a VOC to NO<sub>x</sub> ratio in the range of 3 to 5. However, the decrease in O<sub>3</sub> concentrations is insufficient to match the observed concentrations and VOC concentrations are already underestimated by the model in A1 by a factor of 2 to 3 (Table 4). An increase of NO<sub>x</sub> emissions and a decrease of VOC emissions could lead to satisfactory O<sub>3</sub> concentrations, but would lead to non-satisfactory results for VOC and NO<sub>x</sub> modeled concentrations. Therefore, a sensitivity simulation was also conducted with the boundary O<sub>3</sub> concentrations halved (A4). That simulation led to reasonable agreement with the observations for all gaseous species. A comparison between simulation A1 and simulation A4 shows that modifying the O<sub>3</sub> boundary concentrations has negligible effect on CO, NO<sub>x</sub> and PM<sub>2.5</sub> modeled concentrations. Although a recent evaluation of MOZART-4 with ozone study led to satisfactory results (Emmons et al., 2010), a detailed evaluation with PBL O<sub>3</sub> data in the Middle East region has not been conducted because of a lack of data. Better characterization of PBL air pollution concentrations in that region is needed to obtain realistic O<sub>3</sub> boundary concentrations.

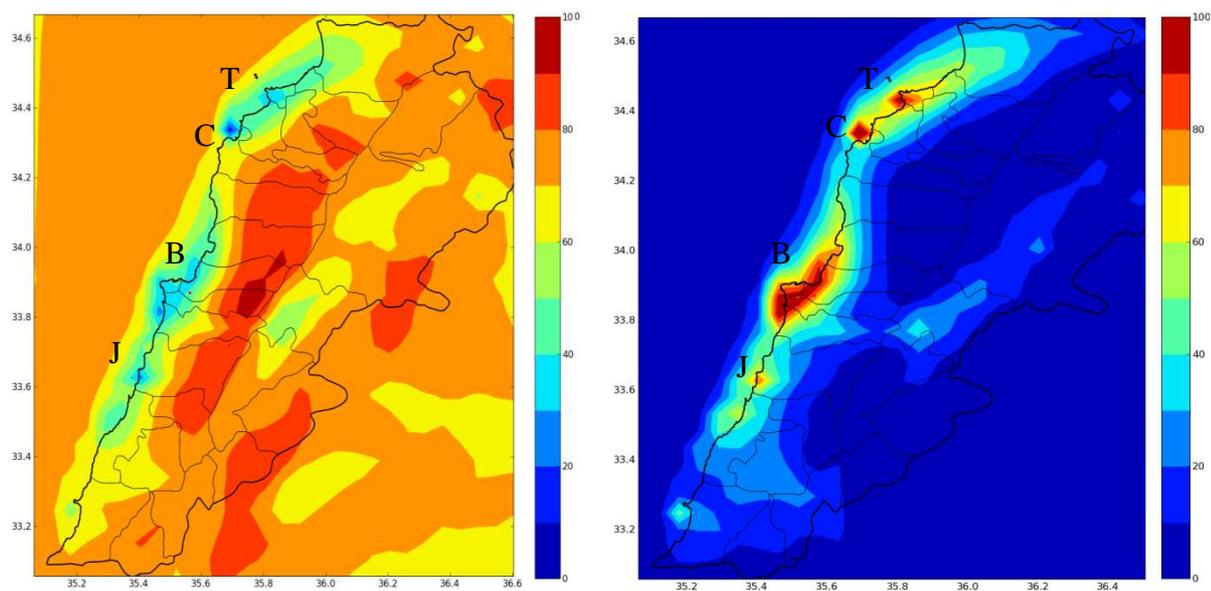
**Table 3.** Results from simulations A1 to A4 from July 2 to July 18, 2011 at USJ.

	O <sub>3</sub> Mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CO Mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	NO <sub>x</sub> Mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>2.5</sub> Mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Observations at USJ	51	519	65	22
A1	95	703	69	20
A2	136	702	31	22
A3	82	702	72	19
A4	50	703	68	20

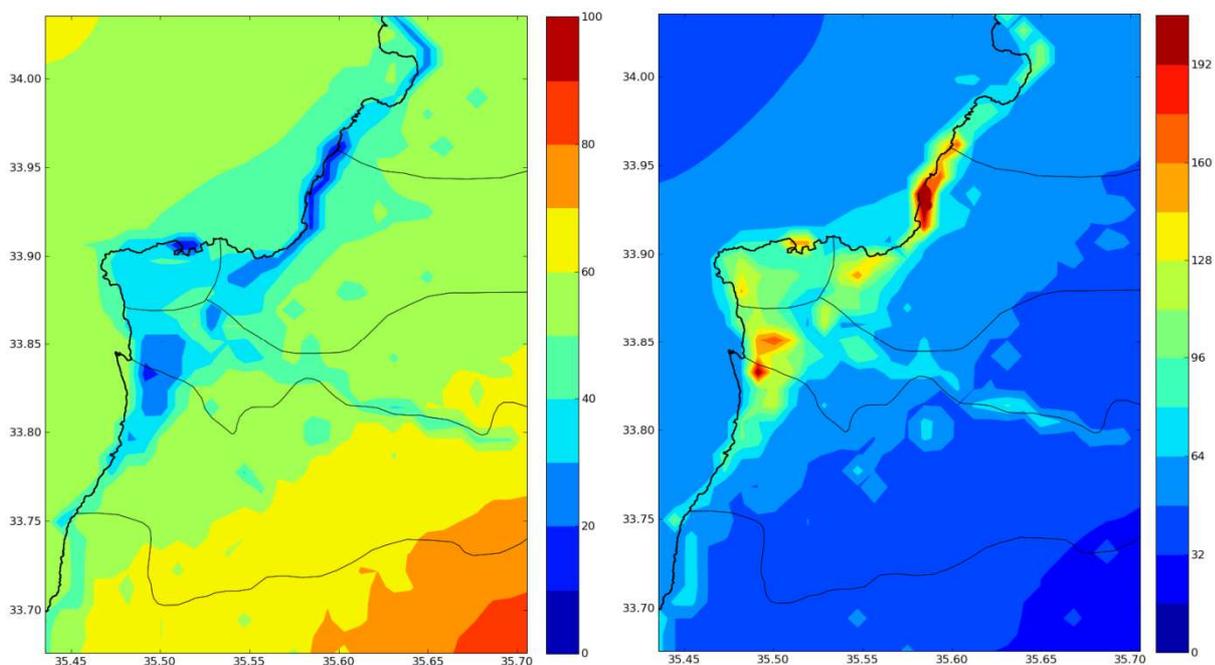
This strong influence of boundary conditions which leads to a significant overestimation of O<sub>3</sub> concentrations may be due to the fact that the MOZART-4 data used during this study have a horizontal resolution of 280 km and are used as boundary conditions for a domain D2 with a horizontal resolution of 5 km. It is possible that the use of an intermediate domain of 25 or 50 km horizontal resolution may decrease the uncertainties generated by the MOZART-4 data. However, an emission inventory for the Middle East region is not currently available and the use of an intermediate domain D3 for air quality simulation is therefore not feasible. In addition, we compared the results of this simulation to O<sub>3</sub> concentrations measured in the summer of 2004 in Beirut at an urban site (Saliba et al., 2006) in order to assess the accuracy of the simulation at a different location than the one where the measurements are performed. Such comparisons are not true evaluations of the model because the years of the simulation and observations differ. Nevertheless, such comparisons may point to some possible biases in the air quality simulation if the differences cannot be justified. The results show a modeled value of 1585  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for CO in both simulations A1 and A4 compared to a measured value of 1213  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . For PM<sub>10</sub>, a value of 47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  was modeled in both simulations compared to a measured value of 44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . The modeled O<sub>3</sub> concentrations are 54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in simulation A1 and 32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in simulation A4, compared to a measured value of 34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Clearly, the results obtained from this evaluation show that simulation A4 with modified O<sub>3</sub> boundary conditions leads to better results for O<sub>3</sub> concentrations and has negligible effect on other pollutants. Therefore, simulation A4 is used below.

Average modeled surface concentrations (over both land and sea) of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and CO from July 2 to 18 are 50, 49 and 700  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in the inner domain (D1) and 72, 10 and 240  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in the outer domain (D2), respectively. The modeled surface spatial distributions of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> concentrations for D2 and D1 (Figures 3 and 4) show lower O<sub>3</sub> concentrations where most NO<sub>x</sub> emissions from

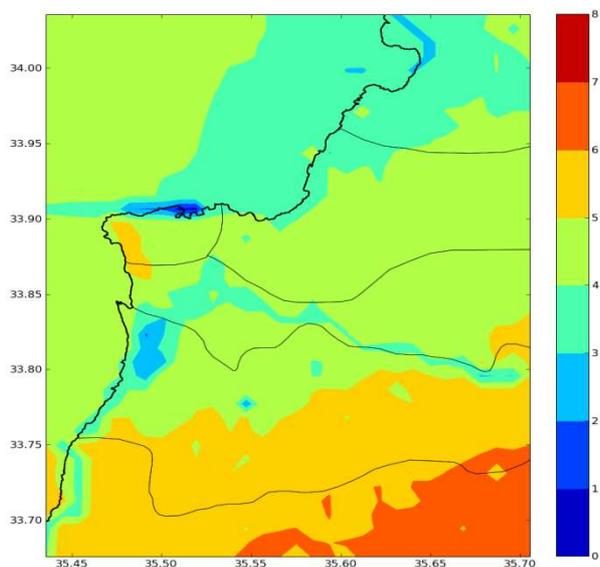
industries, harbors and road traffic occur and higher values in the mountains. Accordingly, higher concentrations of  $\text{NO}_2$  are modeled near the coast in Beirut and its suburbs, in the cities of Tripoli and Chekka in the north and Jieh in the south. Major sources in those areas include dense traffic in urban areas and on highways along the coast, in particular in Beirut and Tripoli, the Zouk power plant located on the coast north of Beirut, the Jieh power plant and the cement plants located in the city of Chekka. Other emissions are generated from the harbors in Beirut and Tripoli and from the international airport located on the coast south of Beirut. Higher  $\text{O}_3$  concentrations modeled in the mountains (east of the domain) might be related to a higher  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  ratio (Figure 5), which is more favorable to  $\text{O}_3$  formation.



**Figure 3.** Modeled average  $\text{O}_3$  concentrations (left) and  $\text{NO}_2$  concentrations (right) in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for the outer domain D2 (T = Tripoli; C = Chekka ; B = Beirut; J = Jieh).



**Figure 4.** Modeled average O<sub>3</sub> concentrations (left) and NO<sub>2</sub> concentrations (right) in µg/m<sup>3</sup> for the inner domain D1.



**Figure 5.** Modeled average VOC/NO<sub>x</sub> ratio for the inner domain D1.

To evaluate the model concentration results at the USJ site, different statistical metrics were calculated for the July 2-18 period, as shown in Table 4.

**Table 4.** Statistical performance evaluation for O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO and some VOC at USJ.

Species	Observed Mean ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Modeled Mean ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	MFB	MFE	MNB	MNE
O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	51	50	-17 %	33 %	-9 %	33 %
NO <sub>x</sub>	65	69	27 %	118 %	74 %	108 %
NO <sub>2</sub>	54	54	16 %	105 %	42 %	76 %
CO	519	703	20 %	41 %	55 %	73 %
TOL	19 <sup>b</sup>	7 <sup>c</sup>	-96 %	97 %	-61 %	62 %
XYL	17 <sup>d</sup>	8 <sup>e</sup>	-87 %	89 %	-55 %	58 %
$\alpha$ -Pinene	0.05	0.1 <sup>f</sup>	37 %	97 %	261 %	301 %
Isoprene	0.62	0.4	-94 %	122 %	-14 %	109 %

(a) A threshold value of 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  was used for observations.

(b) The “TOL” measured species include toluene, ethylbenzene, butylbenzene, isopropylbenzene and propylbenzene.

(c) The “TOL” modeled species includes also other minor monosubstituted aromatics.

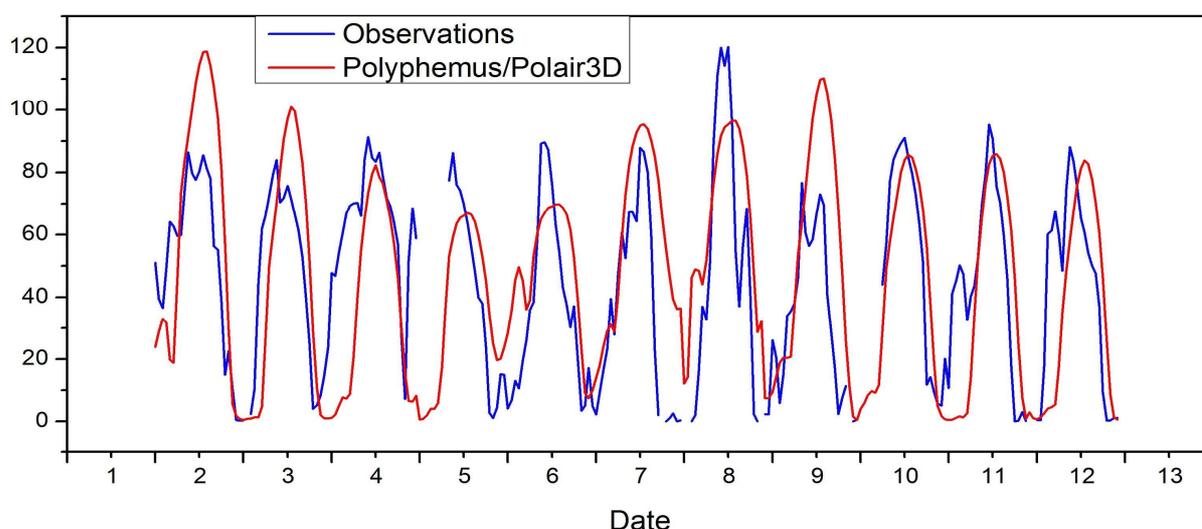
(d) The “XYL” measured species includes xylene, trimethylbenzene and ethyltoluene.

(e) The “XYL” modeled species includes also other minor polysubstituted aromatics.

(f) The “ $\alpha$ -pinene” modeled species includes  $\alpha$ -pinene and sabinene.

The model reproduces satisfactorily O<sub>3</sub> concentrations (bias in the range of 9 to 17 %). MNB and MNE values for O<sub>3</sub> of -9 % and 33 %, respectively, are within suggested performance criteria (Russel and Denis, 2000) of  $\pm$  5-15 % for MNB and 30-35 % for MNE. The mean NO<sub>2</sub> concentration is well reproduced by the model but the hourly concentrations show a positive bias. For NO<sub>2</sub>, the MNB of 42 % is comparable to the reported value of 35 % obtained during a simulation in the North Sea coastal region in Europe in July 2001 (Matthias et al., 2008) and to the day-time and night-time values of -19 % and 31 % reported in Mexico City during the MCMA-2006/MILAGRO field campaign (Zhang et al., 2009). In addition, a MNB of 74 % for NO<sub>x</sub> calculated during this study is in better agreement with observations than the reported value of 101

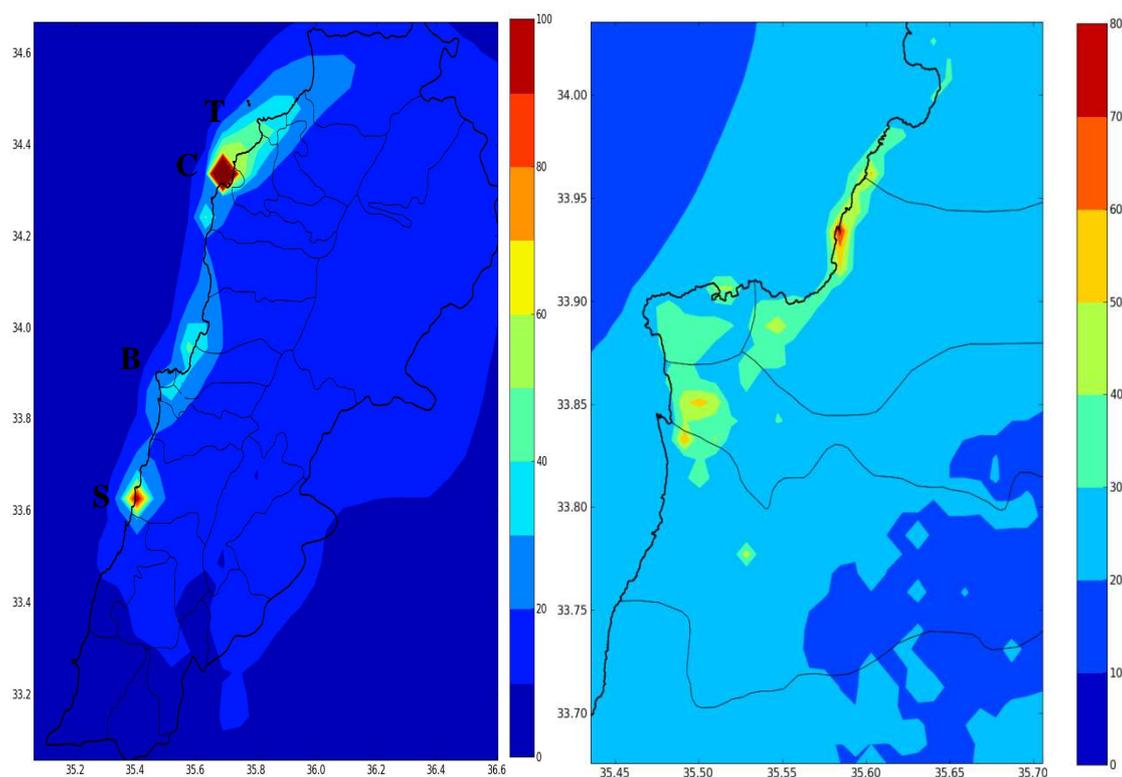
% for a simulation over Nashville, U.S.A, in July 1999 using the CMAQ model (Bailey et al., 2007). CO concentrations show an over-prediction by the model on the order of 30 % on average. These results are comparable to those of other studies conducted in Europe, Mexico and the U.S.A (Matthias et al., 2008; Zhang et al., 2009; Bailey et al., 2007). Biogenic VOC concentrations are small ( $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) for both observations and simulations; they show an over-prediction of  $\alpha$ -pinene by the model by a factor of two and an under-prediction of isoprene on the order of 30 % on average. However, the  $\alpha$ -pinene model species is a surrogate species that includes  $\alpha$ -pinene and sabinène. The MNB value of -14 % reported for isoprene is comparable to the reported values of 14 % and -17 % during a simulation in July 2004 using the MOZART-4 CTM (Horowitz et al., 2007). Anthropogenic VOC such as toluene and xylene are under-estimated by the model by a factor of 2 to 3. Nevertheless, the results obtained are satisfactory because speciated VOC emissions are associated with large uncertainties and modeled VOC concentrations, which are typically not evaluated, are subject to significant bias. Indeed, monoterpene concentrations are underestimated by almost a factor of two in a simulation over the eastern U.S. using the MOZART-4 CTM (Horowitz et al., 2007) due to a significant underestimation in terpene emissions while isoprene emission estimates can differ by more than a factor of 3 for specific times and locations when different driving variables are used in the emissions calculations (Guenther et al., 2006). Temporal variations for  $\text{O}_3$  are shown in Figure 6 from July 2 till July 13, 2011 (no measurements were recorded after July 13). The model reproduces satisfactorily the diurnal variation of  $\text{O}_3$ , with a peak  $\text{O}_3$  concentration occurring between 12 pm and 1 pm for both observed and modeled values on most days. However, on some days (2, 3, and 9 July), a second  $\text{O}_3$  peak is observed between 9 am and 10 am. This second peak is not reproduced by the model.



**Figure 6.** Temporal variation of observed and modeled  $\text{O}_3$  concentrations in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  from July 2 till July 13, 2011.

## 4.2 Particulate pollutants

Modeled  $PM_{2.5}$  average surface concentrations (over both land and sea) from July 2 to 18, 2011 are  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for Lebanon (D2) and  $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for Beirut and its suburbs (D1). The spatial distribution of  $PM_{2.5}$  concentrations (Figure 7) shows higher concentrations ( $> 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in the city of Beirut and its northern suburb, Chekka in the north and Siblino in the south. Dense on-road traffic, industrial sources (Zouk plant north of Beirut and the cement plants near the coast of Chekka and Siblino) and Beirut international airport located south of Beirut lead to significant air pollutant emissions (Waked et al., 2012). Lower  $PM_{2.5}$  concentrations in the eastern part of the domains ( $< 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), are related to the fact that anthropogenic sources in these areas are less significant. This suggests that  $PM_{2.5}$  concentrations are dominated by anthropogenic sources. Indeed, biogenic modeled SOA account for only 4 % of total  $PM_{2.5}$  modeled concentrations in the inner domain D1 and 8 % in the outer domain D2. Compared to the WHO annual guideline of  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and 24-hour average guideline of  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5}$  concentrations exceed these values in large urban agglomerations such as Beirut and Tripoli and in the regions of Chekka and Siblino where several cement plants are located and modeled  $PM_{2.5}$  are above  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



**Figure 7.** Modeled average  $PM_{2.5}$  concentrations in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Lebanon (left) and in the city of Beirut (right). (T = Tripoli; C = Chekka ; B = Beirut ; S = Siblino)

Statistical model performance at the USJ site is presented in Table 5. The observed value for PM<sub>2.5</sub> is a reconstructed mass concentration based on the IMPROVE method (IMPROVE, 2011). Overall, the model reproduces satisfactorily PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, and sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) average concentrations. MFB values in the range of -21 to 25 % and MFE values in the range of 39 to 61 % obtained during this study indicate that the model meets the performance criteria (  $-60 \% \leq \text{MFB} \leq +60 \%$  and  $\text{MFE} \leq 75 \%$  ) suggested by Boylan and Russel (2006). For nitrate and ammonium, there is a large underestimation of the model. This high underestimation could be related to uncertainties in NH<sub>3</sub> emissions. On the other hand, the measured nitrate concentrations could be overestimated due to adsorption of nitric acid on the particulate filters because no denuder was placed upstream of the filters. The MFB and MFE reported values of -59 % and 61 % obtained for OC during this study are in agreement with the values of -37 % and 50 % reported for Europe in another simulation conducted using Polyphemus/Polair3D (Couvidat et al., 2012). In a simulation conducted with the CMAQ model over the eastern U.S., MFB values for PM<sub>2.5</sub>, OC and EC were -3 %, 37 % and 14 %, respectively (Bailey et al., 2007). Those are lower than the values reported here (Table 4). However, for sulfate a MFB of 25 % reported here is lower in absolute value than the value of -35 % reported by Bailey et al. (2007).

**Table 5.** Statistical performance evaluation for PM<sub>2.5</sub>, OC, EC and particulate sulfate, nitrate and ammonium at USJ.

Species	Observed Mean ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Modeled Mean ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	RMSE ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	MFB	MFE
PM <sub>2.5</sub>	21.9	19.93	9.89	-21 %	39 %
OC	5.6	3.24	2.93	-59 %	61 %
EC	1.8	1.17	1.05	-33 %	56 %
Sulfate	6.06	7.35	5.35	25 %	61 %
Nitrate	0.32	0.0049	0.39	-189 %	189 %
Ammonium	1.87	0.32	1.9	-114%	128%

## 5. Conclusion

A modeling study of meteorology and air pollution in Beirut was conducted for the period of July 2-18, 2011 using WRF and Polyphemus/Polair3D. WRF reproduces satisfactorily the diurnal variations for temperature, wind speed, relative humidity and atmospheric pressure and agrees relatively well with observation of wind direction especially from July 6 to July 10, 2011. The WRF results show acceptable performance compared to values reported in other studies in Europe and the United States, however, measurements were available for model performance evaluation only at one site. The air quality modeling results in Beirut, show higher NO<sub>2</sub> concentrations near the coast in the city of Beirut and its northern suburb and lower O<sub>3</sub> concentrations within the city limits. Highest values for PM<sub>2.5</sub>, OC, and EC are modeled within the city limits suggesting that the major sources which lead to the formation of PM<sub>2.5</sub> are anthropogenic sources. The CTM performance evaluation results show that Polyphemus/Polair3D reproduces satisfactorily O<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, and sulfate concentrations. Statistical indicators obtained for the major pollutants are in the range of other studies conducted in Europe and the U.S.A. Furthermore, the O<sub>3</sub> diurnal variation is well reproduced by the model. This modeling study is the first one conducted for Beirut. It provides an overview of the pollutant concentrations in the summer of 2011. Future work should focus on the improvement of the input data such as the emission inventory and the meteorology in order to reduce bias and errors between modeled and observed concentrations. Accordingly, specific emission factors for Lebanon which are not existent up to now are needed as future improvements. These emissions factors could be obtained through measurement campaigns at several point sources. In particular, a measurement campaign in a road tunnel in Beirut is highly recommended in order to obtain specific road transport emission factors representative of the Lebanese fleet. Moreover, the development of a regional emission inventory for the Middle East region would help in reducing biases and errors generated from the boundary conditions due to large uncertainties related to emission inventories in this region. Furthermore, observational data from more than one site typically two or three sites in the city of Beirut are needed to better evaluate the model. In particular, measurements of meteorological variables at many sites are needed to better reproduce the meteorology through data assimilation and measurements of particulate pollutants and gases are needed to evaluate the model accuracy to reproduce these pollutant concentrations in various areas of the study domain.

**6. References**

1. Afif, C.; Dutot, A.; Jambert, C.; Abboud, M.; Adjizian-Gérard, J.; Farah, W.; Perros, P.; Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO<sub>2</sub> concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2 (2), 57-67.
2. Borge, R.; Alexandrov, V.; José del Vas, J.; Lumbreras, J.; Rodriguez, E., 2008. A comprehensive sensitivity analysis of the WRF model for air quality applications over the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 42 (37), 8560-8574.
3. Bailey, E.M.; Gautney, L.L.; Kelsoe, J.J.; Jacobs, M.E.; Mao, Q.; Condrey, J.W.; Pun, B.; Yu, S.Y.; Seigneur, C.; Douglas, S.; Heney, J.; Kumar, N., 2007. A comparison of the performance of four air quality models for the Southern oxidants study episode in July 1999. *Journal of Geophysical Research*, 112, D05306.
4. Boylan, J. W.; Russell, A.G., 2006. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models *Atmospheric Environment*, 40, 4946 – 4959.
5. Byun, D.; Schere, K.L., 2004. Review of the governing equations, computational algorithms and other components of the models-3 community multi scale air quality (CMAQ) modeling system. *Applied Mechanics Review*, 59, 51-57.
6. Carvalho, D.; Rocha, A.; Gomez-Gesteira, M.; Santos, C., 2012. A sensitivity study of WRF model in wind simulation for an area of high wind energy. *Environmental Modelling and Software*, 33 (0), 23-34
7. Cavalli, F.; Viana, M.; Yttri, K. E.; Genberg, J.; Putaud, J. P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurements Technique*, 3 (1), 79-89.
8. CBDE, 2004. Consensus of buildings and establishments report. Central Administrative of Statistics., Beirut, Lebanon. [www.cas.gov.lb](http://www.cas.gov.lb)

9. Chelala , C., 2008. Transport routier et pollution de l'air en NO<sub>2</sub>., PhD thesis, Université Saint Joseph, Lebanon.
10. Chen, W., Kuze, H., Uchiyama, A., Suzuki, Y. et Takeuchi, N., 2001. One-year observation of urban mixed layer characteristics at Tsukuba, Japan using a micro pulse lidar. *Atmospheric Environment*, 35(25):4273–4280.
11. Chou, M.-D.; Suarez, M. J., 1994. An efficient thermal infrared radiation parameterization for use in general circulation models. *NASA Tech. Memo*, 104606, 3:85.
12. Couvidat, F.; Debry, É.; Sartelet, K.; Seigneur, C., 2012. A hydrophilic/hydrophobic organic (H<sup>2</sup>O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research*, 117 (D10), D10304.
13. Debry, É.; Fahey, K.; Sartelet, K.; Sportisse, B.; Tombette, M., 2007. Technical Note: A new SIZE REsolved Aerosol Model (SIREAM). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (6), 1537-1547.
14. Emmons, L. K.; Walters, S.; Hess, P. G.; Lamarque, J. F.; Pfister, G. G.; Fillmore, D.; Granier, C.; Guenther, A.; Kinnison, D.; Laepple, T.; Orlando, J.; Tie, X.; Tyndall, G.; Wiedinmyer, C.; Baughcum, S. L.; Kloster, S., 2010. Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geosci. Model Dev*, 3 (1), 43-67.
15. ESCWA, 2010. Transport for sustainable development for the Arab region: Measures, progress achieved, Challenge and policy framework report. <http://www.escwa.un.org/information/publications/edit/.../SDPD-09-w1.pdf>
16. Gilliam, R. C.; Hogrefe, C. & Rao, S., 2006. New methods for evaluating meteorological models used in air quality applications. *Atmospheric Environment*, 40, 5073-5086.
17. Grell, G. A.; Devenyi, D., 2002. A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. *Geophysical Research Letter*, 29(14):38.1–38.4.

18. Grell, G. A.; Peckham, S. E.; Schmitz, R.; McKeen, S. A.; Frost, G.; Skamarock, W. C.; Eder, B., 2005. Fully coupled online chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment*, 39 (37), 6957-6975.
19. Guenther, A.; Karl, T.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Palmer, P. I.; Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 (11), 3181-3210.
20. Hong, S.-Y.; Noh, Y.; Dudhia, J., 2006. A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Monthly Weather Review*, 134 (9), 2318-2341.
21. Horowitz, L.W., Fiore, A.M., Milly, G.P., Cohen, R.C., Perring, A., Wooldridge, P.J., Hess, P.G., Emmons, L.K., Lamarque, J.F., 2007. Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern United States. *Journal of Geophysical research*, 112, D12S08.
22. IIASA, 2012. Average annual anthropogenic heat flux for major capital cities in the world. Retrieved from (<http://webarchive.iiasa.ac.at/research/TNT/WEB/heat/>).
23. IMPROVE: Hand, J.L., 2011. Spatial and seasonal patterns and temporal variability of haze and its constituents in the United States: Report V, June, Interagency monitoring of protected visual environment, 48 pp.
24. Jaffrezo, J.L., Calas, N., Boucher, M., 1998. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmospheric Environment*, 32, 2705–2708.
25. Kessler, E., 1969. On the distribution and continuity of water substance in atmospheric circulation. *Meteor. Monogr*, 10, 32:84.
26. Kim, Y., Sartelet, K. et Seigneur, C., 2009. Comparison of two gas-phase chemical kinetic mechanisms of ozone formation over Europe. *Journal of Atmospheric Chemistry* 62(2):89–119.

27. Kim, Y., Couvidat, F., Sartelet, K. et Seigneur, C., 2011. Comparison of different gas-phase mechanisms and aerosol modules for simulating particulate matter formation. *Journal of Air Waste Management Association*, 61, 1218-1266.
28. Kim, Y., 2011. Modélisation de la qualité de l'air: Évaluation des paramétrisations chimiques et météorologiques. PhD thesis, 159 pp.
29. Kouvarakis, G.; Tsigaridis, K.; Kanakidou, M.; Mihalopoulos, N., 2000. Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 105 (D4), 4399-4407.
30. Kusaka, H.; Kondo, H.; Kikegawa, Y.; Kimura, F., 2001. A Simple Single-Layer Urban Canopy Model For Atmospheric Models: Comparison With Multi-Layer And Slab Models. *Boundary-Layer Meteorology*, 101 (3), 329-358.
31. Lelieveld, J.; Berresheim, H.; Borrmann, S.; Crutzen, P. J.; Dentener, F. J.; Fischer, H.; Feichter, J.; Flatau, P. J.; Heland, J.; Holzinger, R.; Kormann, R.; Lawrence, M. G.; Levin, Z.; Markowicz, K. M.; Mihalopoulos, N.; Minikin, A.; Ramanathan, V.; de Reus, M.; Roelofs, G. J.; Scheeren, H. A.; Sciare, J.; Schlager, H.; Schultz, M.; Siegmund, P.; Steil, B.; Stephanou, E. G.; Stier, P.; Traub, M.; Warneke, C.; Williams, J.; Ziereis, H., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298 (5594), 794-799.
32. Lelieveld, J.; Hoor, P.; Jackel, P.; Pozzer, A.; Hadjinicolaou, P.; Cammas, J. P.; Beirle, S., 2009. Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (4), 1393-1406.
33. Liu, J., Jones, D., Worden, J., Noone, D., Parrington, M., and Kar, J., 2009. Analysis of the summertime buildup of tropospheric ozone abundances over the Middle East and North Africa 15 as observed by the Tropospheric Emission Spectrometer instrument, *Journal of Geophysical Research*, 114, D05304, doi:10.1029/2008JD010993. 6333, 6345.
34. Louis, J.-F., 1979. A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere. *Bound.-Lay. Meteorol*, 17(2):187–202.

35. Mallet, V.; Quélo D.; Sportisse, B.; Ahmed de Biasi, M.; Debry, Ã.; Korsakissok, I.; Wu, L.; Roustan, Y.; Sartelet, K.; Tombette, M.; Foudhil, H., 2007. Technical Note: The air quality modelling system Polyphemus. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (20), 5479-5487.
36. Martilli, A.; Clappier, A.; Rotach, M. W., 2002. An Urban Surface Exchange Parameterisation for Mesoscale Models. *Boundary-Layer Meteorology*, 104 (2), 261-304.
37. Massoud, R.; Shihadeh, A.; Roumié, M.; Youness, M.; Gerard, J.; Saliba, N.; Zaarour, R.; Abboud, M.; Farah, W. & Saliba, N. A., 2011. Intraurban variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in an Eastern Mediterranean city *Atmospheric Research*, 101, 893 - 901
38. Matthias, V., Aulinger, A., Quante, M., 2008. Adapting CMAQ to investigate air pollution in north Sea coastal region. *Environmental modelling & software*, 23, 356-368.
39. Michoud, V.; Kukui, A.; Camredon, M.; Colomb, A.; Borbon, A.; Miet, K.; Aumont, B.; Beekmann, M.; Durand-Jolibois, R.; Perrier, S.; Zapf, P.; Siour, G.; Ait-Helal, W.; Locoge, N.; Sauvage, S.; Gros, V.; Afif, C.; Furger, M.; Ancellet, G. & Doussin, J. F., 2012. Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, 12, 15883-15943.
40. Mlawer, E. J., Taubman, S. J., Brown, P. D., Iacono, M. J. et Clough, S. A., 1997. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres : RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *Journal of Geophysical Research*, 102(D14):16663–16682.
41. Mellor, G. L; Yamada, T., 1974. A hierarchy of turbulence closure models for planetary boundary layers. *Journal of Atmospheric Science*, 31:1791–1806.
42. MoE., 2005. National environmental action plan. Ministry of environment, Beirut, Lebanon.
43. Molders, N., 2008. Suitability of the Weather Research and Forecasting (WRF) Model to Predict the June 2005 Fire Weather for Interior Alaska. *Weather and Forecasting*, 23 (5), 953-973.

44. Nakanishi, M.; Niino, H., 2004. An Improved Mellor–Yamada Level-3 Model with Condensation Physics: Its Design and Verification. *Boundary-Layer Meteorology*, 112 (1), 1-31.
45. Nenes, A., Pandis, S. N. et Pilinis, C., 1998. ISORROPIA : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4(1):123–152.
46. Roeckner, E., Brokopf, R., Esch, M., Giorgetta, M., Hagemann, S., Kornblüth, L., Manzini, L. E., Schlese, U., and Schulzweida, U., 2006. Sensitivity of simulated climate to horizontal and vertical resolution in the ECHAM5 atmosphere model. *Journal of Climate*, 19, 3771–3791.
47. Russell, A; Dennis, R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling *Atmospheric Environment*, 34, 2283 – 2324.
48. Salamanca, F., Krpo, A., Martilli, A. et Clappier, A., 2010. A new building energy model coupled with an urban canopy parameterization for urban climate simulations part I. formulation, verification, and sensitivity analysis of the model. *Theoretical and Applied Climatology*, 99:331–344.
49. Saliba, N. A., Moussa, S., Salame, H., and El-Fadel, M., 2006. Variation of selected air quality indicators over the city of Beirut, Lebanon: Assessment of emission sources. *Atmospheric Environment*, 40, 3263-3268.
50. Saliba, N. A.; Kouyoumdjian, H.; Roumié, M., 2007. Effect of local and long-range transport emissions on the elemental composition of PM<sub>10-2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Beirut. *Atmospheric Environment*, 41 (31), 6497-6509.
51. Sartelet, K. N.; Debry, E.; Fahey, K.; Roustan, Y.; Tombette, M.; Sportisse, B., 2007. Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system: Part I: Model-to-data comparison for 2001. *Atmospheric Environment*, 41 (29), 6116-6131.
52. Sartelet, K. N.; Hayami, H.; Sportisse, B., 2008. MICS Asia Phase II: Sensitivity to the aerosol module. *Atmospheric Environment*, 42 (15), 3562-3570.

53. Sartelet, K. N.; Couvidat, F.; Seigneur, C. & Roustan, Y., 2012. Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America *Atmospheric Environment*, 53, 131 – 141.
54. Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Wang, X.-Y. H. W. et Powers, J. G., 2008. A description of the Advanced Research WRF version 3. NCAR Technical note -475+STR.
55. Smoydzin, L.; Fnais, M.; Lelieveld, J., 2012. Ozone pollution over the Arabian Gulf: role of meteorological conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, (2), 6331-6361.
56. Stavrou, T.; Müller, J. F.; Boersma, K. F.; De Smedt, I.; van der A, R. J., 2008. Assessing the distribution and growth rates of NO<sub>x</sub> emission sources by inverting a 10-year record of NO<sub>2</sub> satellite columns. *Geophysical Research Letter*, 35 (10), L10801.
57. Stull, R. B., 1988. An introduction to boundary layer meteorology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
58. Troen, I. B.; Mahrt, L., 1986. A simple model of the atmospheric boundary layer ; sensitivity to surface evaporation. *Bound.-Lay. Meteorol*, 37(1):129–148.
59. Waked, A.; Afif, C.; Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment*, 50, 88-96.
60. Waked, A., Afif, C., 2012. Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region, *Atmospheric Environment*, 61, 646-652.
61. Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M. et Whitten, G., 2005. Updates to the carbon bond chemical mechanism : CB05 final report to the US EPA, RT-0400675.
62. Zhang, Y.; Liu, P.; Pun, B.; Seigneur, C., 2006. A comprehensive performance evaluation of MM5-CMAQ for the summer 1999 Southern Oxidants Study episode Part I: Evaluation protocols, databases, and meteorological predictions. *Atmospheric Environment*, 40 (26), 4825-4838.

63. Zhang, Y.; Dubey, M. K.; Olsen, S. C.; Zheng, J. & Zhang, R., 2009. Comparisons of WRF/Chem simulations in Mexico City with ground-based RAMA measurements during the 2006-MILAGRO. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 3777-3798.

## 7. Supplement

**Table S1.** Statistical indicators used for the evaluation of the meteorology

Indicators	Definitions
Root mean square error (RMSE)	$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - o_i)^2}$
Mean fractional bias (MFB) and mean fractional error (MFE)	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i - o_i}{(c_i + o_i)/2}$ and $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ c_i - o_i }{(c_i + o_i)/2}$
Normalized mean bias (NMB) and normalized mean error (NME)	$\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - o_i)}{\sum_{i=1}^n o_i}$ and $\frac{\sum_{i=1}^n ( c_i - o_i )}{\sum_{i=1}^n o_i}$
Mean normalized bias (MNB) and mean normalized error (MNE)	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i - o_i}{o_i}$ and $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ c_i - o_i }{o_i}$
Correlation coefficient	$\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})(o_i - \bar{o})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})^2}}$ with $\bar{o} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n o_i$ and $\bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i$

$c_i$ : modeled values,  $o_i$ : observed values,  $n$ : number of data pairs

Ce chapitre est aussi constitué de Waked, A., Afif, C., Seigneur, C. Assessment of source contributions to air pollution in Beirut, Lebanon: comparison of source-based and tracer-based modeling approaches. Préparé pour soumission à Atmospheric Environment.

**Assessment of source contributions to air pollution in Beirut, Lebanon: comparison of source-based and tracer-based modeling approaches (Article ne figurant pas dans cette version car non publié encore)**

## **Chapitre V – Conclusion générale**

Les mesures in-situ et les modèles de chimie-transport (CTM) sont des outils indispensables pour la gestion et le maintien d'un système de surveillance de la qualité de l'air. Par ailleurs, ils permettent une meilleure compréhension des mécanismes aboutissant à la formation des polluants dans l'atmosphère. Bien que les mécanismes de formation des polluants atmosphériques soient assez bien appréhendés pour les gaz, ceux concernant les aérosols et plus spécialement les aérosols organiques sont encore mal appréhendés et sont liés à de fortes incertitudes. Dans ce contexte, nous avons étudié dans cette thèse la pollution atmosphérique à Beyrouth, la capitale du Liban, en se concentrant surtout sur les aérosols organiques, puisque dans cette région du Moyen-Orient, les données sur les aérosols organiques sont encore rares.

L'inventaire d'émissions développé pour le Liban a montré que le transport routier contribue 93 % des émissions de CO, 56 % des émissions des COVNM et 52 % des émissions de NO<sub>x</sub>. Pour les autres polluants, les centrales électriques et les industries sont responsables de 73 % des émissions de SO<sub>2</sub>, 62 % des émissions de PM<sub>10</sub> et 59 % des émissions de PM<sub>2.5</sub>. Au Liban, en raison de l'absence d'un système de transport public bien aménagé et d'un parc automobile vieux avec 99 % des véhicules particuliers fonctionnant à essence, les émissions de CO et NO<sub>x</sub> par habitant dépassent celles en Syrie, Jordanie, Turquie, Yémen et Égypte. Par conséquent, des stratégies de réduction des émissions liées au transport routier semblent souhaitables. Pour les autres polluants, notamment les particules, des stratégies de réductions des émissions liées aux centrales électriques et aux principales industries sont aussi souhaitables. À Beyrouth, en raison de l'absence de centrales électriques et d'industries majeures, le trafic routier est le principal émetteur de particules PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>.

Deux campagnes de mesures intensives (juillet 2011 et février 2012) ont été réalisées au sein du projet ECOCEM-Beirut sur un site instrumenté dans la banlieue de Beyrouth sur le campus de l'Université Saint Joseph (USJ). Ces mesures ont montré qu'en été les aérosols organiques secondaires (AOS) biogènes contribuent 53 % de la masse totale du carbone organique. En revanche, en hiver, les concentrations d'AOS biogènes sont moins élevées d'un facteur 6. Ceci est dû au fait que les émissions biogènes et l'oxydation des COV sont plus faibles en hiver qu'en été. Par ailleurs, en hiver, la combustion de la biomasse domine et contribue à 50 % de la masse totale du carbone organique, en raison de la combustion du bois pour le chauffage résidentiel. Ce résultat est comparable à ceux d'autres études d'attribution des sources de l'aérosol organique réalisées dans d'autres régions. Pour la combustion des carburants fossiles, une variation saisonnière n'a pas

été observée. Les concentrations des composés organiques primaires et secondaires mesurées sont comparables à celles observées dans d'autres régions en Europe et aux États-Unis. Parmi les AOS biogènes mesurés, les composés d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène sont majoritaires. Par ailleurs, les acides dicarboxyliques tels que l'acide tétradécanoïque et l'acide hexadécanoïque ont été mesurés avec des concentrations importantes. Ils sont probablement dus à la cuisson des aliments et cette source contribuerait en été à 27 % de la masse totale du carbone organique. Ceci suggère que les émissions de cette source qui ne sont actuellement pas incluses dans les inventaires d'émissions en Europe et dans l'inventaire développé ici pour le Liban sont importantes et nécessitent d'être quantifiées dans le futur.

La campagne de mesure qui s'est déroulée du 2 au 18 juillet 2011 a été simulée avec le modèle de chimie-transport Polyphemus/Polair3D. Les champs météorologiques ont été simulés avec le modèle météorologique WRF. Les concentrations des polluants et des variables météorologiques simulées ont été comparées aux mesures disponibles afin d'évaluer les modèles. Les résultats ont montré que WRF est capable de simuler de manière satisfaisante la température, la pression atmosphérique et la vitesse du vent avec des corrélations supérieures à 0,7. Pour la direction du vent et l'humidité relative, les corrélations sont plus faibles (inférieures à 0,5). Ces résultats sont comparables à ceux reportés dans d'autres études, en particulier, en Europe et aux États-Unis. Des concentrations élevées d'ozone ont été simulées dans les montagnes ; en revanche, des concentrations faibles ont été simulées à Beyrouth et dans les autres grandes agglomérations du Liban. Ceci est dû au fait que le rapport COV/NO<sub>x</sub> à l'est du domaine dans les montagnes est plus élevé et favorise donc la production d'ozone. Pour les NO<sub>x</sub> et les PM<sub>2,5</sub>, des valeurs élevées ont été simulées dans les grandes agglomérations qui sont situées le long de la côte (Beyrouth, Tripoli au nord et Saïda au sud) et dans les régions où sont situées les centrales électriques, les industries et les ports (transport maritime). Par conséquent, des stratégies de réduction des émissions à Beyrouth sont souhaitables. L'évaluation du modèle Polyphemus/Polair3D a été effectuée en comparant les concentrations modélisées avec les mesures effectuées à USJ (les polluants mesurés lors de la campagne de juillet 2011). Les comparaisons montrent des valeurs de biais normalisés (MNB) de -9 % pour l'ozone et 42 % pour NO<sub>2</sub>. En revanche, le modèle sous-estime les concentrations de COV d'environ un facteur 2. La valeur du MNB calculée pour l'ozone est conforme aux critères de performances recommandés dans la littérature. Pour NO<sub>2</sub>, les résultats sont comparables à d'autres études réalisées en Europe. En ce qui concerne les particules, le modèle est capable de bien simuler les concentrations de PM<sub>2,5</sub>, OC, EC et du sulfate particulaire avec des valeurs de biais fractionnel (MFB) qui sont aussi en accord avec les critères de performance proposés dans la littérature. Pour le nitrate et l'ammonium particuliers, les valeurs de MFB élevées sont dues aux incertitudes liées

notamment aux émissions d'ammoniac.

Plusieurs simulations ont été effectuées avec le modèle Polyphemus/Polair3D en éliminant à chaque fois les émissions générées par une catégorie de sources (transport routier, combustion des carburants fossiles, émissions biogènes, etc.) afin de pouvoir caractériser les contributions de ces sources au carbone organique dans Beyrouth et ses banlieues. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec la méthode des traceurs (voir plus haut). Les résultats obtenus avec le modèle montrent que le transport routier contribue 35 % au carbone organique (i.e.,  $1,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et que la production d'énergie dans le secteur résidentiel et industriel (utilisation de générateurs diesel privés) contribue aussi 34 % (i.e.,  $1,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les AOS biogènes, qui proviennent majoritairement des monoterpènes, contribuent 8 % (i.e.,  $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dont 4 % (i.e.,  $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) proviennent des sources locales du domaine D1). Le reste est associé aux conditions aux limites d'origine anthropique du domaine D1 (Beyrouth et ses banlieues) (19 %, i.e.,  $0,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et aux autres sources du domaine D1 (4 %, i.e.,  $0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les résultats obtenus avec le modèle ont été comparés à ceux obtenus avec la méthode des traceurs. Dans la maille où les mesures ont été effectuées, le modèle surestime les concentrations liées à la combustion des carburants fossiles d'un facteur supérieur à 2. Cependant, les deux méthodes donnent des résultats cohérents si l'on tient compte de la marge des incertitudes. Pour les AOSB, le modèle sous-estime les concentrations d'un facteur 11. Ceci est dû au fait que les émissions biogènes sont sous-estimées dans les inventaires d'émissions et comportent de grandes incertitudes. Par ailleurs, certains espèces modèles d'AOS biogènes ne sont pas incluses dans les conditions aux limites ; celles-ci ont été obtenues des données de sortie du modèle global MOZART-4 avec une résolution spatiale de 280 km et ont été utilisées directement dans un domaine ayant une résolution spatiale de 5 km. Ces conditions aux limites incluent donc de fortes incertitudes et sous-estiment la formation des AOS biogènes.

Les travaux accomplis dans le cadre de cette thèse représentent la première étude de la pollution atmosphérique à Beyrouth, Liban, qui utilise une combinaison de mesures in situ et de modèles déterministes. En résumé ce travail a permis l'identification des principales sources de pollution au Liban et à Beyrouth, une caractérisation de la composition chimique de l'aérosol organique ainsi que sa variabilité saisonnière (été/hiver) et une catégorisation des sources du carbone organique à un site receptrice en utilisant des approches bivariées (modèle de chimie-transport et méthode de traceurs). Par ailleurs, le développement des inventaire d'émissions en particulier pour le Liban et la ville de Beyrouth à permis aussi de concevoir des exercices de modélisation en utilisant des modèles de chimie-transport qui seront indispensables dans le futur pour des études de prévision de la qualité de l'air et de prospective au Liban bien que les résultats

préliminaires obtenus nécessitent d'être mieux validés vis-à-vis des mesures chimiques. Cependant, des améliorations apparaissent nécessaires en ce qui concerne mesures et modélisation. Quelques recommandations sont résumées ci-dessous.

- Pour l'inventaire des émissions, l'ajout des émissions liées à la cuisson des aliments et aux feux de forêts est nécessaire. Par ailleurs, des campagnes de mesures au niveau des sources sont souhaitables afin de pouvoir élaborer des facteurs d'émissions spécifiques pour le Liban et pour la majorité des sources. En particulier, une campagne de mesure dans un tunnel à Beyrouth afin d'élaborer des facteurs d'émissions pour le trafic routier est souhaitable. A court terme, une étude de comparaison des inventaires d'émissions existants (ACCMIP, RCP, POET ...) va permettre une identification des facteurs d'émissions les plus appropriés au contexte Libanais qui pourront être utilisés le temps d'avoir des facteurs d'émissions spécifiques pour le Liban.

- Des mesures sur plusieurs sites sont aussi nécessaires pour mieux caractériser la pollution atmosphérique et pouvoir évaluer le modèle Polyphemus/Polair3D de manière plus robuste. Par ailleurs, une comparaison des résultats obtenus par le modèle Polyphemus/Polair3D à des données satellites va permettre aussi une meilleure évaluation de la fiabilité du modèle.

- Pour la caractérisation des aérosols organiques, une amélioration de la spéciation moléculaire est nécessaire pour mieux quantifier certains composés organiques primaires et secondaires supplémentaires. En particulier, l'identification et la quantification des AOS anthropiques et la mesure de traceurs organiques primaires représentatifs du trafic routier comme les hopanes et les stéranes est souhaitable.

- En ce qui concerne la modélisation, un problème de conditions aux limites est apparu pour l'ozone et les AOS. Par conséquent, il serait utile d'effectuer une simulation de la qualité de l'air sur le Moyen-Orient pour fournir de meilleures conditions aux limites pour les simulations effectuées sur le Liban. Pour cela, un inventaire des émissions du Moyen-Orient est nécessaire. Pour la modélisation météorologique, des simulations avec une résolution spatiale plus fine pourraient permettre de mieux caractériser les brises de mer et de montagne. Par ailleurs, une assimilation de données quand plusieurs sites seront opérationnels pourrait améliorer les résultats de ces simulations.