



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS EST

Spécialité

Science et Technologie de l'Environnement

École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement (Paris)

Présentée par

Marwa Majdi

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS EST

Sujet de thèse:

Impact des feux de forêts sur la qualité de l'air : influence de la formation des aérosols organiques secondaires et du mélange des particules

Soutenue le 20 Décembre 2018

devant le jury composé de:

Dr Didier HAUGLUSTAINE	LSCE	Rapporteur
Dr Alma HODZIC	LA, Université Paul Sabatier	Rapporteur
Dr Claire GRANIER	LA, Université Paul Sabatier	Examinateuse
Dr Florian COUVIDAT	INERIS	Examinateur
Dr Karine SARTELET	CEREA, École des Ponts ParisTech, EDF R&D	Directrice de thèse
Dr Solène TURQUETY	LMD, Sorbonne Université	Co-directrice de thèse

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS EST

Spécialité

Science et Technologie de l'Environnement

École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement (Paris)

Présentée par

Marwa Majdi

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS EST

**Impact des feux de forêts sur la qualité de
l'air : influence de la formation des aérosols
organiques secondaires et du mélange des
particules**

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la modélisation de la formation des aérosols issus des feux de biomasse dans les modèles de chimie transport (MCT) et d'étudier les incertitudes associées à l'intégration des feux dans les modèles. Etant donné l'effet significatif des aérosols sur la qualité de l'air en surface ainsi que sur le rayonnement et le climat, l'impact des paramétrisations liées à la formation d'aérosols a été étudié non seulement sur les concentrations en particules, mais également sur leurs propriétés optiques. Pour ce faire, des simulations ont été réalisées avec deux modèles de qualité de l'air (Polyphemus et CHIMERE), sur la région euro-méditerranéenne qui est régulièrement touchée par les incendies de forêt. Je me suis concentrée sur l'été 2007 et deux épisodes intenses de feux, en Grèce et aux Balkans.

Par comparaison aux observations disponibles (satellites et réseaux de surface), les deux modèles présentent de bonnes performances, en particulier lorsque les émissions des feux de forêts sont prises en compte. Pendant les épisodes de feux, la contribution des émissions de feux est élevée et peut atteindre jusqu'à 90% des concentrations de PM_{2.5} en surface dans les régions touchées. Les PM_{2.5} sont alors principalement composés d'aérosols organiques (AO) (47% à 85%), avec une forte contribution des composés organiques faiblement volatiles, de volatilité intermédiaire et semi volatils (COFISV) (46% à 80%). Les incertitudes sur la représentation des feux dans les MCT ont été évaluées pour deux paramètres critiques : la formation de l'AO à partir des COFISV et les hauteurs d'injection des émissions. Des études de sensibilité à ces deux paramètres clés montrent que les épaisseurs optiques (AOD) sont particulièrement sensibles aux émissions de COFISV, tandis que les concentrations de PM_{2.5} en surface sont particulièrement sensibles aux hauteurs d'injection. L'incertitude maximale (dispersion maximale) obtenue est supérieure à 75% pour les concentrations de PM_{2.5} en surface et entre 36–45% pour l'AOD dans les régions affectées par les feux.

Pour comprendre la contribution des principaux précurseurs d'aérosols organiques secondaires (AOS) émis par les feux de forêts (composés organiques volatils, COV, et composés organiques de volatilité intermédiaire et semi volatils, COISV) et celle des aérosols organiques primaires (AOP), un nouveau mécanisme de formation des AOS (H^2O_{aro}) a été développé pour les COV précurseurs d'AOS et émis par les feux. Ce mécanisme se base sur des mesures expérimentales, en faible et fort régimes de NO_x . Les COV considérés dans le mécanisme ont été choisis en se basant sur leurs facteurs d'émission et leurs rendements en AOS. Les simulations sur la région euro-méditerranéenne montrent que les concentrations d'AO en phase particulaire dans le panache de feux se forment à partir des COISV, bien que jusqu'à 30% des concentrations d'AO à proximité des régions de feux soient formées à partir de COV (principalement phénol, benzène et catéchol, à hauteur de 47%). La sensibilité des concentrations d'AO à la paramétrisation liée aux émissions des COFISV (estimées à partir des AOPs ou à partir des gaz organiques non méthaniques, GONM) et à leur vieillissement (oxydation à une seule étape et un schéma d'oxydation multi-générationnel) a également été étudiée. Les concentrations d'AO sont plus sensibles à la paramétrisation utilisée pour les émissions gazeuses des COFISV que pour leur vieillissement. L'impact sur les concentrations de $PM_{2.5}$ de la paramétrisation utilisée pour estimer les émissions de COFISV atteint -30% dans les Balkans, 16% en Grèce et entre -8% et -16% dans le panache de feux.

Abstract

This work aims at improving the modeling of aerosol formation from biomass burning in chemistry transport models (CTM) and at studying the uncertainties associated with fire integration in the models. Given the significant impact of aerosols air quality and on radiation and climate, the impact of parametrizations related to aerosol formation has been studied not only on particle surface concentrations, but also on their optical properties. For this purpose, simulations were carried out with two air-quality models (Polyphemus and CHIMERE), over the Euro-Mediterranean region, which is regularly affected by wildfires. I focused on the analysis of the summer of 2007, on two intense fire episodes in Greece and the Balkans.

Compared to available observations (satellites and surface networks), both models perform well, especially when wildfire emissions are taken into account. During the fire episodes, the contribution from fire emissions is high and can reach up to 90% of surface PM_{2.5} concentrations in the regions affected by wildfires. PM_{2.5} is then mainly composed of organic aerosols (OA) (47% to 85%), with a strong contribution of intermediate, semi and low volatility organic compounds (I/S/L-VOCs, 46% to 80%). Uncertainties on the representation of fires in CTMs associated to two critical parameters has been analyzed: the formation of OA from I/S/L-VOCs and the emissions' injection heights. Sensitivity studies show that aerosol optical depth (AOD) is particularly sensitive to the emissions of I/S/L-VOCs, while surface PM_{2.5} concentrations are particularly sensitive to injection heights. Maximum uncertainties (maximum dispersion) are estimated to more than 75% for surface PM_{2.5} and between 36-45% for AOD, in the areas affected by wildfires.

To understand the contribution of the main precursors of Secondary Organic Aerosols (SOA) emitted by wildfires (volatile organic compounds (VOCs) and I/S/L-VOCs) and that of primary organic aerosols (POAs), a new mechanism (H^2O_{aro}) representing the formation of SOA from VOCs emitted by fires was developed. This mechanism is based on experimental measurements, at low and high NO_X regimes. The VOCs considered in the mechanism have been selected based on their emission factors and SOA yields. The simulations on the Euro-Mediterranean region show that particle phase OA concentrations in the fire plumes are formed mostly from I/S/L-VOCs, although up to 30% of OA concentrations nearby fire regions are formed from VOCs (mainly phenol, benzene and catechol, 47%). The sensitivity of OA concentrations to the parameterization related to the gaseous emissions of I/S/L-VOCs (estimated from POA or from non-methane organic gases, GONM) and their aging (single step oxidation and multigenerational oxidation scheme) was also studied. OA concentrations are most sensitive to the parameterization used to estimate the gaseous emissions of I/S/L-VOCs than their aging. The impact on PM_{2.5} of the emission parameterization of I/S/L-VOCs reaches -30% in the Balkans, 16% in Greece and between -8% and -16% in the fire plume.

Finally, a sensitivity analysis was conducted to estimate the impact of the aerosol mixing state and treatment of black carbon (BC) on aerosol optical properties. The mixing state of dust and the treatment of BC in particles strongly influence optical properties. Because BC is the highest absorbing compound, AOD values are lower when BC is assumed to be at the core or particles than when it is homogeneously mixed. Similarly, AOD values are lower when BC and dust are externally mixed, i.e. when they are in different particles than the other compounds, than when they are internally mixed. The impact of the mixing-state assumption (internal or external) on AOD is higher than the impact of the treatment of BC in particles (core or homogeneous). It reaches 8–12% over the fire region and 16% in the fire plume for the mixing-state assumption, and -4% over the fire regions and -8% in the fire plume for the BC treatment assumption.

Contexte scientifique

L'atmosphère terrestre est constituée d'un mélange de gaz, d'aérosols et d'hydrométéores (gouttelettes d'eau en suspension dans les nuages, brouillard, pluie et neige). On désigne par aérosol toute particule liquide et /ou solide en suspension dans l'air, à l'exception des gouttelettes d'eau et des cristaux qui forment les nuages. Ces particules ont des tailles qui s'étendent de quelques nanomètres à plusieurs micromètres en diamètre (figure 1). On distingue les aérosols primaires et secondaires. Les primaires sont directement émis dans l'atmosphère, par un effet d'arrachement (friction du vent sur l'océan ou la surface de la terre), un effet mécanique (par exemple, abrasion des pneus) ou la combustion. Les secondaires sont formés par le biais de processus physico-chimiques (réactions d'oxydation et partitionnement gaz-particule).

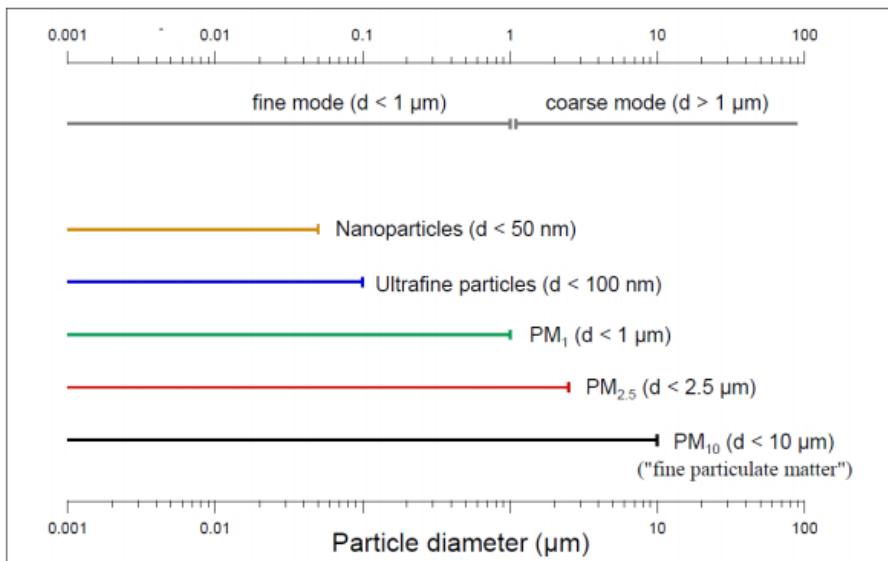


Figure 1: Terminologie de classification des particules atmosphériques en fonction de leur taille (Schneider, 2013).

Pour décrire les aérosols, plusieurs classifications sont utilisées : en fonction de leur origine (primaire, secondaire, naturelle ou anthropique), de leur nature (organique ou inorganique), de leur taille (distribution en nombre et en masse). Ces propriétés seront introduites dans le premier chapitre de cette thèse. Les aérosols induisent un impact significatif sur le climat, notamment sur le bilan radiatif terrestre (IPCC, 2013) : (i) de manière directe en absorbant et diffusant les rayonnements solaires et telluriques, (ii) de manière semi-directe en modifiant le profil vertical de la température, mais également (iii) de manière indirecte en modifiant les propriétés des nuages et leurs temps de vie (Meier et al., 2012). Par exemple, pendant les épisodes de feux, les émissions des feux de végétation, induisent un forçage radiatif qui peut atteindre des valeurs très élevées. Hodzic et al. (2007) montrent une augmentation du forçage radiatif dû à l'absorption des particules de $+10$ à $+35 \text{ W m}^{-2}$ durant les épisodes sévères de feux au Portugal pendant l'été 2013. Du fait de la diffusion et l'absorption du rayonnement, les aérosols influencent la visibilité atmosphérique (Malm, 1999; Yuan et al., 2006; Deng et al., 2008; Cao et al., 2012; Wang et al., 2014). Les propriétés optiques des aérosols sont introduites dans le chapitre 1 de cette thèse et nous nous intéressons à l'effet du mélange sur ces dernières dans le chapitre 5. De plus, les aérosols sont à l'origine de problèmes majeurs de santé publique. De nombreuses études épidémiologiques et toxicologiques ont mis en évidence l'influence des

particules fines sur certaines maladies respiratoires et cardiovasculaires (Miller, 2007; Atkinson et al., 2010). Le programme CAFE (Clean Air For Europe) estime à 348000 décès annuels en Europe imputables à cette pollution particulaire. Tous ces impacts climatiques et sanitaires présentent des incertitudes dont une grande partie est due à la compréhension encore lacunaire de la formation des aérosols. Des exercices d'intercomparaisons pour l'évaluation des modèles de qualité de l'air (AQMEI) montrent de fortes incertitudes liées à la simulation d'événements intenses sporadiques (comme les feux de biomasse notamment dans les régions de l'Amérique du Nord et de l'Europe) (Rao et al., 2011; Schere et al., 2012). Il est donc nécessaire d'améliorer nos connaissances sur les sources d'aérosols, leurs concentrations, leurs propriétés ainsi que leur évolution physico-chimique lors du transport.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux feux de végétations et notamment à leurs impacts dans la région euro-méditerranéenne qui subit l'influence de nombreuses sources de pollution particulaire. Cette région d'étude et les spécificités des feux de végétation sont présentés dans le chapitre 1 de cette thèse. Les feux de biomasse sont considérés comme une source sporadique contribuant de façon significative au bilan local et régional d'aérosols. Ils sont pris en compte dans la majorité des modèles de chimie-transport (MCT). Cependant, leur modélisation présente de fortes incertitudes liées aux émissions de feux (~100% sur les émissions journalières de carbone (Urbanski et al. 2011; Turquety et al. 2014) et ~20% sur les émissions annuelles (Van der Werf et al., 2017), à leur intégration dans les MCT et aux processus de formation des aérosols secondaires. Par exemple, pour le cas des feux en Russie en 2010, Kaiser et al. (2012) recommandent l'utilisation d'un facteur 3,4 pour les émissions de particules pour l'inventaire GFASv1.0 en se basant sur les comparaisons entre les simulations de modèles et les observations des épaisseurs optiques (AOD). Konovalov et al. (2015) montrent que les aérosols organiques secondaires (AOS) émis par les feux de biomasse contribuent de manière significative à la masse des aérosols organiques dans l'atmosphère. Cependant, la concentration en AOS est très incertaine en raison de la complexité de l'évolution chimique et physique des panaches de feux de végétation (Bian et al., 2017). Une meilleure compréhension des processus régissant la formation et l'évolution des aérosols dans l'atmosphère est indispensable pour améliorer la modélisation des particules dans l'atmosphère.

Bien que plusieurs études de modélisation aient examiné la formation d'AOS à partir des composés organiques volatils (COV) émis par les feux de biomasse (Marson et al., 2006; Alvarado and Prinn, 2009; Alvarado et al., 2015), les COV qui agissent comme des précurseurs d'AOS restent toujours mal identifiés et quantifiés. Considérer uniquement les précurseurs d'AOS traditionnels (principalement des COV comme le toluène, xylène, benzène, naphtalène (Pye et al., 2017)) dans les MCT conduit à une sous-estimation des concentrations d'AOS (Bian et al., 2017). De plus, une majorité des COV émis par les feux et considérés comme précurseurs d'AOS n'est pas encore identifiée. Mieux quantifier leurs facteurs d'émissions est nécessaire pour diminuer les incertitudes.

Ce travail de thèse vise à quantifier les incertitudes liées à l'intégration des feux de végétation dans les MCT (hauteurs d'injection des feux, émissions de composés semi volatils, état de mélange), et à améliorer la représentation des aérosols organiques secondaires. Dans un premier chapitre, les notions fondamentales liées aux aérosols atmosphériques (processus de formation, évolution et propriétés optiques) ainsi que leurs impacts sont présentés. Les objectifs et la structure de la thèse sont présentés plus en détails à la fin du premier chapitre.

Sommaire

1 Les aérosols atmosphériques et les feux	11
1.1 Généralités sur les aérosols	11
1.1.1 Sources et propriétés physico-chimiques des aérosols	11
1.1.2 Dynamique des aérosols et distribution de taille	13
1.1.3 Hygroscopicité	15
1.1.4 Les propriétés optiques des aérosols	16
1.1.5 Formation des aérosols organiques secondaires	17
1.2 Etat de mélange	21
1.3 Les Feux de végétation et la région euro-méditerranéenne	22
1.3.1 La région euro-méditerranéenne	22
1.3.2 Les feux de végétation dans la région euro-mediterranéenne	24
1.4 Objectifs de la thèse	28
1.4.1 Quels sont les incertitudes sur la modélisation de la qualité de l'air associées à l'intégration des feux de végétation dans les modèles de chimie-transport (Polyphemus et CHIMERE) ?	29
1.4.2 Quels sont les principaux précurseurs responsables de la formation d'AOS pendant les deux épisodes de feux de l'été 2007 dans la région euro-mediterranéenne et quelle est la contribution des précurseurs à la formation d'AOS ?	29
1.4.3 Quel est l'impact de l'état de mélange sur les propriétés optiques des aérosols ?	29
2 La modélisation des aérosols: outils et approches	31
2.1 Les modèles de chimie transport	31
2.1.1 Les différents processus modélisés	31
2.1.2 Les données d'entrée d'un modèle de chimie de transport	34
2.2 Formation des aérosols organiques secondaires	35
2.2.1 Les modèles explicites	35
2.2.2 Les méthodes empiriques	36
2.3 Emissions des feux de végétation: inventaire APIFLAME	39
2.4 Conclusion et choix des modèles utilisés	40
3 Impact des feux de forêts sur les particules dans la région euro-méditerranéenne en 2007 : sensibilité à certaines paramétrisations des émissions dans les modèles de la qualité de l'air	41
3.1 Introduction	44
3.2 Simulation experiments	47
3.2.1 Chemistry-transport models	47
3.2.2 Fire emissions	49
3.2.3 Model sensitivity experiments	51
3.3 Model evaluation	51
3.3.1 Observations	51
3.3.2 Comparison method	52
3.3.3 Overview of the three months period	53
3.3.4 Fire events	54
3.4 Uncertainty and sensitivity analysis	64

3.5	Air quality exceedances	67
3.6	Conclusions	68
3.7	Appendix	71
4	Précurseurs et formation des aérosols organiques secondaires à partir de feux de forêts dans la région euro-méditerranéenne	77
4.1	Introduction	81
4.2	SOA formation from VOCs and I/S/L-VOCs	83
4.2.1	SOA formation from VOC oxidation	83
4.2.2	SOA formation from I/S/L-VOCs	90
4.3	3D simulation over the Mediterranean region	90
4.4	Sensitivity simulations	92
4.5	Emissions of SOA precursors from wildfires	93
4.5.1	VOC emissions	93
4.5.2	I/S/L-VOC emissions	94
4.5.3	Emissions over the Mediterranean domain	95
4.6	Results and discussion	96
4.6.1	Influence on OA concentrations	96
4.6.2	Sensitivity of PM _{2.5} concentrations	100
4.7	Conclusion	102
4.8	Appendix	104
5	Impact of the mixing state on the aerosol optical properties	111
5.1	Introduction	113
5.2	Computation of the aerosol optical properties for different mixing states and core-shell scenarios	115
5.2.1	Model description	115
5.2.2	Aerosol optical properties	115
5.2.3	Mixing hypothesis	116
5.2.4	Sensitivity tests	118
5.3	Statistical evaluation of the model performance	119
5.3.1	Observations and comparison method	119
5.3.2	Model evaluation	120
5.4	Impact of the mixing state and core-shell treatment on AOD and SSA	120
5.4.1	Regional impact	120
5.4.2	Local impact	123
5.5	Conclusion	123
6	Conclusions et perspectives	127
6.1	Conclusions	127
6.2	Perspectives	130
6.2.1	Minimiser les incertitudes sur les émissions de feux	130
6.2.2	Prendre en compte de la variabilité diurne des émissions feux	130
6.2.3	Mieux caractériser les hauteurs d'injection des émissions de feux	130
6.2.4	Limiter les incertitudes sur le vieillissement des COFISV	131
6.2.5	Limiter les incertitudes liées au développement des mécanismes chimiques des précurseurs et améliorer les propriétés des AOS	131
6.2.6	Meilleure estimation de l'impact radiatif direct des aérosols	131
7	Appendix: Modeling organic aerosol concentrations and properties during winter 2014 in the northwestern Mediterranean region	133

Chapitre 1

Les aérosols atmosphériques et les feux

Sommaire

1.1 Généralités sur les aérosols	11
1.1.1 Sources et propriétés physico-chimiques des aérosols	11
1.1.2 Dynamique des aérosols et distribution de taille	13
1.1.3 Hygroscopicité	15
1.1.4 Les propriétés optiques des aérosols	16
1.1.5 Formation des aérosols organiques secondaires	17
1.2 Etat de mélange	21
1.3 Les Feux de végétation et la région euro-méditerranéenne	22
1.3.1 La région euro-méditerranéenne	22
1.3.2 Les feux de végétation dans la région euro-méditerranéenne	24
1.4 Objectifs de la thèse	28
1.4.1 Quels sont les incertitudes sur la modélisation de la qualité de l'air associées à l'intégration des feux de végétation dans les modèles de chimie-transport (Polyphemus et CHIMERE) ?	29
1.4.2 Quels sont les principaux précurseurs responsables de la formation d'AOS pendant les deux épisodes de feux de l'été 2007 dans la région euro-méditerranéenne et quelle est la contribution des précurseurs à la formation d'AOS ?	29
1.4.3 Quel est l'impact de l'état de mélange sur les propriétés optiques des aérosols ?	29

1.1 Généralités sur les aérosols

1.1.1 Sources et propriétés physico-chimiques des aérosols

Sources

Les aérosols atmosphériques sont issus de sources naturelles et anthropiques. Les aérosols primaires sont émis de sources naturelles continentales (arrachement, soulèvement, remise en suspension), de sources marines (particules marines issues de l'éclatement de bulles d'air à la surface de l'océan), de l'activité volcanique et des sources anthropiques (comme les particules émises des processus de combustion, des industries et du trafic). Les aérosols secondaires sont formés à partir de précurseurs émis par des sources naturelles et anthropiques par le biais de transformations chimiques.

Les feux de biomasse sont une source qui émet ponctuellement une quantité importante de particules. Cette source d'aérosols peut être à la fois naturelle, lorsque les feux sont déclenchés par une perturbation naturelle (par exemple des conditions météorologiques sévères), ou bien une

source anthropique lorsqu'ils sont le résultat d'actions humaines (mines, usinage, activité industrielle, etc.). Les feux de biomasse seront discutés par la suite dans la section 1.3.2.

Table 1.1: Estimation globale des principales sources d'aérosols pour l'année 2000 (IPCC, 2013).

Type d'aérosol	Sources	Production (Tg/an)	
		Moyenne globale	Min-Max
Aérosols primaires naturels			
	Feux de biomasse	49.1	29-85.3
	Sels marins	-	1400-6800
	Poussières désertiques	-	1000-4000
Précursors d'aérosols secondaires naturels			
	Dyméthylsulfure	-	10-40
	Monoterpène	-	30-120
	Isoprène	-	410-600
Aérosols primaires anthropiques			
	Carbone suie	4.8	3.6-6.0
	Carbone organique	-	20-30
	Feux de biomasse	-	50-90
	Poussières industrielles	-	40-130
Précursors d'aérosols secondaires anthropiques			
	Composés organiques volatiles	126.9	98.2-157.9
	Dioxyde de soufre (SO_2)	55.2	43.3-77.9
	Ammoniac (NH_3)	41.6	34.5-49.6

Le tableau 1.1 présente une estimation des émissions annuelles (en Tg/an) des aérosols atmosphériques primaires ou des précurseurs d'aérosols secondaires issus des différentes sources (IPCC, 2013). En termes de masse, le tableau montre que les particules primaires comme les poussières désertiques et les sels marins sont dominants. Les aérosols primaires anthropiques ont des émissions d'un ordre de grandeur plus petit que les aérosols primaires naturels. Les feux de biomasse représentent 5% des émissions annuelles d'aérosols de type naturel.

Composition chimique

La composition chimique des aérosols est généralement très complexe. Elle est dépendante de la nature de la source d'émission, de la proximité des sources pour les aérosols d'origine primaire, du type de précurseurs pour les aérosols secondaires ainsi que des transformations que les particules subissent au cours du transport atmosphérique. Parmi les composés primaires, on distingue le carbone suie (BC), la matière organique (OM) formée d'aérosols organiques primaires et certaines espèces inorganiques (dont le chlorure et le sodium). Pour les composés secondaires, on distingue certaines espèces inorganiques (dont le sulfate, nitrate, ammonium), la matière organique formée d'aérosols organiques secondaires (AOS). Les AOS sont formés dans l'atmosphère à partir de l'oxydation de précurseurs gazeux (dont les composés organiques volatils COV) anthropiques et biogéniques, comme les terpènes et l'isoprène. Les AOS sont des aérosols fins (de diamètre $<1 \mu\text{m}$). Les processus responsables de la formation des AOS sont représentés avec des schémas chimiques complexes. De nombreux processus de formation d'AOS ont été étudiés dans des expériences en chambre (Odum et al., 1996a). Les processus de formation de ces composés sont détaillés dans la section 1.1.5.

La figure 1.1 représente la composition chimique de l'aérosol submicronique (PM_1 de diamètre $< 1 \mu\text{m}$) mesurée dans l'hémisphère nord. La composition des PM_1 varie en fonction de la saison et de la localisation des sites d'échantillonnage (Zhang et al., 2007). Globalement, la masse des composés organiques représente la plus grande fraction de la masse des PM_1 , leur proportion est souvent supérieure à 50%. Pour les composés inorganiques, ce sont les sulfates qui présentent la fraction dominante au sein des PM_1 .

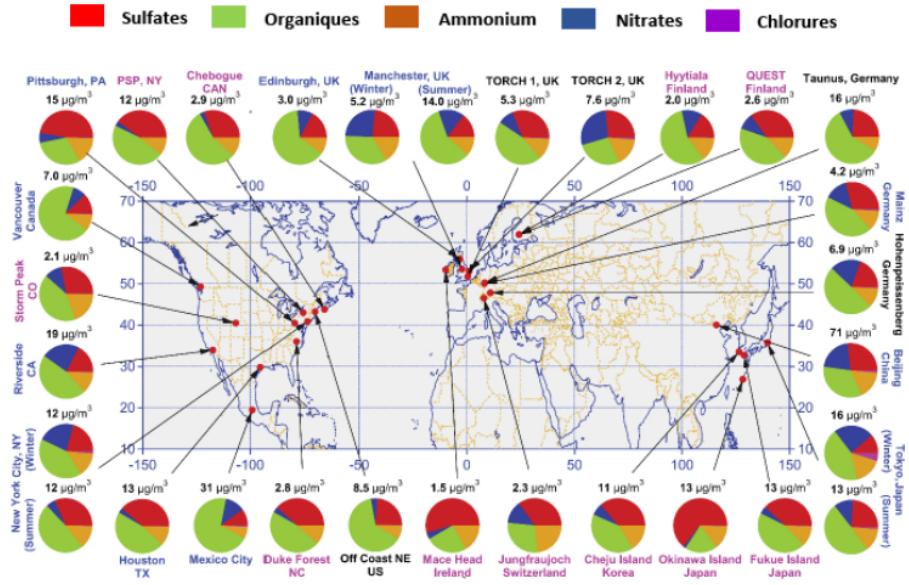


Figure 1.1: Caractérisation massive de l'aérosol submicronique (PM_1) dans l'hémisphère nord à l'aide d'un AMS (spectromètre de masse à aérosols) (Zhang et al., 2007).

1.1.2 Dynamique des aérosols et distribution de taille

Dynamique des aérosols

Une fois émis dans l'atmosphère, les aérosols subissent diverses transformations (modification de leur taille et /ou composition chimique). La figure 1.2 illustre les processus influençant la formation des aérosols, en décrivant les différents mécanismes de transport et de transformation des polluants dès leur émission et jusqu'à leur dépôt. L'évolution dynamique des aérosols est contrôlée par trois principaux processus microphysiques : la nucléation, la condensation/évaporation et la coagulation.

- La nucléation est le processus durant lequel il y a la formation des particules par une conversion gaz-particules. L'acide sulfurique est un gaz précurseur qui peut donner naissance sous des conditions de température et humidité favorables à une particule liquide d'eau et de l'acide sulfurique thermodynamiquement stable. Les émissions biogéniques dans les milieux ruraux où la végétation est dense peuvent mener à la formation de composés organiques semi volatiles (COSV) qui peuvent nucléer. Ces particules sont de très faible diamètre (de l'ordre du nanomètre) et elles peuvent par la suite rapidement grossir par coagulation ou condensation.

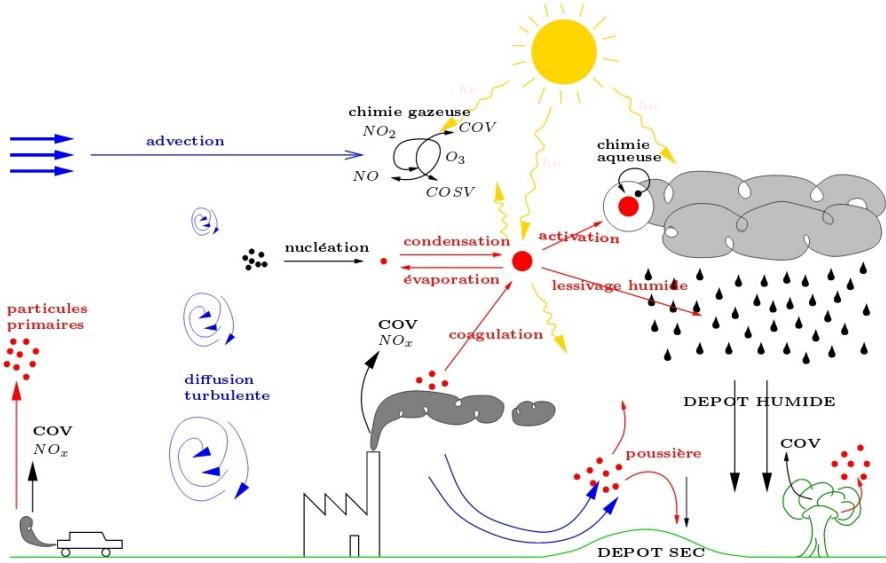


Figure 1.2: Schéma du processus dynamique des aérosols (Raes et al., 2000).

- La condensation/évaporation est un transfert massique entre la phase gazeuse et la phase particulaire jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique (lorsque les pressions de vapeur saturante des composés chimiques de la particule et les pressions partielles des gaz correspondant s'égalisent). La condensation favorise le grossissement de la particule, tandis que la taille des particules diminue par évaporation.
- La coagulation est la collision de deux particules qui est essentiellement régie par le mouvement brownien, c'est-à-dire l'agitation thermique des aérosols. Ce processus affecte principalement les particules de diamètre inférieur à 0,1 μm).

Distribution en taille des aérosols

La taille des aérosols est considérée comme une propriété importante pour quantifier leurs impacts radiatif et sanitaire, ainsi que leur durée de vie. On suit donc la taille des aérosols dans les études grâce à la distribution du nombre, de la masse ou du volume en fonction de la taille des particules. La distribution en taille est souvent représentée par une approche modale (Whitby and McMurry, 1997) ou bien par une approche sectionnelle (Gelbard and Seinfeld, 1980).

- **Dans l'approche modale**, la distribution granulométrique pour une concentration en nombre n est exprimée en fonction du diamètre des particules (d_p). À un instant (t) donné, cette fonction est décrite mathématiquement comme la somme de x distributions log-normales :

$$n(\log d_p, t) = \sum_{i=1}^x \frac{N_i(t)}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_i} \exp \left(-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_{pi})^2 N_i(t)}{2 \log^2 \sigma_i} \right) \quad (1.1)$$

avec $N_i(t)$ la concentration totale en nombre de particules, \bar{d}_{pi} le diamètre moyen géométrique, σ_i l'écart-type du mode log-normal (i).

Si on suppose que toutes les particules sont sphériques, la distribution en taille de la concentration en volume v (μm^{-3}) peut être déduite de la concentration en nombre (n) comme suit :

$$v(\log d_p, t) = \frac{\pi}{6} d_p^3 n(\log d_p, t) \quad (1.2)$$

La distribution en taille de la concentration massique q ($\mu\text{g m}^{-3}$) peut également être calculée en supposant que toutes les particules dans un mode ont la même densité ρ_p (g cm^{-3}) :

$$q(\log d_p, t) = \frac{\rho_p}{10^6} v(\log d_p, t) = \left(\frac{\rho_p}{10^6} \right) \frac{\pi}{6} d_p^3 n(\log d_p, t) \quad (1.3)$$

avec l'utilisation d'un facteur 10^{12} pour convertir les unités de densité ρ_p de g cm^{-3} à $\mu\text{g m}^{-3}$.

- **Dans l'approche sectionnelle**, la distribution granulométrique est décrite par une somme de sections. On note $n_i(d_p, t)$ et $q_i(d_p, t)$ le nombre et la masse de particules de diamètres compris entre d_p et $d_p + dd_p$. Dans chaque section i , le nombre $N_i(t)$ et la masse $Q_i(t)$ des particules sont supposées être constants :

$$N_i(t) = \int_{d_i^-}^{d_i^+} n_i(\log d_p, t) dd_p \quad (1.4)$$

$$Q_i(t) = \int_{d_i^-}^{d_i^+} q_i(d_p, t) dd_p = \frac{\pi}{6} \rho_i \int_{d_i^-}^{d_i^+} d_p^3 n_i(d_p, t) dd_p \quad (1.5)$$

avec ρ_i est la densité de particules et d_i^- et d_i^+ sont les limites inférieure et supérieure de la section i .

Le diamètre d_{pi} des particules dans la section i peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$Q_i(t) = \frac{\pi}{6} d_{pi}^3 N_i \quad (1.6)$$

Dans ce travail, on utilise l'approche sectionnelle.

1.1.3 Hygroscopicité

L'hygroscopicité est la capacité d'un aérosol à capter de l'eau par condensation. Cette propriété est fortement dépendante de la taille, de la composition chimique des aérosols et du caractère hydrophile/ hydrophobe de chaque constituant chimique. Une particule fortement hygroscopique peut former un noyau de condensation nuageuse (CCN, Cloud Condensation Nuclei). Elle constitue alors une propriété importante pour les interactions radiatives aérosols-nuages. La captation d'eau par une particule engendre le grossissement de taille de particule, ce qui induit un impact significatif sur leurs propriétés radiatives.

1.1.4 Les propriétés optiques des aérosols

Les propriétés optiques des aérosols décrivent toutes les interactions des aérosols avec le rayonnement. Ces dernières sont directement liées à la composition chimique de l'aérosol, à sa distribution en taille, à sa forme, et dépendent de la longueur d'onde considérée. Dans cette section, nous présentons les principales propriétés optiques des particules, déterminant les processus de diffusion et d'absorption du rayonnement par les aérosols.

Extinction de la lumière : la théorie de Mie

Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un milieu concentré en particules, l'intensité radiative du rayonnement interagit avec l'aérosol. Une partie du rayonnement est absorbée tandis que l'autre partie est déviée de sa direction incidente (phénomène de diffusion). Le problème de l'interaction de la lumière avec une particule sphérique a été résolu par Gustav Mie (Mie, 1908), tout en se basant sur la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell. La théorie de Mie a ainsi comblé le vide existant entre la théorie de Rayleigh, qui s'applique aux particules dont la taille est très petite par rapport à la longueur d'onde, et l'optique géométrique qui s'applique aux particules dont la taille est très grande par rapport à la longueur d'onde incidente.

La théorie de Mie permet le calcul du coefficient d'extinction (σ_{ext}). A une longueur d'onde donnée (λ), il est la somme du coefficient de diffusion (σ_{sca}) et du coefficient d'absorption (σ_{ab}) :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{ab}(\lambda) + \sigma_{sca}(\lambda) \quad (1.7)$$

Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu est la manière avec laquelle ce milieu liquide ou solide interagit avec le rayonnement électromagnétique. Par définition, l'indice de réfraction (m) est un nombre complexe qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$m = m_r + im_i \quad (1.8)$$

La partie réelle (m_r) est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le milieu et celle dans le vide. La partie imaginaire (m_i) mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique et caractérise alors le degré d'absorption du milieu.

m varie en fonction de la longueur d'onde et du milieu. Il est directement lié à la composition chimique de l'aérosol et définit le pouvoir d'extinction du rayonnement.

L'épaisseur optique

L'épaisseur optique d'une couche d'aérosols, notée AOD, représente l'extinction du rayonnement incident par la couche d'aérosols intégrée le long de la colonne atmosphérique Δz . Elle est définie de la manière suivante :

$$AOD(\lambda) = \int_{\Delta z} \sigma_{ext}(\lambda, z) dz \quad (1.9)$$

L'épaisseur optique est dépendante de la longueur d'onde. Cette dépendance peut être décrite par le coefficient d'Ångström (α), présenté un peu plus loin dans cette section.

L'épaisseur optique est utilisée pour déterminer l'impact radiatif des aérosols sur le climat vu qu'elle nous renseigne d'une part sur la charge en aérosols et d'autre part sur le pouvoir d'extinction de

la population des particules.

En Europe, de fortes valeurs d'épaisseurs optiques se trouvent dans les zones densément peuplées, mais d'une façon générale les valeurs moyennes d'AOD (à $\lambda=550$ nm) varient entre 0,1 et 0,5 (Schaap et al., 2009). Des valeurs plus élevées d'AOD peuvent être atteintes pendant des événements particuliers comme par exemple le transport des poussières sahariennes (AOD(873 nm)=1, d'après Elias et al. (2006)) et des feux de biomasse (AOD(550 nm)= 0,8, d'après Majdi et al. (2018)).

Le calcul des épaisseurs optiques à partir des sorties modèles et leur comparaison avec les observations de surface (AERONET) ou satellitaire (MODIS) seront utilisées dans les prochains chapitres pour valider les concentrations simulées.

Albédo de simple diffusion

L'albédo de simple diffusion ω_0 est le rapport entre la diffusion et l'extinction. Il est défini par l'équation suivante :

$$\omega_0(\lambda) = \frac{\sigma_{sca}(\lambda)}{\sigma_{sca}(\lambda) + \sigma_{abs}(\lambda)} \quad (1.10)$$

Plus les particules sont non absorbantes, plus la valeur de l'albédo de simple diffusion s'approche de 1. L'albédo de simple diffusion est une propriété dépendante de la longueur d'onde, de la taille des particules, ainsi que leur composition chimique. C'est un paramètre utilisé dans la détermination du forçage radiatif de l'aérosol. Selon Hansen et al. (1997), plus la valeur de l'albédo de simple diffusion d'une particule est supérieure à 0,85 (λ entre 400 et 800 nm), plus la particule contribue au refroidissement de la planète.

Coefficient d'Ångström

Le coefficient d'Ångström décrit la dépendance spectrale de l'épaisseur optique des aérosols. Il se calcule de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{-\ln(AOD_1/AOD_2)}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (1.11)$$

Avec AOD_1 et AOD_2 sont les épaisseurs optiques aux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 .

Le coefficient d'Ångström (α) est un bon indicateur de la taille moyenne de la distribution d'aérosols. Généralement, un aérosol fin est associé à une valeur de coefficient d'Ångström supérieur à 1. Il est compris entre 0 et 1 dans le cas d'un aérosol grossier (pour λ entre 400 et 800 nm).

1.1.5 Formation des aérosols organiques secondaires

L'Aérosol Organique Secondaire (AOS) est formé par la condensation des composés organiques semi-volatils (COSV) qui peuvent être issus de l'oxydation photochimique progressive des COV plus légers. L'AOS formé peut à nouveau être transformé au sein de la phase condensée (oxydation

et photolyse). On parle alors de vieillissement chimique de la matière organique particulaire. La figure 1.3 schématise les grands principes conduisant à la formation et au vieillissement de l'AOS.

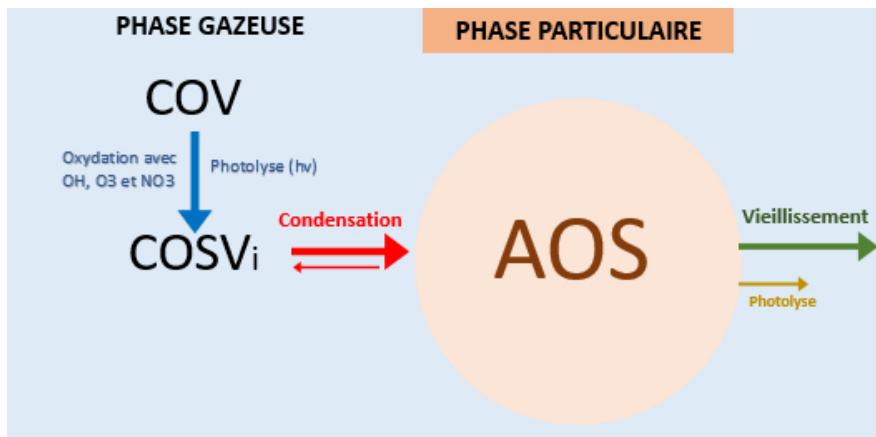


Figure 1.3: Représentation schématique de la formation d'aérosols organiques secondaires à partir de l'oxydation de composés organiques volatils et du vieillissement des AOS.

La formation d'AOS : les principaux précurseurs

Dans l'atmosphère, les COV subissent des transformations chimiques ou photochimiques pour former par oxydation des composés organiques semi-volatiles par l'intermédiaire de différents oxydants (ozone, radical hydroxyle et nitrate) (Kroll et al., 2011; Couvidat et al., 2012). On distingue deux grandes catégories de sources de COV dans l'atmosphère: les sources naturelles (biogéniques et feux) et les sources anthropiques. La majorité des AOS atmosphériques est formée à partir des précurseurs biogéniques tels que l'isoprène, l' α -pinène, le β -pinène et le limonène (Kanakidou et al., 2005; Chrit et al., 2017) qui présentent à l'échelle globale une contribution significative à la formation d'AOS (supérieure à celle des COV anthropiques).

Les COV anthropiques, comme les composés aromatiques (les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène)) contribuent à la formation des AOS dans l'atmosphère (Strader et al., 1999; Dechapanya et al., 2003; Jang et al., 2004; Kanakidou et al., 2005; Couvidat et al., 2012). D'autres COV aromatiques comme par exemple le phénol, le catéchol, le crésol, les méthoxyphénols (le guaiacol et le syringol), le naphtalène, le méthynaphtalène, émis par la combustion de la biomasse et qui feront l'objet de notre étude dans la suite, contribuent aussi à la formation des AOS (Chhabra et al., 2011; Nakao et al., 2011; Coeur-Tourneur et al., 2010a; Lauraguais et al., 2012; Yee et al., 2013; Bruns et al., 2016).

Les oxydations de ces précurseurs gazeux suivent un parcours complexe, et forment des produits d'oxydation dont la structure et les propriétés physico-chimiques diffèrent avec le type d'oxydant mais aussi des concentrations en oxyde d'azote dans l'atmosphère (régime faible en NO_x où les concentrations en NO_x sont faibles par rapport à celles en COV, et la production d'ozone et d'oxydants est principalement contrôlée par les niveaux de NO_x; régime élevé en NO_x où la production d'ozone et d'oxydants est contrôlée par les niveaux de COV (Sillman et al., 1990; Kleinman, 1994)). Les rendements en AOS sont souvent différents pour ces deux régimes chimiques.

Formation d'AOS : les processus

- Première étape : oxydation des COV en phase gazeuse

Une fois dans l'atmosphère, les COV sont dégradés par photolyse (due au rayonnement solaire) et par la réaction avec les radicaux hydroxyles (OH), le nitrate (NO_3) et l'ozone (O_3) (Atkinson and Arey, 2003). La réactivité des COV vis-à-vis des oxydants atmosphériques dépend de leur structure. Par exemple, les composés aromatiques et les alcanes réagissent principalement avec le radical OH le jour et NO_3 la nuit.

- Deuxième étape : transfert vers la phase particulaire

Ce transfert dépend fortement de la pression de vapeur saturante du gaz considéré. La pression de vapeur saturante est une propriété intrinsèque du composé considéré. Elle dépend principalement de la longueur de la chaîne carbonée : plus la longueur de chaîne est importante, plus la pression de vapeur saturante diminue, favorisant ainsi la formation d'aérosol. L'ajout de groupements fonctionnels favorise également la formation d'aérosol en abaissant la pression de vapeur saturante.

Pankow and Asher (2008) ont établi le lien entre la structure moléculaire et la visibilité en mettant en oeuvre une méthode appellée “méthode de contribution de groupe” qui permet de calculer la variation de pression de vapeur associée à la présence d’éléments fonctionnels ou structurels à l’intérieur d’une molécule. Le transfert de phase représente la résultante de l’absorption des COSV au sein de la phase condensée et est représenté par un équilibre de phase régi par la loi thermodynamique de Raoult :



$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (1.13)$$

P_i étant la pression partielle (en atm) du COSV_i dans la phase gazeuse et γ_i et x_i désignant respectivement sa fraction molaire et son coefficient d’activité (l’affinité du composé vis-à-vis des autres composés présents dans la même phase) dans la phase condensée.

A partir de la loi de Raoult, Pankow (1994) a développé un modèle d’absorption, permettant de calculer la constante de partage d’un composé organique entre les phases gaz et particules. Pour cela, une constante de partage ($K_{om,i}$) a été définie selon l’équation suivante :

$$K_{om,i} = \frac{C_{p,i}}{C_{g,i} C_{OA}} \quad (1.14)$$

avec $K_{om,i}$ s’exprime en $m^3 \mu\text{g}^{-1}$, $C_{g,i}$ et $C_{p,i}$ sont respectivement les concentrations massiques du COSV_i dans la phase gazeuse et particulaire (en $\mu\text{g m}^{-3}$) et C_{OA} est la concentration massive totale de l’aérosol organique (également exprimée en $\mu\text{g m}^{-3}$).

L'équation (1.14) montre que le rendement expérimental du COSV en phase particulaire dépend de la concentration massique d'aérosols organiques (OA) (Odum et al., 1996a) : plus la concentration en OA est importante, plus le rendement expérimental en phase particulaire en COSV augmente. En utilisant la loi de Raoult, la constante de partage $K_{om,i}$ peut être calculée de la façon suivante :

$$K_{om,i} = \frac{RT}{10^6 \gamma_i P_i^{vap} M_W} \quad (1.15)$$

avec R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,2 \cdot 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température (K) et M_w est la masse molaire moyenne de la phase organique.

Cette équation montre que le partage gaz/particule est déterminé non seulement par la concentration massique en aérosols (C_{OA}) mais aussi (et essentiellement) par la pression de vapeur saturante. En effet, le transfert en phase condensée est plus important quand la pression de vapeur saturante est faible. De plus, on peut aussi classer les espèces selon leur concentration saturante C_i^* ($\mu\text{g m}^{-3}$) qui s'exprime comme suit :

$$C_i^* = \frac{1}{K_{om,i}} = \frac{10^6 \gamma_i P_i^{vap} M_W}{RT} \quad (1.16)$$

Ng et al. (2007) montrent expérimentalement que la masse d'AOS peut augmenter même quand la totalité du précurseur gazeux est consommée. Ils expliquent cette observation par la réactivité des produits d'oxydation du précurseur qui par oxydation augmentent la masse d'AOS. Ce processus est nommé vieillissement de l'AOS.

Jimenez et al. (2009) montrent que la composition chimique de l'AOS évolue généralement selon trois mécanismes : la fonctionnalisation, la fragmentation et l'oligomérisation.

- La fragmentation est la scission d'une liaison C-C, entraînant la formation de deux composés organiques. Ce processus conduit à la formation d'AOS.
- La fonctionnalisation est la réaction d'oxydation des différents composés organiques avec les oxydants atmosphériques. Ce processus conduit à la formation de produits de faible volatilité après l'ajout de groupements fonctionnels sur la squelette carboné du composé.
- L'oligomérisation est l'addition de deux ou plusieurs composés (Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009; Donahue et al., 2011), ce qui conduit à la formation de composés lourds, de très haut poids moléculaire.

Lors du vieillissement photochimique dans l'atmosphère, les AOS en phase condensée peuvent aussi être affectés par la photolyse. Des études récentes ont montré une perte photolytique rapide des AOS dans la phase condensée. Epstein et al. (2014) ont montré que la photolyse en phase condensée est responsable d'une diminution significative de la masse d'AOS (50% de perte de

masse d'AOS durant une semaine dans l'atmosphère). Hodzic et al. (2015) ont étudié la sensibilité de la formation et du vieillissement des AOS dans l'atmosphère aux réactions de photolyse en phase condensée des composés organiques qui partitionnent entre la phase gazeuse et particulaire. Ils ont montré que ces réactions pourraient être d'importants processus de perte dans l'atmosphère.

1.2 Etat de mélange

Les différents aérosols émis à partir de sources locales et transportés par le biais du transport à longue distance peuvent co-exister dans l'atmosphère avec différent états de mélange, notamment sous forme de mélange externe et interne. Les caractéristiques physiques et optiques des aérosols (telles que l'épaisseur optique, l'albédo de simple diffusion et le paramètre d'asymétrie) et par conséquent le forçage radiatif, dépendent de l'état de mélange des aérosols.

La figure 1.4 montre une représentation schématique des mélanges externe et interne des aérosols dans l'atmosphère. Le mélange externe suppose que les différents composés des aérosols sont séparés les uns des autres dans des particules différentes, sauf s'ils proviennent d'une même source. Dans ce type de mélange, aucune interaction physique et /ou chimique ne se produit entre les composés. Cette hypothèse n'est pas valide loin des sources d'émissions. L'évolution des propriétés physico-chimiques et la structure interne des aérosols lors de leur transport favorise le mélange partiel ou total des différents composés loin de leurs sources d'émissions. Si tous les composés sont mélangés dans les particules qui ont alors toutes la même composition pour une classe de taille fixée, on parle de mélange interne. Le mélange interne peut être sous forme de mélange "core-shell" ou bien mélangé de manière homogène. Dans le mélange "core-shell", un composé (par exemple carbone suie ou poussière minérale) peut être recouvert de composés semi-volatils. D'après Jacobson et al. (2000), la présence d'un mélange interne "homogène" dans l'atmosphère est probablement rare.

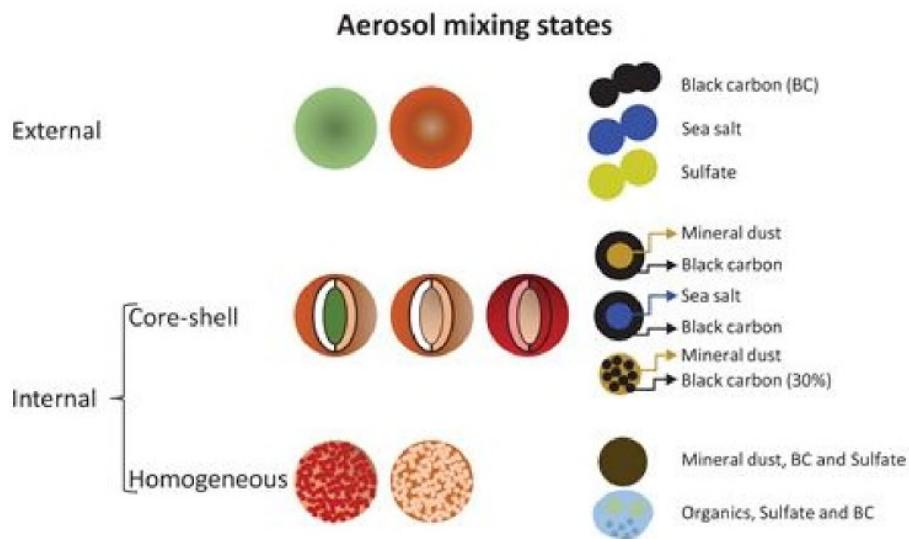


Figure 1.4: Représentation schématique des mélanges externe et interne des aérosols dans l'atmosphère. Des exemples de mélange d'aérosols correspondant à chaque état de mélange sont donnés (Jacobson, 2001).

La majorité des modèles 3D de chimie transport utilisent l'approche de mélange interne pour

représenter les particules. Dans l'atmosphère, il existe plusieurs processus qui peuvent convertir un mélange externe en un mélange interne, notamment la condensation/évaporation, qui est le processus fondamental pour modéliser la masse des aérosols secondaires. Les modèles lagrangien et eulérien de Kleeman et al. (1997) et Kleeman and Cass (2001) utilisent l'hypothèse de mélange externe en associant une distribution d'aérosols à chaque source spécifique d'émission, et ils négligent la coagulation. Différentes approches ont été utilisées pour analyser l'influence de l'état de mélange des particules sur les concentrations en prenant en compte les différents processus décrivant la dynamique des aérosols. Riemer et al. (2009) utilisent une approche stochastique. Bien que cette approche prenne en compte tous les processus de la dynamique des aérosols, elle est coûteuse en temps de calcul pour des simulations 3D de grande taille. Jacobson et al. (1994) et Lu and Bowman (2010) séparent les particules mélangées des particules constituées de composés purs. Ils considèrent que les particules coagulées peuvent être mélangées de manière interne ou externe en fonction d'un seuil fixé pour chaque composé chimique. Lu and Bowman (2010) considèrent que le carbone suie est mélangé sous forme de mélange interne s'il représente plus de 5% de la masse de particules. Jacobson (2002), Oshima et al. (2009), Matsui et al. (2016) ont discrétisé les fractions de masse de certains composés, notamment le carbone suie. En discrétisant la fraction massique de tous les composés chimiques du modèle ou de groupes de composés chimiques, Dergaoui et al. (2013) ont développé un modèle pour représenter la coagulation des particules selon leur état de mélange. A partir de ce modèle, Zhu et al. (2015) ont développé le modèle "Size-Composition Resolved Aerosol Model" (SCRAM) pour résoudre l'évolution dynamique des aérosols selon leur état de mélange en tenant compte de tous les processus de la dynamique des aérosols : condensation/évaporation, nucléation et coagulation.

Le choix du type de mélange est important car il peut modifier les propriétés optiques de l'aérosol. Les propriétés optiques des aérosols peuvent être calculées pour des scénarios de mélanges externes, internes ("homogène" ou "core-shell"), en utilisant la théorie de Mie (sphère enrobée) (Mie, 1908). Le calcul des propriétés optiques pour une sphère enrobée nécessite en plus de l'indice de réfraction (Hess et al., 1998), le rayon des espèces "core" (au centre de la particule) et "shell" (à l'extérieur de la particule). Le rapport entre les rayons "core" et "shell" est calculé à partir de la géométrie des particules, qui dépend de la masse et de la masse volumique des composés. Seinfeld and Pandis (1997) ont montré que l'albédo de simple diffusion peut être 15% plus faible en cas de mélange interne comparé à un mélange externe. Jacobson (2001) montre que l'état de mélange influence fortement l'impact radiatif des aérosols. Il trouve que plus le carbone suie est mélangé de façon interne, plus il contribue positivement au forçage radiatif.

1.3 Les Feux de végétation et la région euro-méditerranéenne

1.3.1 La région euro-méditerranéenne

La région euro-méditerranéenne est située au carrefour de sources d'aérosols à la fois naturelles et anthropiques (Lelieveld et al., 2002) et se caractérise par une diversité importante en termes de sources d'aérosols, due à la diversité importante de types de surfaces. On distingue :

- Les émissions anthropiques (gaz et particules) issues de nombreuses agglomérations urbaines et sites industriels et qui peuvent être transportées sur de grandes distances notamment vers le sud de la région euro-méditerranéenne, et qui peuvent réagir pour former des aérosols secondaires (Sartelet et al., 2018b).

- Des poussières désertiques (dust), fréquemment transportées au-dessus de la mer Méditerranée et de l'Europe (Roda et al., 1993; Moulin et al., 2016; Israelevich et al., 2002; Gkikas et al., 2013).
- Les sels marins, résultant de l'effet de la friction du vent à la surface de la mer Méditerranée. En effet, les fortes vitesses de vents, surtout en hiver, augmentent la génération des vagues et la concentration des sels marins.
- Les cendres et les gaz soufrés précurseurs d'aérosols sulfatés qui sont émis des volcans notamment de l'Etna (en Sicile, Italie (Oppenheimer, 2003) ou du Stromboli (Gauthier et al., 2000)).
- Les feux de biomasse qui sont un phénomène récurrent, surtout pendant l'été, plus particulièrement dans les régions au sud de l'Europe notamment dans les Balkans (Anttila et al., 2016) et en Espagne (Gómez-Amo et al., 2013)). Les feux de végétations feront l'objet de la section 1.3.2.
- Les émissions biogéniques qui peuvent réagir avec les émissions anthropiques pour former des AOS (Sartelet et al., 2012). Les conditions météorologiques estivales très ensoleillées favorisent les réactions photochimiques et les émissions biogéniques (Guenther et al., 2006; Chrit et al., 2017), et ainsi la formation des aérosols organiques secondaires.

Nabat et al. (2013) montrent des concentrations maximales en aérosols pendant l'été en région euro-méditerranéenne, vu les conditions météorologiques qui favorisent le transport à longue distance des aérosols émis de nombreuses sources (anthropiques, biogéniques et poussières). Les simulations de Réa et al. (2015) ont montré que pour l'été 2012 la part relative des sources d'aérosols sur les particules de surface en région euro-méditerranéenne est influencée principalement par les émissions anthropiques, notamment au nord et sur le bassin "est-méditerranéen" (52% pour les PM_{2.5} et 19% pour les PM₁₀) et par les poussières au sud et sur le bassin ouest de la méditerranée (17% pour les PM_{2.5} et 69% pour les PM₁₀). Réa et al. (2015) ont aussi montré une contribution par les feux de végétation de 20% des PM_{2.5} de surface et 50% proche des sources. Les aérosols organiques secondaires sont présents en grandes quantités en méditerranée, vu l'émission des gaz précurseurs par les activités anthropiques, les sources biogéniques et les feux de végétation.

Plusieurs campagnes de mesures ont eu lieu en région euro-méditerranéenne depuis quelques années afin d'améliorer la quantification et la compréhension des bilans de pollution en aérosols, notamment en été. Le programme ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) a permis la mise en place de sites d'observations et la mise en oeuvre de campagnes intensives de mesures en 2012, 2013 et 2014. ChArMEx vise à caractériser précisément l'état présent des constituants chimiques et des aérosols en méditerranée (composés, sources et puits), à comprendre leurs origines et processus de formation, à quantifier les impacts des aérosols et des gaz réactifs sur le climat régional et la qualité de l'air, et à prévoir leurs évolutions futures. Chrit et al. (2017) se sont intéressés à la modélisation des concentrations des AOS (notamment les AOS biogéniques qui sont majoritaires en été) et leurs propriétés pendant les étés 2012 et 2013, avec des comparaisons entre les simulations de CTM et les mesures effectuées sur le site d'Ersa en Corse. Chrit et al. (2018) ont évalué le modèle de chimie transport Polymhemus durant les trois campagnes de ChArMEx

(2012, 2013 et 2014) afin de comprendre les origines des particules inorganiques et organiques dans l'ouest de la région euro-méditerranéenne. Ils ont montré que pendant l'été la plupart des particules organiques est d'origine biogénique et est majoritairement le produit d'oxydation des monoterpènes. Par contre pendant l'hiver, les organiques sont hautement oxygénés et oxydées et sont émis par le secteur du chauffage résidentiels. L'été de 2012 a connu des fortes épisodes de feux, déclenchés aux Balkans et en Espagne. Cependant, la campagne ChArMEx n'a pas pu échantillonner les panaches de feux émis.

1.3.2 Les feux de végétation dans la région euro-méditerranéenne

- **Variabilité spatio-temporelle**

La figure 1.5 présente la moyenne annuelle sur la période 2006-2014 de la surface brûlée et la fréquence associées aux feux (Turquety et al., 2014). Les régions affectées par les feux en Europe se trouvent principalement sur le pourtour méditerranéen et en Europe de l'Est. D'après le rapport de l'EFFIS (European Forest Fire Information System), 600 000 ha de forêts ont été brûlés chaque année en Europe de 2000 à 2005. La majorité des forêts brûlées se situent sur le pourtour méditerranéen où la saison des feux s'étend de mai à octobre avec des maxima en juillet et août (Barbosa et al., 2009; Turquety et al., 2014).

En moyenne, 2% des feux contribuent à 80% de la surface brûlée totale. Ces événements entrent dans la catégorie des “méga-feux”, des agrégats de grands feux qui brûlent simultanément dans la même région dus à des conditions météorologiques critiques (San-Miguel-Ayanz et al., 2013).

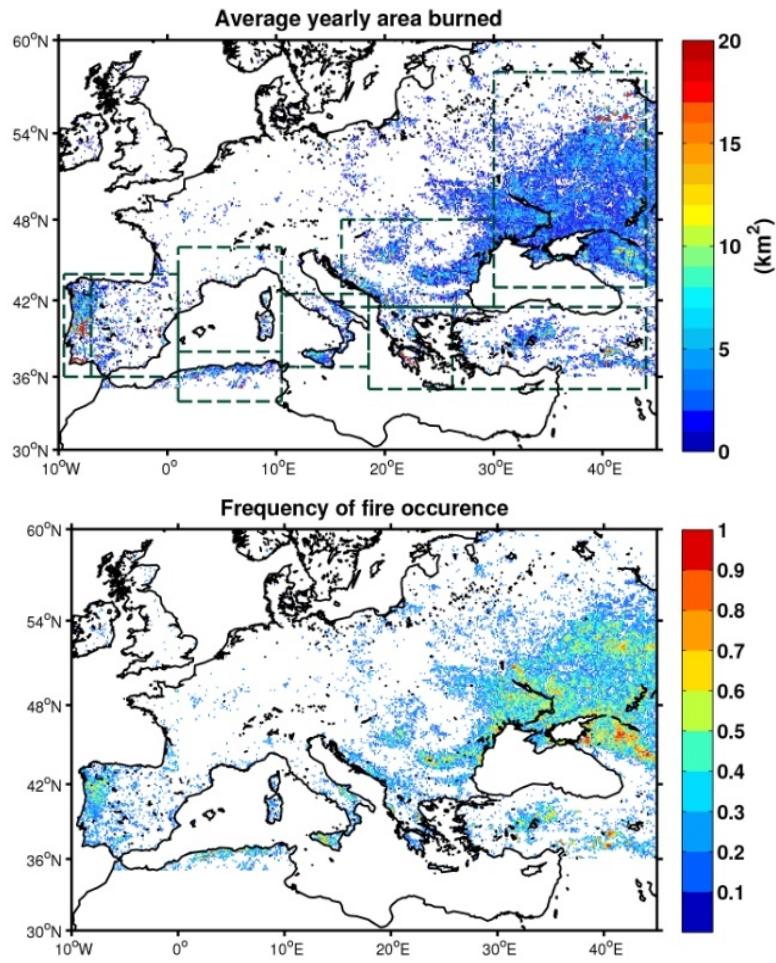


Figure 1.5: Moyenne de l'air brûlée totale pour la période 2006 à 2014, sur une grille de $0,2^\circ \times 0,2^\circ$, selon le produit MODIS MCD64. La fréquence correspondante des événements de feux dans chaque cellule de grille est également représentée (Turquety et al., 2014).

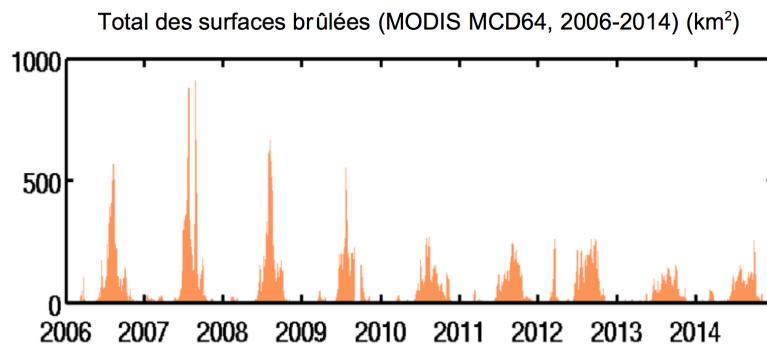


Figure 1.6: Total des surfaces brûlées pour la période 2006 à 2014, selon le produit MODIS MCD64.

• Causes

L'origine des feux en Europe est en grande majorité anthropique (brûlage de résidus agricoles, allumages par négligence ou intentionnel, etc.). Ces feux sont situés souvent proches

des zones habitées, mais ils sont relativement contrôlés et brûlent des plus petites surfaces que dans d'autres régions du globe (Kasischke et al., 2010). De plus, les conditions météorologiques, les vagues de chaleur et les vents violents (par exemple; la canicule de l'été 2007 en Grèce) favorisent la propagation des feux. Pereira et al. (2005) ont montré que pendant les épisodes de feux au Portugal entre 1980 et 2000 en été, la circulation atmosphérique advecte de l'air chaud et sec d'Afrique du Nord. Des conditions synoptiques de blocage peuvent également influencer le développement et la durée des feux de végétations (Hernandez et al., 2015). En même temps que la sécheresse, le vent est considéré comme un facteur décisif. En effet, les surfaces brûlées dépendent des valeurs des vitesses de vent. Les feux durent plus longtemps que lors des situations appelées "Wind Forced Mode" (WFM) (en moyenne 8,4 contre 7 jours pour des situations appelées "Heat Wave Mode") et brûlent alors de grandes surfaces. Dans la région euro-méditerranéenne, les épisodes de feux les plus intenses sont associés à une situation WFM avec un vent fort.

• Impact des feux sur la qualité de l'air

Les feux de végétations ont un impact important sur la qualité de l'air non seulement à l'échelle régionale mais aussi à l'échelle globale par le biais du transport à longue distance des polluants (Gkikas et al., 2000; Hodzic et al., 2007; Turquety et al., 2007, 2014). Depuis les feux extrêmes qui ont touché l'Indonésie en 1997, de nombreux travaux (Andreae and Merlet, 2001; Akagi et al., 2011) ont été dédiés à la quantification et à l'analyse de polluants émis par les feux et la compilation de facteurs d'émission en fonction du type de végétation brûlée. Ces données sont indispensables au calcul des émissions et donc aux études de modélisation. Les feux de végétation contribuent fortement à l'apport en particules fines dans l'atmosphère, surtout en Europe de l'Est et au sud de l'Europe pendant le printemps et l'été (Turquety et al., 2014) avec des conséquences sur la qualité de l'air dans tout le bassin méditerranéen (Barnaba et al., 2011). Les panaches des feux sont composés de polluants primaires gazeux dont 90-95% de dioxyde de carbone (CO_2) et de monoxyde de carbone (CO) et de particules fines (en particulier du carbone organique (OC) et carbone suie (BC)). Les émissions de composés organiques volatiles et semi-volatiles (COV et COSV) forment de nombreux aérosols organiques secondaires (AOS). Pendant l'été 2007, l'impact des feux a été observé par des satellites (MODIS, IASI) (Turquety et al., 2009; Coheur et al., 2009). D'après Hodnebrog et al. (2012), les feux présentent une contribution significative en ozone simulé en Europe pendant les événements de feux (jusqu'à 18 ppbv). D'après la thèse de Stro-matas (2013), le panache de feux simulé par CHIMERE a été bien reproduit par comparaison aux observations satellitaires (AOD MODIS, CO IASI). L'AOD est fortement sous-estimé dans le panache de feux transporté, ceci montre l'existence des incertitudes liées au profil d'injection, la distribution en taille, le calcul des propriétés optiques ou encore la formation des aérosols organiques secondaires (AOS). Les AOS provenant des feux de végétation peuvent contribuer de manière significative à la quantité totale d'aérosols organiques dans l'atmosphère (Konovalov et al., 2015). Cependant, leur concentration est très incertaine en raison de la complexité de l'évolution physique et chimique des panaches de feux (Bian et al., 2017). Nombreuses sont les études qui ont examiné la formation d'AOS à partir des COV issus de la combustion de la biomasse (Marson et al., 2006; Alvarado and Prinn, 2009; Alvarado et al., 2015). Mais les précurseurs responsables de la formation d'AOS sont encore mal connus. Récemment, les COV aromatiques (toluène, xylène, benzène, phénol, crésol, catéchol, furane, guaiacol, syringol, naphtalène, méthylnaphtalène) ont été identifiés comme étant les principaux précurseurs d'AOS émis par la combustion de la biomasse (Bruns et al., 2016).

Les mécanismes chimiques impliqués dans la formation d'AOS à partir de ces COV feront l'objet du chapitre 4 de ce travail.

- **Impact des feux sur la météorologie et la pyroconvection**

Les feux influencent la météorologie locale non seulement par l'énergie qu'ils libèrent mais aussi par l'effet indirect des aérosols. Cette rétroaction consiste à la réduction de l'épaisseur de la couche atmosphérique (jusqu'à 65%, selon Péré et al. (2014) et affecte ainsi la dynamique de transport du panache sur la verticale. La chaleur assure un transport vertical rapide des émissions feux, ce qui entraîne la condensation de la vapeur d'eau et la formation des panaches ("pyro-cumulus"). Les feux initient ou intensifient, on parle alors de pyroconvection dont l'amplitude dépend de la stabilité de l'atmosphère et de l'intensité des feux. Les observations satellitaires montrent que certains feux peuvent injecter des particules directement dans la troposphère libre (Val Martin et al., 2010; Mims et al., 2010; Amiridis et al., 2010; Tosca et al., 2011) et même dans la stratosphère (Fromm and Servranckx, 2003; Damoah et al., 2006). Dans les travaux de thèse de Réa (2015), les observations d'altitude de panaches d'aérosols dans les zones des feux ont été analysées en utilisant MISR (Multi-angle Imaging Spectro Radiometer) et CALIOP (Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization). Les régions montrant des hauteurs maximales sont l'Afrique du Nord (20% > 4 km) et la péninsule ibérique (81% > 4 km).

Si les émissions sont localisées plus proche de la surface, la fraction injectée au-dessus de la couche limite est potentiellement sous-estimée, conduisant à une forte sur-estimation des concentrations en surface et une sous-estimation du transport à longue distance. Bien représenter le profil d'injection dans les modèles est nécessaire. En effet, l'analyse statistique de l'altitude des panaches observés par satellite (MISR, CALIOP) a montré que la fraction située au-dessus de la couche limite est significative et très variable. Cependant, le manque de couverture spatio-temporelle de CALIOP et MISR ne permet pas une observation systématique des profils d'injection des émissions feux. La modélisation de la pyro-convection est donc indispensable. Plusieurs modèles décrivent la pyroconvection. Les algorithmes disponibles peuvent être divisés en deux familles : les modèles semi-empiriques (Sofiev et al., 2012) et les modèles empiriques et aussi numériques tels que celui développé par Latham (1994) et affiné par Freitas et al. (2007). Tous ces modèles utilisent des profils atmosphériques de paramètres météorologiques en entrée ainsi que les informations satellitaires sur l'activité des feux. Sofiev et al. (2012) ont développé un modèle semi-empirique qui calcule l'altitude maximale du panache à partir des mesures de la puissance radiative des feux, de la hauteur de la couche limite et la fréquence de Brunt-Vaisala dans la troposphère libre. Rémy et al. (2017) ont validé la performance de ce schéma simplifié en utilisant un modèle de pyro-convection.

- **Quantification de l'impact des feux**

Différentes méthodes sont utilisées afin de quantifier l'impact des feux. La modélisation, en utilisant des modèles de chimie transport (MCT) eulériens et tridimensionnels, permet d'analyser les processus et de comprendre l'impact relatif dans les bilans de processus par rapport à d'autres sources. Cependant, ils présentent de grandes sources d'incertitudes liées majoritairement à la formation des aérosols ainsi que leur évolution chimique. Les mesures physico-chimiques (masse, composition, taille) et optiques permettent aussi de quantifier l'impact des feux. Ces mesures peuvent être *in situ* (AIRBASE/AERONET) ou des observations satellitaires (MODIS) et sont effectuées lors des campagnes intensives spécifiques dont plusieurs ont été réalisées ou sont prévues aux Etats Unis dans les années à venir:

BBOP (Biomass Burning Observation Project, 2013), INTEX-B (INtercontinental chemical Transport EXperiment Phase B, NASA, 2004 et 2006), FIREX (Fire Influence on Regional and Global Environment Experiment, NOAA, 2016-2019) et FireChem (Fire Impacts on Regional Emissions and Chemistry, NASA, 2019). Ces campagnes fournissent un ensemble d'observations de surface et aéroportées spécifiques aux épisodes de feux étudiés, permettant ainsi d'évaluer les modèles de calcul d'émissions ainsi que les différentes chaînes de modélisation.

La figure 1.7 présente la composition de l'aérosol près de la source des feux pendant la campagne BBOP en 2013. La figure 1.7 montre de larges fractions en aérosols organiques. Celles-ci peuvent aller jusqu'à 94%.

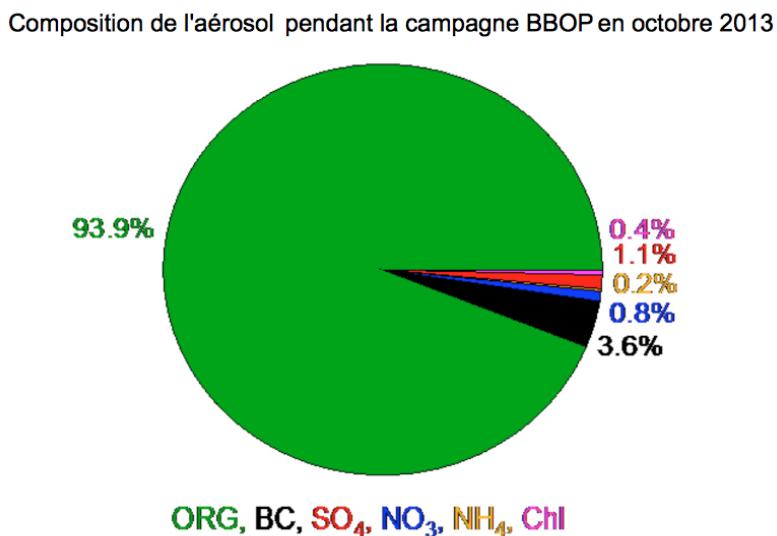


Figure 1.7: Composition de l'aérosol pendant la campagne BBOP en 2013 (LI Kleinman and AJ Sedlacek, January 2016, BBOP Final Campaign Report).

1.4 Objectifs de la thèse

D'après l'état de l'art, l'étude de la formation des aérosols issus des feux de végétation et leur impact sur la qualité de l'air en région euro-méditerranéenne reste une question ouverte et complexe. La figure 1.6 présente le total des surfaces brûlées associées aux feux observées par MODIS entre les années 2006 et 2014 dans la région euro-méditerranéenne. Sur cette période, l'année 2007 est l'année la plus touchée. Elle est considérée comme l'une des plus importantes années en termes de surfaces brûlées associées aux feux. Le besoin de quantifier les incertitudes liées à l'intégration des feux de végétation ainsi que d'améliorer la représentation des aérosols organiques secondaires produits par les feux dans les modèles de chimie de transport a motivé ce travail de thèse. La thèse est structurée selon le plan suivant :

- Le chapitre 2 présente les outils et les approches utilisés dans cette thèse pour la modélisation.
- Le chapitre 3 présente l'analyse des incertitudes sur la modélisation de la qualité de l'air associées à l'intégration des feux de végétation dans les modèles de chimie-transport.

- Le chapitre 4 étudie les principaux précurseurs responsables de la formation d'AOS pendant les deux épisodes de feux de l'été 2007 dans la région euro-méditerranéenne, ainsi que la contribution des précurseurs à la formation d'AOS.
- L'impact de l'état de mélange sur les propriétés optiques des aérosols est étudié dans le chapitre 5.

Enfin, les principales conclusions et perspectives de ce travail de thèse sont présentées dans le chapitre 6.

Nous présentons ci-dessous les différentes questions scientifiques qui seront ainsi développées dans cette thèse.

1.4.1 Quels sont les incertitudes sur la modélisation de la qualité de l'air associées à l'intégration des feux de végétation dans les modèles de chimie-transport (PolypheMUS et CHIMERE) ?

Le chapitre 3 discute tout d'abord la capacité de deux modèles de chimie-transport à simuler l'impact des feux de végétation sur les concentrations particulières ($PM_{2.5}$ et PM_{10}) et sur leurs propriétés optiques (épaisseur optique des aérosols, AOD à 550 nm) durant l'été 2007. Les comparaisons des concentrations et des épaisseurs optiques modélisées par rapport aux observations sont discutées. Une analyse de sensibilité aux hauteurs d'injection et aux émissions des composés organiques semi-volatils (COSV) est effectuée afin de quantifier les incertitudes associées à ces deux paramètres en termes de concentrations en $PM_{2.5}$ et AOD à 550 nm.

1.4.2 Quels sont les principaux précurseurs responsables de la formation d'AOS pendant les deux épisodes de feux de l'été 2007 dans la région euro-méditerranéenne et quelle est la contribution des précurseurs à la formation d'AOS ?

Le chapitre 4 identifie les principaux précurseur d'AOS émis par les feux de végétation et quantifie leurs contributions aux concentrations des aérosols organiques. Pour ce faire, un mécanisme chimique tenant en compte des réactions d'oxydation des COV identifiés comme précurseur d'AOS est développé en se basant sur les résultats d'expériences en chambre (sous deux régimes; bas et haut- NO_x). Différentes paramétrisations utilisées pour estimer les émissions de COSV sont testées ainsi que différents schémas de vieillissement des COFISV. Des études de sensibilité à l'influence des émissions de COV, à la paramétrisation utilisée pour estimer les émissions des COFISV et leur schéma de vieillissement sont aussi effectuées et étudiées.

1.4.3 Quel est l'impact de l'état de mélange sur les propriétés optiques des aérosols ?

Le chapitre 5 présente l'impact sur les propriétés optiques de l'état de mélange des aérosols pendant l'été 2007 dans la région euro-méditerranéenne. Différentes hypothèses sur l'état de mélange (externe, interne, partiellement mélangé) et sur la répartition des composés dans les particules ("core/shell" versus homogène) sont testées.

Chapitre 2

La modélisation des aérosols: outils et approches

Sommaire

2.1	Les modèles de chimie transport	31
2.1.1	Les différents processus modélisés	31
2.1.2	Les données d'entrée d'un modèle de chimie de transport	34
2.2	Formation des aérosols organiques secondaires	35
2.2.1	Les modèles explicites	35
2.2.2	Les méthodes empiriques	36
2.3	Emissions des feux de végétation: inventaire APIFLAME	39
2.4	Conclusion et choix des modèles utilisés	40

Les modèles de chimie-transport sont des modèles eulériens tridimensionnels qui permettent de modéliser les concentrations dans un domaine donné et pour une période de temps précise, dans le but d'analyser des épisodes de pollution passés et de faire des études de scénarios et de la prévision à court terme et long terme. Ces modèles résolvent un ensemble d'équations différentielles qui modélisent divers processus intervenant dans l'évolution des concentrations de polluants. Le modèle utilisé dans cette thèse est Polyphemus. Une comparaison aux résultats de CHIMERE a également été menée dans le but d'intercomparaison et d'étude d'incertitudes.

2.1 Les modèles de chimie transport

2.1.1 Les différents processus modélisés

Les principaux processus intervenant dans l'étude de l'évolution des concentrations (gaz, particules, gouttelettes d'eau) sur des échelles régionale ou continentale sont les émissions, les transformations physico-chimiques, le transport (météorologie) et les processus de perte (dépôts sec et humide). Les modèles de chimie-transport (MCT) découlent d'un système d'équations aux dérivées partielles décrit dans l'équation 2.1 et appelé plus communément équation de continuité (advection-diffusion-réaction). Cette équation décrit le cycle de vie d'une espèce chimique i et représente les phénomènes physico-chimiques. L'évolution spatio-temporelle de la concentration c_i de cette espèce i est :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \underbrace{\text{div}(V c_i)}_{\text{Advection}} - \underbrace{\text{div}(\bar{V}' c'_i)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\chi_i(c_i)}_{\text{Reaction}} + S_i - P_i \quad (2.1)$$

où c'_i est la perturbation de la concentration de l'espèce i , V le champ de vent moyen, V' des perturbations du vent moyen, χ_i les réactions chimiques associées à l'espèce considérée, S_i le terme source (émission naturelle ou liée à une activité humaine) et P_i le terme perte (dépôts secs et humides). Le terme d'advection $\text{div}(V c_i)$ représente le transport tridimensionnel par le vent, le terme de diffusion $\text{div}(\bar{V}' c'_i)$ régit principalement le transport vertical en limite de zone de convection.

Transport

Le transport de polluant est dû généralement à la convection thermique (diffusion) et aux vents (advection), notamment aux vents horizontaux qui sont de l'ordre de 2 à 10 m s⁻¹. En revanche, les vents verticaux (la convection) sont très faibles (de l'ordre de quelques millimètres à quelques centimètres par seconde (Stull, 1988)) et sont donc négligeables par rapport à la turbulence quand la surface est plate et uniforme.

Turbulence

La turbulence peut être :

- mécanique quand elle est due à l'agitation de l'air par le frottement avec le sol (effet de cisaillement).
- thermique quand elle est due au gradient vertical de température qui lui-même dépend des capacités d'absorption du rayonnement solaire par la surface.

Les mouvements turbulents sont représentés par des tourbillons dont l'amplitude peut aller jusqu'à la hauteur de la couche limite (entre 100 et 3000 mètres).

Photochimie

L'équation 5.4 présente le terme du bilan des productions et pertes par réactions chimiques de l'espèce i .

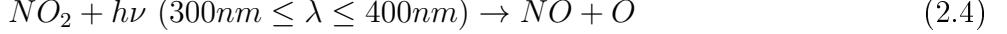
$$\chi_i(c_i) = P_i - L_i(c_i) \quad (2.2)$$

où c_i est la concentration de l'espèce i , P_i et L_i sont respectivement les termes de production et perte (qui dépendent de l'ensemble des réactions).

En raison des nombreuses réactions et espèces chimiques impliquées dans la chimie atmosphérique, les mécanismes chimiques avec un nombre limité de réactions (quelques centaines de réactions) sont souvent adaptés pour la formation des polluants atmosphériques dans les MCT. La production photochimique d'ozone résulte de la photo-oxydation des COV en présence de NO_x. La réaction de production de l'ozone est donnée par l'équation 2.3.



Dans la troposphère, la source disponible d'oxygène atomique est la dissociation photolytique de NO₂,



L'oxydation des COV par OH va conduire à la formation des radicaux peroxyyles (RO₂) qui oxydent NO en NO₂. Cette chaîne contribue à la formation d'ozone par la formation de NO₂.



où RO₂ et RO sont les radicaux organiques peroxyyle et alcoxyle.

Dépôt

Il s'agit d'un phénomène de perte. Quand un polluant se dépose, il est absorbé soit par l'eau, soit par le sol ou la végétation. Le dépôt dépend des polluants, des conditions météorologiques, du rayonnement, du lieu (type et densité de végétation), de la saison (état de la végétation).

Dépôt sec Le flux de dépôt sec est directement proportionnel à la concentration au-dessus du sol de l'espèce qui se dépose.

$$F = -v_d C \quad (2.7)$$

où F représente le flux vertical de dépôt sec, i.e. la quantité de matière qui se dépose par unité de surface et unité de temps. La constante de proportionnalité, v_d , entre le flux et la concentration C a des unités de longueur par unité de temps et est appelée la vitesse de dépôt. Puisque C est une fonction de la hauteur z au-dessus du sol, v_d est également une fonction de z et doit être liée à une hauteur de référence à laquelle C est spécifiée (Seinfeld and Pandis, 2006). L'approximation classique consiste en une analogie électrique où apparaît une résistance de transfert, composée de trois résistances en série :

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (2.8)$$

où R_a est la résistance aérodynamique, R_b la résistance de couche quasi-laminaire et R_c la résistance de surface (végétation, sol, eau, etc.) (Wesely, 1989; Sportisse, 2008).

Dépôt humide Le dépôt humide ou de lessivage représente la perte des polluants due aux transferts de masse avec la phase aqueuse (nuage ou pluie). Le lessivage par la pluie durant lequel, les polluants hydrophiles pénètrent les gouttes de pluie et sont précipités au sol (below-cloud scavenging). Le taux de transfert d'un gaz à la surface d'une goutte en suspension ou en chute libre peut être calculée par l'équation 2.9 :

$$W_t(z, t) = K_c(C_g(z, t) - C_{eq}(z, t)) \quad (2.9)$$

où K_c est le coefficient de transfert de masse des espèces (m/s), C_g est la concentration de l'espèce dans la phase gazeuse, et C_{eq} est la concentration de l'espèce à la surface des gouttes en équilibre avec la concentration en phase aqueuse du gaz dissous (Seinfeld and Pandis, 2006).

On distingue aussi le lessivage dans les nuages qui consiste à un transfert de masse entre les polluants hydrophiles et les gouttes d'eau (in-cloud scavenging). Les gaz comme HNO₃, NH₃ et

SO_2 sont dissous partiellement dans les gouttes des nuages. Le taux local du lessivage d'un gaz soluble avec la concentration C_g est donnée par l'équation 2.10.

$$W_{ic} = \Lambda C_g \quad (2.10)$$

où Λ est le coefficient de lessivage (s^{-1}). Pour le lessivage d'un gaz très soluble comme HNO_3 dans un nuage typique, Λ est une fonction de K_c et de la distribution des gouttes de nuage. Par contre, pour un gaz modérément soluble comme SO_2 , d'autres variables supplémentaires sont nécessaires pour calculer Λ (comme par exemple le pH). Le lessivage des particules dépend aussi des tailles des particules et des tailles des gouttes de pluie (Seinfeld and Pandis, 2006; Duhanian and Roustan, 2011).

Aérosol

L'évolution de la distribution en taille et de la composition chimique des aérosols est gouvernée par de nombreux processus (Debry et al., 2007): nucléation, condensation/évaporation et coagulation (précédemment décrit dans la section 1.1.2.)

2.1.2 Les données d'entrée d'un modèle de chimie de transport

En vue de résoudre l'équation générale de chimie-transport, les données d'entrée d'une simulation sont nécessaires, car elles permettent d'initier les processus précédemment décrits. Ces données d'entrée peuvent être fixes ou variables en fonction de l'espace et du temps. Parmi les principales données, on cite :

Occupation des sols

L'occupation des sols ou LUC (Land use cover), décrit l'occupation des sols avec une résolution de l'ordre du kilomètre carré. Cette donnée distingue les terres des étendues d'eau. Les terres sont aussi classifiées selon le type de culture agricole, le type de forêt, l'étendue urbaine. Ces données sont nécessaires pour estimer la longueur de rugosité de surface pour la vitesse du vent, la chaleur spécifique du sol, la densité du sol, la porosité du sol, etc. Elle peut varier avec le mois ou la saison.

Émissions

- Émissions biogéniques : ces émissions sont estimées en utilisant un modèle d'émissions biogéniques comme le modèle MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Natures, (Guenther et al., 2006)). Parmi les émissions biogéniques, on distingue les isoprènes, les terpènes. Ces émissions peuvent varier selon la saison. MEGAN calcule les émissions biogéniques en fonction de la température, du rayonnement lumineux et du type de végétation.
- Émissions anthropiques : à l'échelle européenne, ces émissions sont fournies par l'organisme européen, European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) avec un maillage de 50 km par 50 km (récemment de 10 km par 10 km) sous forme de taux annuels pour différentes catégories de polluants NO_x , COV , SO_2 et CO , et pour dix secteurs (dont le trafic et diverses industries) réparties en classes SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution). Les émissions sont réparties temporellement par mois, par type de jour, et puis par heure avec des facteurs de répartition. Les facteurs appliqués dépendent du pays et de la classe SNAP.

Une répartition verticale peut aussi être appliquée, surtout pour les émissions des cheminées d'usine, les émissions volcaniques et les feux de végétation.

- Émissions de poussières désertiques et de feux. Les émissions de feux sont détaillées dans la section 2.3.

Données météorologiques

Les variables météorologiques qui concernent le vent, la température, les flux de surface, la hauteur de couche limite ou encore l'intensité du rayonnement solaire, sont des données nécessaires pour la simulation. Les variables météorologiques utilisées ici sont celles de WRF et ECMWF. Certaines variables ne sont parfois pas disponibles ou peuvent être rediagnostiquer (l'atténuation du rayonnement par exemple).

Concentrations de polluants

Les concentrations de polluants sont utilisées surtout pour fournir des conditions initiales et des conditions aux limites du domaine de modélisation. Par exemple, les simulations à l'échelle régionale utilisent généralement comme conditions aux limites, des concentrations issues d'un modèle de chimie-transport global comme MOZART (Model for OZone and Related chemical Tracers) (Emmons et al., 2010).

2.2 Formation des aérosols organiques secondaires

Pour modéliser la formation d'AOS, il faut expliciter le mécanisme de formation des COV en phase gazeuse ainsi que la partition entre les phases gazeuse et particulaire des composés formés. Il existe des modèles explicites décrivant les oxydations en phase gazeuse. Ces modèles sont utiles pour comprendre les différentes voies responsables de la formation d'AOS. Cependant, leur implémentation dans les modèles de chimie-transport reste difficile, vu qu'ils présentent un grand nombre de réactions chimiques. Ainsi, dans les MCT, l'oxydation des COV est prise en compte de façon simplifiée avec un nombre de composés réduits en groupant les COV par famille (Gery et al., 1989; Stockwell et al., 1997; Brasseur et al., 1998; Carter, 2000; Bey et al., 2001; Szopa et al., 2005). Dans les MCT, la formation des AOS est souvent basée sur l'analyse d'expériences menées en Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA). Après une brève présentation des modèles explicites de chimie gazeuse, les principales catégories de modèles empiriques pour représenter la formation des AOS sont présentées.

2.2.1 Les modèles explicites

Le Master Chemical Mechanism (MCM)

MCM (Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003; Pinho et al., 2007) est un schéma chimique qui intègre environ 12600 réactions et 4500 espèces chimiques dans sa base de données (version 3.1). Il décrit en détails l'oxydation complète d'environ 135 COV primaires (alcanes, alcènes, composés aromatiques, aldéhydes, cétones, alcools, éthers, esters, acide carboxyliques et les hydrocarbures chlorés). Certaines réactions de MCM sont utilisées dans le chapitre 4 pour modéliser la formation d'AOS par l'oxydation de certains COV (résol, phénol, benzène et furane).

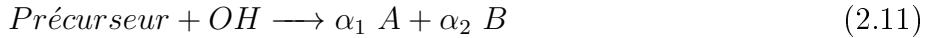
Le générateur de schémas chimiques explicites (GECKO-A)

GECKO-A (Aumont et al., 2005) est un outil informatique qui génère un schéma chimique explicite pour chaque précurseur (de structure acyclique et ayant jusqu'à 8 atomes de carbone). En premier lieu, la structure moléculaire du composé est analysée par le générateur afin de déterminer par la suite toutes les voies réactionnelles possibles pour ce composé. Pour chaque réaction, GECKO-A attribue une constante cinétique qui peut être soit directement issue de la littérature, soit estimée sur la base de relations structure/ réactivité (SAR: Structure Activity Relationship) et/ou de méthodes de contributions des groupes fonctionnels (SIMPOL.1). Bien que GECKO-A détaille plusieurs mécanismes chimiques, MCM néglige de nombreuses voies réactionnelles de faible contribution.

2.2.2 Les méthodes empiriques

Le modèle à 2 produits (Odum et al., 1996a)

Pour représenter la formation d'AOS à partir d'un précurseur gazeux, l'intégration du modèle à 2 produits dans un modèle de chimie gazeuse se fait par l'ajout d'une réaction d'oxydation du COV précurseur considéré avec OH pour former deux produits hypothétiques, comme suit :



avec α_1 et α_2 les coefficients stoechiométriques.

Odum et al. (1996a) ont développé une paramétrisation empirique qui repose sur l'analyse des expériences en CSA. Ils ont mis en oeuvre une forte dépendance du rendement (Y) de l'AOS vis-à-vis de la masse d'aérosol organique (appelé ici M_o). Une paramétrisation décrivant l'évolution

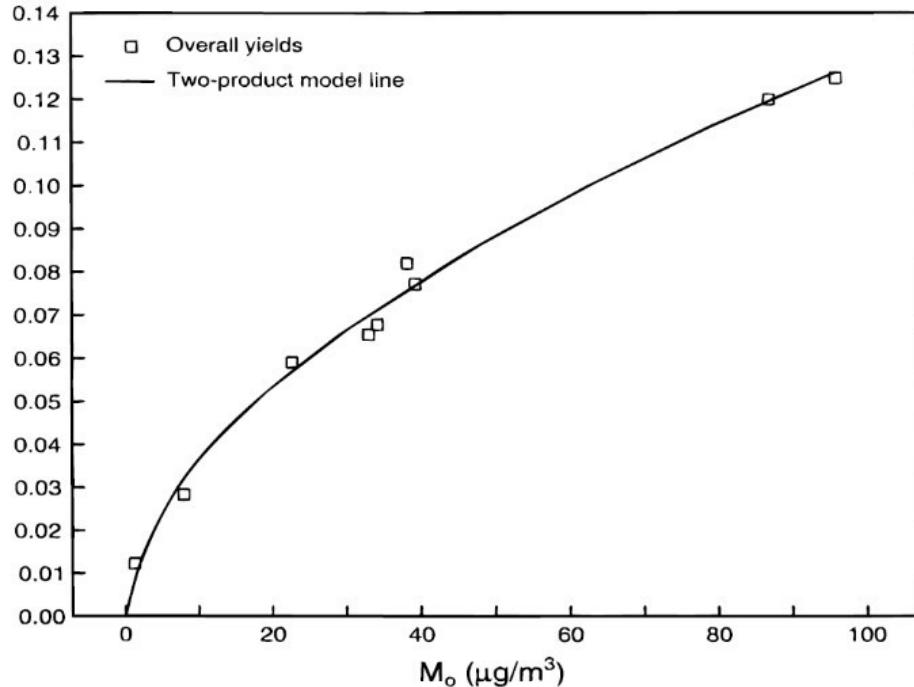


Figure 2.1: Evolution du rendement en AOS en fonction de la masse d'aérosol organique (courbe d'Odum expérimentales calées pour l'oxydation de α -pinène). Les expériences de CSA sont représentées par les carrés blancs et le modèle à deux produits par le trait plein (Odum et al., 1996a).

de Y en fonction de M_o a été développée, en ajustant uniquement le coefficient stoechiométrique et la constante de partage gaz-particule pour chaque produit d'oxydation. La figure 2.1 montre la courbe d'Odum expérimentale calée, mettant en oeuvre deux produits résultant de l'oxydation de l' α -pinene par le radical OH (Odum et al., 1996a). L'ajustement de 4 paramètres (α_1 , α_2 , $K_{om,1}$ et $K_{om,2}$) pour calculer le rendement Y en AOS est donc nécessaire ($K_{om,1}$ et $K_{om,2}$ sont les constantes de partage des composés A et B). Le rendement global Y peut s'exprimer comme suit :

$$Y = M_0 \left[\frac{\alpha_1 K_{om,1}}{(1 + K_{om,1} M_0)} + \frac{\alpha_2 K_{om,2}}{(1 + K_{om,2} M_0)} \right] \quad (2.12)$$

Une fois les propriétés des deux produits d'oxydation sont déterminées, et la réaction d'oxydation est intégrée au schéma gazeux, le partage entre les phases gazeuses et particulières est alors calculé par l'équation 2.13 :

$$K_{om,i} = \frac{C_{p,i}}{C_{g,i} C_{OA}} \quad (2.13)$$

où $C_{p,i}$ et $C_{g,i}$ représentent respectivement les concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) du composé i en phases particulaire et gazeuse. C_{OA} est la concentration totale en aérosol organique ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Le modèle à 2 produits présente des fortes limitations. En effet, les résultats des expériences en CSA sont donnés pour de fortes concentrations en aérosol organique et pour de périodes de temps courtes.

Approche moléculaire

L'approche moléculaire est basée sur l'identification des composés suppléants dans l'approche à 2 produits. Ces composés regroupent un ensemble de composés chimiques de nature similaires (par leur structure ou leurs propriétés physico-chimiques). Le principe de cette approche est de distinguer dans les schémas chimiques de formation d'AOS les espèces hydrophiles (qui condensent au sein de la phase aqueuse de l'aérosol) de celles hydrophobes (qui condensent au sein de la phase organique de l'aérosol). Les rendements de réactions formant les différents produits (composés suppléants) sont ajustés en se basant sur les mesures lors des expériences conduites en CSA. Les lois de Raoult et d'Henry sont utilisées pour calculer les équilibres thermodynamiques entre les phases gazeuse et particulaire, pour les espèces hydrophobes et hydrophiles, respectivement.

Les modèles AEC (AER/EPRI/Caltech), MPMPO (Griffin et al., 2003) et SOAP (Couvidat and Sartelet, 2015) utilisent une approche moléculaire pour distinguer les composés hydrophiles des composés hydrophobes. Dans SOAP, les composés peuvent se condenser à la fois en phase aqueuse et en phase organique. Cette approche sera utilisée dans mes travaux de thèse, via l'utilisation du modèle SOAP dans Polymhemus.

Le modèle Volatility Basis Set (VBS)

Pour représenter le vieillissement des AOS, Donahue et al. (2006) ont développé un schéma qui représente les AOS en fonction de leur volatilité, appelé Volatility Basis Set (VBS).

Toutes les espèces réelles sont alors distribuées en fonction de leur volatilité sur 9 classes formant la distribution en volatilité (recouvrant un large ordre de grandeur de concentrations saturantes, celles-ci pouvant varier de 10^{-2} et $10^6 \mu\text{g m}^{-3}$). Les composés organiques sont également souvent classés en 4 catégories : les composés de faible volatilité (LVOC, Low Volatility Organic Compounds, $C^* < 10^{-1} \mu\text{g m}^{-3}$), les composés semi-volatils (SVOC, $10^{-1} < C^* < 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$), les composés de volatilité intermédiaire (IVOC, Intermediate Volatility Organic Compounds, $10^3 < C^* < 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$) et les composés volatils (VOC, $C^* > 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$). Pour appliquer le schéma VBS dans des modèles de chimie-transport, les émissions sont réparties dans les différentes classes de volatilité (Robinson et al., 2007; Shrivastava et al., 2011; Couvidat et al., 2012; May et al., 2013). L'approche VBS simule ensuite le vieillissement de l'aérosol organique avec une approche cinétique permettant le transfert des composés d'une classe de volatilité vers la suivante.

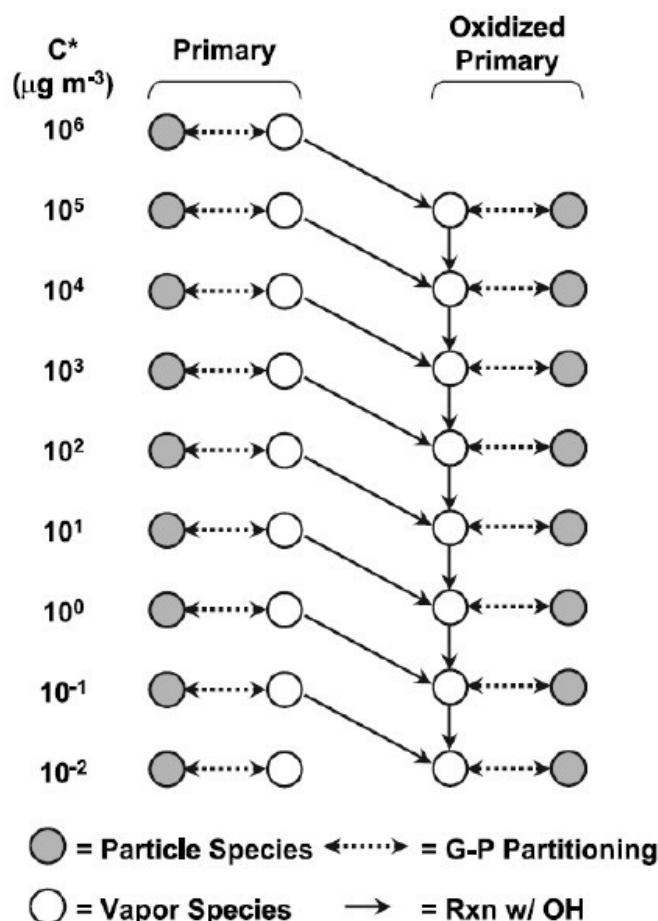


Figure 2.2: Représentation du vieillissement selon l'approche VBS (Shrivastava et al., 2008).

La figure 2.2 montre une représentation du vieillissement selon l'approche VBS. Les composés appartenant à chaque classe subissent une réaction d'oxydation avec OH, ce qui mène à un transfert de masse depuis leurs classes aux classes suivantes, de volatilité moindre. Ceci se traduit dans la Figure 2.2 par la formation d'un composé, de plus faible volatilité que son précurseur. Le composé semi-volatil va à son tour se partager entre les phases gazeuse et condensée et être ensuite de nouveau oxydé. Le modèle VBS peut aussi intégrer une information supplémentaire sur le degré d'oxydation (approximé par le rapport O:C) (Donahue et al., 2011). On parle alors du schéma VBS-2D. Dans cette approche, les composés sont regroupés selon leur volatilité et leurs

degré d'oxydation.

2.3 Emissions des feux de végétation: inventaire APIFLAME

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'inventaire d'émission par les feux APIFLAME (Turquety et al., 2014). Le calcul est basé sur la formulation de Seiler and Crutzen (1980) et est représenté schématiquement sur la figure 2.3.

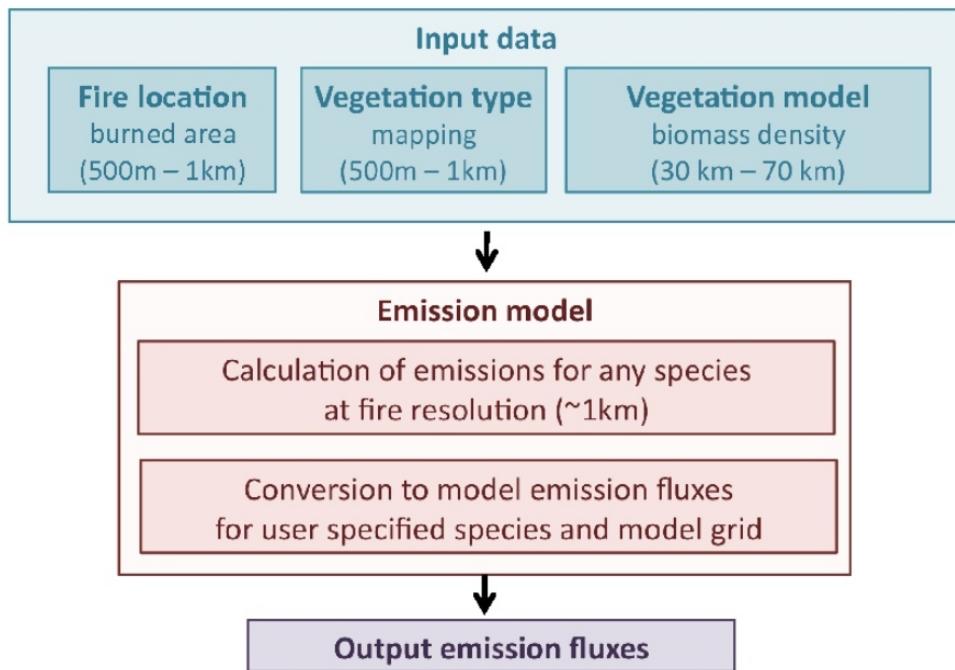


Figure 2.3: Schéma expliquant la structure du calcul des émissions feux avec le modèle APIFLAME (Turquety et al., 2014).

Pour chaque espèce modèle i , l'émission associée à un feu spécifique E_i (kg de l'espèce) est estimée en utilisant l'équation 2.14 :

$$E_i = A \sum_{v=1}^{VegType} f_v \cdot F_v \cdot \epsilon_{v,i} \quad (2.14)$$

où A est la surface brûlée totale (m^2), f_v la fraction de surface et F_v la quantité de combustible pour le type de végétation v (kg de matière sèche (DM)), et $\epsilon_{v,i}$ le facteur d'émission spécifique à l'espèce i selon la végétation v .

Les données utilisées pour le calcul des émissions sont décrites ci-dessous :

- Le type de végétation est fourni par les observations de l'instrument MODIS. Plus spécifiquement, nous utilisons le produit MCD12Q1 collection 5 (Friedl et al., 2010) pour l'année 2007, qui fournit la fraction dans les différents types de végétation à 500 m de résolution. L'inventaire utilise la classification IGBP (International Geosphere-Biosphere Program). En Europe, les terres agricoles et les forêts représentent les types de végétation dominants. Le type de végétation attribué peut être une source d'incertitudes à considérer dans l'inventaire

d'émission. Pour notre cas d'étude sur la région euro-méditerranéenne en été 2007, l'utilisation de la base de données CORINE Land Cover (CLC) permet plus de rigueur concernant ce type de végétation.

- La localisation des feux et leur surface brûlée sont déterminées également à partir des observations de l'instrument MODIS :
 - L'intensité des feux est déduite des produits de feux actifs MOD14A1 et MYD14A1 pour les satellites Terra et Aqua respectivement.
 - L'aire brûlée est calculée à partir du produit MCD64A1 (Giglio et al., 2010).
- Les facteurs d'émissions $\epsilon_{v,i}$ proviennent de Akagi et al. (2011) pour la plupart des espèces et pour les différents types de végétation.
- La quantité de combustible est calculée en multipliant la densité de biomasse, estimée grâce au modèle global de végétation ORCHIDEE (Krinner et al., 2005; Maignan et al., 2011), par la fraction de végétation effectivement disponible pour la combustion et par l'efficacité de combustion.

Incertitudes sur les feux de végétations

L'incertitude sur les émissions calculées dépend du type de végétation brûlée, de la densité de biomasse brûlée ainsi que des facteurs d'émissions pour chaque polluant. En effet, selon la méthodologie et le produit de surface brûlée (Stroppiana et al., 2010), le calcul des émissions de CO pour l'année 2003 peut aller de 1,6 à 87,8 Tg. Dans Urbanski et al. (2011), l'incertitude estimée pour les émissions dépend de la résolution temporelle et spatiale, et peut aller jusqu'à 133% sur les émissions de CO journalières pour une résolution d'environ 1 km. Ils ont trouvé que l'incertitude était principalement due à la surface brûlée et à la densité de biomasse. L'incertitude estimée pour les émissions calculées par APIFLAME, associée à la surface brûlée, la densité de carbone et la fraction de végétation brûlée, peut atteindre ~100% (Turquety et al., 2014). En effet, l'incertitude sur la surface brûlée, liée au fait d'avoir une émission au bon endroit et au bon moment, atteint 98%. La densité de carbone simulée présente aussi des incertitudes de même ordre de grandeur que la surface brûlée (~97%). Les incertitudes associées à la fraction susceptible de brûler est de l'ordre de ~98%. Les types de végétation brûlée présentent une incertitude de ~75%.

2.4 Conclusion et choix des modèles utilisés

Dans la suite de ce travail, pour répondre aux questions scientifiques posées dans le chapitre 1, les modèles Polyphemus et CHIMERE seront utilisés pour la modélisation avec une intercomparaison. Une quantification des incertitudes liées aux différentes configurations du modèle Polyphemus sera par la suite effectuée. Le modèle Polyphemus sera modifié afin d'ajouter de nouveaux précurseurs d'AOS, dont les émissions seront estimées par modification de l'inventaire APIFLAME.

Chapitre 3

Impact des feux de forêts sur les particules dans la région euro-méditerranéenne en 2007 : sensibilité à certaines paramétrisations des émissions dans les modèles de la qualité de l'air

Sommaire

3.1	Introduction	44
3.2	Simulation experiments	47
3.2.1	Chemistry-transport models	47
3.2.2	Fire emissions	49
3.2.3	Model sensitivity experiments	51
3.3	Model evaluation	51
3.3.1	Observations	51
3.3.2	Comparison method	52
3.3.3	Overview of the three months period	53
3.3.4	Fire events	54
3.4	Uncertainty and sensitivity analysis	64
3.5	Air quality exceedances	67
3.6	Conclusions	68
3.7	Appendix	71

Résumé

Les feux de biomasse sont une source de gaz traces et d'aérosols sporadique mais importante qui doit être prise en compte, en particulier pendant l'été où les conditions hydrologiques et météorologiques favorisent le déclenchement des feux et leur propagation. Selon la gravité des incendies, leur contribution à la charge d'aérosols atmosphériques et donc à la dégradation de la qualité de l'air locale et régionale peut être significative (Barnaba et al., 2011; Réa et al., 2015). Cependant, quantifier leur contribution reste un défi en raison des grandes incertitudes sur les émissions (quantité et identification des composés émis), le transport des panaches (altitude d'injection,

modélisation de panaches denses fins) et l'évolution chimique au cours du transport (production de polluants secondaires).

Ce chapitre examine les incertitudes sur la modélisation de la qualité de l'air (concentrations de PM en surface et dépassements de seuils) associée à l'intégration des émissions de feux de biomasse dans les modèles chimie-transport (MCT). Pour ce faire, les concentrations d'aérosols sont analysées pendant l'été 2007, marqué par deux intenses épisodes de feux dans la région euro-méditerranéenne : aux Balkans (20-31 juillet 2007, 24-30 août 2007) et en Grèce (24-30 août 2007).

Par comparaison aux observations de surface (AIRBASE et AERONET) et de la télédétection satellitaire (MODIS), nous évaluons les performances de deux MCT, Polyphemus/Polair3D et CHIMERE, à simuler l'impact régional des feux sur les concentrations de particules ($PM_{2.5}$) ainsi que sur les propriétés optiques (en particulier AOD à 550 nm). De bonnes performances des modèles et une nette amélioration des concentrations en $PM_{2.5}$ et en AOD à 550 nm sont simulées lorsque les émissions de feux sont prises en compte dans les modèles. Seules deux des huit stations AIRBASE (GR0039A et GR0035A en Grèce) et trois des six stations AERONET (Lecce University en Italie, Blida en Algérie et Bucarest en Roumanie) sont utilisées car elles sont les plus touchées par les feux de biomasse (stations de fond suburbaines et rurales avec une contribution des feux supérieure à 10%). Le manque d'observations en surface limite fortement cette évaluation, mais elle est complétée en partie par des comparaisons avec des observations satellitaires (MODIS). Les comparaisons avec les observations de surface et de télédétection montrent que les modèles peuvent simuler des améliorations lors de la prise en compte des feux de biomasse.

Durant les deux épisodes de feux, les émissions de feux peuvent représenter jusqu'à 90% des concentrations de $PM_{2.5}$ près des régions de feux, avec un impact régional important associé au transport à longue distance. Près des régions des feux, les $PM_{2.5}$ originaires des feux de biomasse sont principalement constitués d'aérosols organiques (47% à 85%), avec une forte contribution des composés organiques volatils intermédiaires, semi-volatils et faiblement volatils COFISV (46% à 80%).

La comparaison entre les concentrations simulées et les observations satellitaires (MODIS) met en évidence une variabilité quotidienne similaire pour les deux modèles au-dessus de la région euro-méditerranéenne avec des coefficients de corrélation élevés (~90% en moyenne pour Polyphemus, 80% pour CHIMERE). Cependant, les simulations incluant les composés organiques volatils intermédiaires et semi-volatils volatils (COISV) surestiment l'AOD lors des événements de feux, d'environ 10 à 30%, principalement dans les régions les plus affectées par les feux. Cette surestimation pourrait être due à l'inclusion dans le modèle des émissions de particules primaires fines non identifiées (PPM_{fine}). Si les émissions de PPM_{fine} émises par les feux de biomasse ne sont pas prises en compte dans la simulation, les valeurs simulées d'AOD se rapprochent des observations de MODIS. Cela suggère que PPM_{fine} pourrait correspondre aux COISV.

Pour les comparaisons avec les données sol, au cours du premier événement de feux, et par comparaison aux mesures AIRBASE (à la station GR0039A en Grèce), les concentrations de surface en $PM_{2.5}$ simulées temporellement sont bien reproduites par les deux modèles. Les simulations reproduisent bien les pics de $PM_{2.5}$ avec un coefficient de corrélation élevé (> 88%) et un faible biais. Par comparaison aux mesures AERONET, les valeurs simulées d'AOD sont sous-estimées à la station Bucarest (Roumanie). Au cours du deuxième événement de feux, les concentrations de $PM_{2.5}$ sont bien reproduites par la plupart des simulations par comparaison aux mesures des sta-

tions AIRBASE. Les AOD sont bien simulés par rapport aux observations AERONET aux stations Lecce University et Blida à l'exception de la simulation où les COFISV ne sont pas pris en compte, celle-ci montre des valeurs faibles en AOD à ces stations. Cela suggère que la prise en compte des COFISV améliore les valeurs simulées d'AOD et conduit à des valeurs plus réalistes à ces stations. L'analyse des deux événements de feux montre également un fort impact régional. Compte tenu des incertitudes sur les émissions de feux ($> 100\%$) et sur les observations, la performance des modèles est considérée comme raisonnable.

Deux paramètres critiques, la formation d'AOS à partir des COFISV et les hauteurs d'injection, sont considérées comme les deux principales sources d'incertitudes dans le calcul de l'impact des feux de forêts sur les concentrations de PM_{2.5} et d'AOD. Une analyse de sensibilité à ces paramètres clés est effectuée à l'aide des simulations Polyphemus avec différentes configurations. Ces configurations représentent des cas extrêmes et sont choisies pour maximiser les sensibilités. Cette analyse met en évidence que les concentrations de PM_{2.5} sont particulièrement sensibles aux hauteurs d'injection (jusqu'à 50% de sensibilité). Cependant, l'AOD à 550 nm qui est intégrée verticalement est moins sensible aux hauteurs d'injection (généralement inférieures à 20%) mais est particulièrement sensible aux émissions de COFISV (avec une sensibilité pouvant atteindre 40%). La dispersion maximale est indicateur statistique qui quantifie les incertitudes liées à la modélisation des émissions de feux. En utilisant les différentes études de sensibilité, elle atteint 75% pour les PM_{2.5} aux Balkans et en Grèce et varie entre 36 et 45% pour les AOD près des régions de feux. Le nombre simulé de dépassements quotidiens des recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les PM_{2.5} atteint 30 jours dans les régions touchées par les feux et ~ 10 jours dans les panaches de feux. Il est légèrement sous-estimé dans les simulations par rapport aux observations disponibles. La dispersion maximale (σ) sur cet indicateur est également importante (avec σ atteignant 15 jours), démontrant la nécessité d'une meilleure compréhension du transport et de l'évolution des panaches de feux en plus des incertitudes sur les émissions elles-mêmes.

Ce chapitre correspond à l'article en révision:

Impact of wildfires on particulate matter in the Euro-Mediterranean in 2007: sensitivity to the parameterization of emissions in air quality models (2018a), Majdi, M., Turquety, S., Sartelet, K., Legorgeu, C., Menut, L. and Kim, Y., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2018-309.

Impact of wildfires on particulate matter in the Euro-Mediterranean in 2007 : sensitivity to some parameterizations of emissions in air quality models

Marwa Majdi^{1,2}, Solene Turquety², Karine Sartelet¹, Carole Legorgeu¹, Laurent Menut², Youngseob Kim¹

¹CEREA: joint laboratory École des Ponts ParisTech – EdF R&D, Université Paris-Est, 77455 Champs sur Marne, France

²Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD)-IPSL, Sorbonne Université, CNRS UMR 8539, Ecole Polytechnique, Paris, France.

Abstract This study examines the uncertainties on air quality modeling associated with the integration of wildfire emissions in chemistry-transport models (CTMs). To do so, aerosol concentrations during the summer 2007, which was marked by severe fire episodes in the Euro-Mediterranean region especially in Balkan (20–31 July 2007, 24-30 August 2007) and Greece (24-30 August 2007), are analysed. Through comparisons to observations from surface networks and satellite remote sensing, we evaluate the abilities of two CTMs, Polyphemus/Polair3D and CHIMERE, to simulate the impact of fires on the regional particulate matter (PM) concentrations and optical properties. During the two main fire events, fire emissions may contribute up to 90% of surface PM_{2.5} concentrations in the fire regions (Balkans and Greece), with a significant regional impact associated with long-range transport. Good general performances of the models and a clear improvement of PM_{2.5} and aerosol optical depth (AOD) are shown when fires are taken into account in the models with high correlation coefficients.

Two sources of uncertainties are specifically analysed in terms of surface PM_{2.5} concentrations and AOD using sensitivity simulations: secondary organic aerosol (SOA) formation from intermediate and semi-volatile organic compounds (I/S-VOCs) and emissions' injection heights. The analysis highlights that surface PM_{2.5} concentrations are highly sensitive to injection heights (with a sensitivity that can be as high as 50% compared to the sensitivity to I/S-VOCs emissions which is lower than 30%). However, AOD which is vertically integrated is less sensitive to the injection heights (mostly below 20%), but highly sensitive to I/S-VOCs emissions (with sensitivity that can be as high as 40%). The maximum statistical dispersion, which quantifies uncertainties related to fire emissions modeling, is up to 75% for PM_{2.5} in Balkan and Greece, and varies between 36 and 45% for AOD above fire regions.

The simulated number of daily exceedance of World Health Organization (WHO) recommendations for PM_{2.5} over the considered region reaches 30 days in regions affected by fires and \sim 10 days in fire plumes, which is slightly underestimated compared to available observations. The maximum statistical dispersion (σ) on this indicator is also large (with σ reaching 15 days), showing the need for better understanding of the transport and evolution of fire plumes in addition to fire emissions.

3.1 Introduction

The Mediterranean area is directly affected by large aerosol sources leading to an European maximum in aerosol loading (Putaud et al., 2010; Nabat et al., 2013; Réa et al., 2015). Observations show the influence of a complex mixture of different sources (Dall'Osto et al., 2010; Gerasopoulos

et al., 2011; Boselli et al., 2012). The pollution transport pathways in the region are controlled by the very specific orography of this closed sea, but also by the influence of the large circulation patterns (Lelieveld et al., 2002; Lionello et al., 2006) due to its location between the subtropical high-pressure systems, the mid-latitude westerlies and low pressure systems. Mineral dust contributes significantly to pollution episodes in the Euro-Mediterranean area, further increasing aerosol loads associated with local anthropogenic sources (Querol et al., 2009; Gobbi et al., 2007; Kaskaoutis et al., 2008; Nabat et al., 2013; Réa et al., 2015). During summer, high concentrations of organic aerosols, mostly of biogenic origin, are observed in the western Mediterranean (El Haddad et al., 2013; Chrit et al., 2017). Although the precursors are biogenic volatile organic compounds, the formation of organic aerosols is partly explained by the influence of anthropogenic emissions (Kanakidou and Tsigaridis, 2000; Carlton et al., 2010b; Sartelet et al., 2012).

Vegetation fires are another sizable sporadic source that needs to be accounted for, especially during summer when the hydrological and meteorological conditions favor their occurrence and spread. Depending on the severity of the fire season, their contribution to the atmospheric aerosol loading and thus to the impairment of the local and regional air quality can be significant (Barnaba et al., 2011; Réa et al., 2015). However, quantifying their contribution remains a challenge due to large uncertainty in emissions and transport.

Most fire episodes in Europe occur in southern countries (Portugal, Spain, France, Italy, Greece) with $\sim 500 \text{ } 10^3 \text{ ha}$ burned every year (Barbosa et al., 2009; Turquety et al., 2014). On average, only $\sim 2\%$ of fires contribute to $\sim 80\%$ of the area burned due to clusters of fires that merge into "mega-fires" (San-Miguel-Ayanz et al., 2013). Although ignitions are mainly of anthropogenic origin (negligence, arson, agricultural practices) according to San-Miguel-Ayanz et al. (2013) and the European Forest Fire Information System (EFFIS) (JRC, 2008) of the European Joint Research Center (JRC), fire spread depends on meteorological conditions. It is favored by hot and dry conditions (heat waves and associated droughts), especially if they are preceded by wet winter and spring (fuel accumulation) (Pereira et al., 2005; Hernandez et al., 2015). Fires are also important in eastern Europe, Ukraine, western Russia and Turkey. They are usually smaller and associated with agricultural practices like waste burning and land clearing (Korontzi et al., 2006; Stohl et al., 2007; Turquety et al., 2014).

Turquety et al. (2014) estimate that, on average for the 2003-2010 time period and the Euro-Mediterranean region, total yearly fire emissions amount to $\sim 30\%$ of anthropogenic emissions for $\text{PM}_{2.5}$ (particulate matter with diameter $\leq 2.5 \mu\text{m}$). It is all the more critical as the fire episodes are concentrated during the summer and usually last less than 10 days (so that emissions are very concentrated in time resulting in dense plumes). However, the uncertainty associated with fire emissions is also very large, estimated to ~ 100 to 200% (e.g. Urbanski et al. 2011; Turquety et al. 2014). Uncertainties are also linked to the modeling of the temporal variability of emissions. Improving the diurnal cycle may for instance be critical for some fire events (Réa et al., 2016). In addition to emissions, the modeling of wildfires' impact on atmospheric chemistry using chemistry-transport models (CTMs) requires a good knowledge of the emissions' injection height. Indeed, the energy released by fires can trigger or enhance convection (pyroconvection) and thereby injecting emissions at high altitude. Several parameterizations have been developed in recent years (Freitas et al., 2007; Rio et al., 2010; Sofiev et al., 2012) and are increasingly implemented in CTMs. However, comparisons to observations of fire plume's height highlight the difficulty of correctly capturing the vertical shape of fire emissions (Sofiev et al., 2012; Val Martin et al., 2012; Rémy et al., 2016). This will then influence the simulated transport pathways and its regional impact. Injecting above the boundary layer will lower the local impact but result in larger-scale transport. The chemical evolution of fire plumes is still not well understood and not well represented. Primary organic aerosols (POA) are directly emitted by biomass burning into the

atmosphere. However, secondary organic aerosols (SOA) are produced through gas-to-particle of oxidation products of volatile organic compounds (VOCs) (with saturation concentration C^* higher than $10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$), intermediate organic compounds (I-VOCs) (with saturation concentration C^* in the range of 10^4 – $10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$) and semi-volatile organic compounds (S-VOCs) (with saturation concentration C^* in the range 0.1 – $10^4 \mu\text{g.m}^{-3}$), Low volatility organic compounds (L-VOCs) (with saturation concentration C^* lower than $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Lipsky and Robinson, 2006; Robinson et al., 2007; Grieshop et al., 2009; Huffman et al., 2009; Cappa and Jimenez, 2010; Fountoukis et al., 2014; Tsimpidi et al., 2010; Woody et al., 2016; Ciarelli et al., 2017). The formation of secondary organic aerosols (SOA) from the ageing of biomass burning organic precursors is likely to strongly affect aerosol loading and properties in biomass burning plumes. The major organic precursors are thought to be intermediate, semi and low volatility organic compounds (I/S/L-VOCs), (May et al., 2013; Koo et al., 2014; Konovalov et al., 2015; Ciarelli et al., 2017). However, I/S/L-VOC emissions are not well characterised and their gas-phase emission is often missing from emission inventories (Robinson et al., 2007). Their emissions are often estimated from particulate matter emissions (Couvidat et al., 2012; Ciarelli et al., 2017). The chamber experiments of May et al. (2013) characterised the volatility distribution of I/S/L-VOCs emissions into different volatility classes. Recent studies have proven that considering I/S-VOCs emitted from biomass burning, shows a major improvement of the agreement between the simulated and observed organic aerosol (OA) (Koo et al., 2014; Konovalov et al., 2015; Ciarelli et al., 2017). Konovalov et al. (2015) find that ignoring I/S-VOCs from biomass burning underestimates strongly the ratio of $\Delta PM_{10} / \Delta CO$ (by a factor of 2) in the city of Kuopio (Finland) and thus leads to an underestimation of the OA concentrations.

The objective of this study is to evaluate the capabilities of two CTMs to simulate the impact of wildfires on the regional particulate matter budget. In the Mediterranean region, surface PM_{10} is dominated by the contribution from dust (Réa et al., 2015). Since the focus of this study is on biomass burning, the discussion is centered on the simulation of surface $PM_{2.5}$. The total loading of aerosols over the region is evaluated using comparisons of AOD to observations. After an evaluation of two CTMs (CHIMERE and Polyphemus/Polair3D) through comparisons to observations from surface networks and remote sensing, a sensitivity analysis to the injection heights and I/S-VOCs emissions is conducted in order to quantify the uncertainties associated to these two parameterizations, in terms of AOD and surface PM concentrations. This analysis is focused on the summer 2007 which was marked by extreme meteorological conditions (consecutive heat waves and drought) and severe fire episodes in the eastern Mediterranean and Europe. According to the European Forest Fire Information System (EFFIS), 2007 was well above the average of the previous last 3 decades in terms of burned area (574 361 against 495 471 ha burned respectively) (JRC, 2008). The burning season was particularly severe for Greece where the burned area reached extreme values. This case study is particularly interesting since it was well captured by satellite sensors as the resulting smoke plumes, fanned by north-easterly winds, were transported over the sea crossing the south Ionian Sea and reaching the northern part of the African continent. Several studies have highlighted the important enhancements in atmospheric gases (Turquety et al., 2009; Coheur et al., 2009; Hodnebrog et al., 2012) and aerosols (Liu et al., 2009; Kaskaoutis et al., 2011) due to these fire episodes. Modeling analyses have investigated secondary production in the fire plumes. While Hodnebrog et al. (2012) showed limited ozone impact on average during the summer, Poukpou et al. (2014) investigated more precisely the fire event in Peloponnese (Greece) at the end of August 2007. They found enhancements of CO and NO_x concentrations mainly over the burnt areas due to the biomass burning. Due to the non-linear dependence of O_3 on NO_x levels, the near surface O_3 values were reduced (-34%) over the Peloponnese, but increased (+52%) over the sea at 500 km downwind. Here, the sensitivity of regional aerosol loadings, both primary and

secondary, to modeling configurations are analyzed.

This paper is structured as follows. In the second section, a brief description of the chemistry transport models and the different tools and methodology used in this work, are given. Then, section 3 presents statistics for model-to-data comparison to assess the models performance during the summer 2007 and more specifically during the main fire events. Then, uncertainties related to the integration of wildfires in CTMs (injection height, I/S-VOCs emissions) are discussed. Finally, section 4 describes the contribution of wildfires to air quality threshold exceedences as well as the associated uncertainties.

3.2 Simulation experiments

3.2.1 Chemistry-transport models

Two CTMs are used for this study. CHIMERE simulations (Menut et al., 2013) allow us to perform inter-model comparison and to evaluate the capability of other current CTMs to simulate the impact of wildfires on the regional particulate matter budget and to quantify the uncertainties on air quality modeling related to the integration of fire emissions in CTMs. The sensitivity analysis is undertaken using the Polyphemus modeling platform of air quality (Mallet et al., 2007) with the chemistry transport model Polair3D (Sartelet et al., 2012).

Table 3.1 summarizes the main characteristics of the simulations.

Table 3.1: Main characteristics of the Polyphemus and CHIMERE simulations.

Meteorology	ECMWF
Boundary conditions	From nesting simulation
Chemical mechanism	- Polyphemus: CB05 - CHIMERE: Melchior2
Horizontal resolution	- Large domain: $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ - Small domain: $0.25^\circ \times 0.25^\circ$
Vertical resolution	- Polyphemus: 14 levels (surface–12km) - CHIMERE: 19 levels (surface–200hPa)
Biogenic emissions	MEGAN
Anthropogenic emissions	EMEP
Fire emissions	APIFLAME
Dust emissions	Surface and soil databases (Menut et al., 2013) Briant et al. (2017)

For the simulations presented in this work, Polyphemus is used with the Carbon Bond 05 model (CB05) (Yarwood et al., 2005) for the gas-phase chemistry (modified following Kim et al. (2011b) for SOA formation) and with the SIze resolved Aerosol Model (SIREAM) (Debry et al., 2007) for aerosol dynamics (coagulation, condensation/evaporation). SIREAM uses a sectional approach and the dry particle diameter is discretized with 5 sections between $0.01\text{ }\mu\text{m}$ and $10\text{ }\mu\text{m}$. The simulations are performed on 14 vertical levels extending from the ground to 12 km.

The version 2016 of the regional CTM CHIMERE is used for this work (Menut et al., 2013; Mailler et al., 2016). Simulations were conducted using the reduced chemical mechanism Modele Lagrangien de Chimie de l'Ozone a l'echelle Regionale 2 (MELCHIOR2), which includes 44 species and 120 reactions, and the aerosol module described in Bessagnet et al. (2004) (nucleation, coagulation, absorption). This module is also based on a sectional representation of the size distribution. For this simulations, 10 bins from 40 nm to 40 μm are used and simulations are performed on 19 vertical levels extending from the surface to 250 hPa (σ -pressure coordinates).

Both models include wet and dry deposition. Deposition in Polyphemus is described in Sartelet et al. (2007) and in CHIMERE in Menut et al. (2013) and Mailler et al. (2017). Thermodynamics of inorganic aerosols are modeled using ISORROPIA (Nenes et al., 1999) with a bulk equilibrium approach. Bulk equilibrium is also used for SOA formation, and the partitioning between the gas and particle phases is done with The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP) (Couvidat and Sartelet, 2015) in Polyphemus. Photolysis rates are calculated using the FastJX model (version 7.0b for CHIMERE) (Wild et al., 2000). Their online calculation in CHIMERE allows to represent the attenuation by clouds and aerosols, while the attenuation by clouds in Polyphemus is modeled by multiplying the clear-sky photolysis rates by a correction factor (Real and Sartelet, 2011).

Both models (Polyphemus and CHIMERE) are driven by meteorological conditions simulated by the European Center for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF, ERA-Interim) model. Initial and boundary conditions from MOZART4-GEOS5 6-hourly simulation outputs are used (Emmons et al., 2010). Simulations are undertaken using two nested domains (Figure A1 in Appendix 3.A). One large domain ($0.5^\circ \times 0.5^\circ$ horizontal resolution) covering Europe and North Africa to provide realistic dust sources and a smaller domain at $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ horizontal resolution over the Mediterranean area (presented in Figure 3.1).

Anthropogenic emissions are derived from the EMEP emissions inventory for 2007 (European Monitoring and Evaluation Program, www.emep.int). The inventory species are disaggregated into real species using speciation coefficients (Passant, 2002). The aggregation into model species is done following Middleton et al. (1990). Primary particulate matter emissions are given in total mass by the EMEP emission inventory. They are speciated into dust, primary organic emissions (POA) and black carbon (BC), and distributed into 5 diameter bins (Sartelet et al., 2007).

Biogenic emissions of isoprene and terpenes (α -pinene, β -pinene, limonene and humulene) are calculated using the Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature with the standard MEGAN LHIV database MEGAN-L for Polyphemus and MEGAN v2.04 for CHIMERE (Guenther et al., 2006). Sea-salt emissions are parameterized following Monahan (1986). The mineral dust emissions are calculated using soil and surface databases (Menut et al., 2013) and with a spatial extension of potentially emitting area in Europe as described in Briant et al. (2017). The daily fire emissions are detailed in section 3.2.2.

In Polyphemus, I/S/L-VOC emissions are estimated by multiplying the primary organic emissions (POA) by a factor of 1.5, following the chamber measurements (Robinson et al., 2007; Zhu et al., 2016a; Kim et al., 2016). The factor of 1.5 is used for both anthropogenic and fire emissions to estimate the gas-phase I/S/L-VOCs that are not included in the inventories. I/S/L-VOCs emissions are assigned to 3 surrogates species: POAlP, POAmP and POAhP (for compounds of low, medium and high volatilities respectively), of saturation concentration C^* : $\log_{10}(C^*) = -0.04, 1.93, 3.5$ respectively. The volatility distribution at emissions of I/S/L-VOCs is detailed in Couvidat et al. (2012) (25%, 32%, and 43% of I/S/L-VOCs are assigned to POAlP, POAmP and POAhP respectively). It corresponds to the volatility distribution measured by May et al. (2013) for biomass burning aerosol emissions. Each primary I/S/L-VOCs undergoes one OH-oxidation reaction in the gas phase with a kinetic rate constant equal to $2.10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, leading to the formation of secondary surrogates: SOAlP, SOAmP and SOAhP. The ageing of the primary

aerosols reduces the volatility of the secondary product by a factor of 100 and increases the molecular weight by 40% (Couvidat et al., 2012).

3.2.2 Fire emissions

Daily fire emissions are calculated using the APIFLAME fire emissions' model v1.0 described in Turquety et al. (2014). The carbon emission associated with a specific fire is calculated using the MODIS burned area product at 500 m resolution (MCD64 product) (Giglio et al., 2009), multiplied by the consumed fuel load specific to the vegetation burned. The CORINE LAND COVER (CLC) is used for vegetation attribution, and the biomass density is estimated based on simulations by the ORCHIDEE vegetation dynamics and carbon cycle model (Maignan et al., 2009). Turquety et al. (2014) estimated an uncertainty of $\sim 100\%$ on daily carbon emissions using an ensemble approach. This is in agreement with estimates for other daily inventories (e.g. GFED (Van der Werf et al., 2010)).

Emissions for each species are derived from the carbon emissions using the emissions factors from Akagi et al. (2011). These emission factors are provided in terms of g species per Kg Dry Matter (DM) burned ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) for all relevant species observed in biomass burning plumes and for different standard vegetation types that match to Mediterranean landscapes (chaparral, temperate forest, crop residue, pasture maintenance and savanna). The contribution of these vegetation types to the burned area detection over the Mediterranean region during the time period studied is 37.2% for temperate forest, 32.7% for savanna, 9.6% for chaparral and 19.9% for crop residue. Emissions for inventory species are then converted into emissions for model species using model-specific aggregation matrices (Yarwood et al., 2005). For aerosols, the difference between emissions factors provided for the total $\text{PM}_{2.5}$ and for the main primary emissions (organic and black carbon, small amounts of inorganics) is modelled as a specific, inert and unidentified species grouping other fine mode primary particulate matter PPM_{fine} . PPM_{fine} corresponds to all the unidentified fine particles emitted by wildfires which are incorporated to consider the differences between $\text{PM}_{2.5}$ emissions and the total of all $\text{PM}_{2.5}$ speciated emissions. The difference between PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ emission factors is attributed to emissions of coarse mode PM ($\text{PPM}_{\text{coarse}}$).

Figure 3.1 shows a map of total primary organic carbon emissions (OC) from fires in the Euro-Mediterranean region during the summer 2007. Four main areas are affected by wildfires: Balkan (sub-region MedReg1), Greece (sub-region MedReg2), Southern Italy (sub-region MedReg3) and Algeria (sub-region MedReg4).

Total daily fire emissions for the four studied areas are plotted in Figure 3.2. In all regions, fire emissions are occasional but very intense. The largest fires in the simulated domain occur in Balkan (sub-region MedReg1) between 20 July and 31 July 2007, and in Greece (sub-region MedReg2) between 24 August and 30 August. In Algeria (sub-region MedReg4), fires mainly occur at the end of August and beginning of September (28 August – 1 September). In Southern Italy (sub-region MedReg3), fires are observed between 9 July and 31 July 2007.

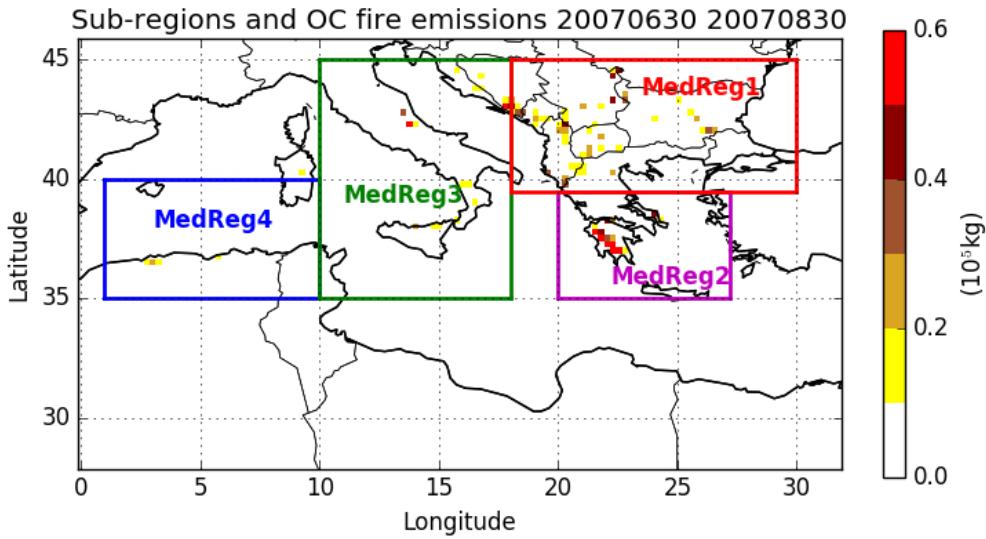


Figure 3.1: Map of the nested domain over the Mediterranean area with a spatial resolution of $0.25^\circ \times 0.25^\circ$. The total organic carbon emissions ($\text{kg} \cdot (\text{grid cell})^{-1}$) from fires during the summer of 2007 are presented. The sub-regions used in this study are also indicated in colored boxes: MedReg1 (Balkan + Eastern Europe), MedReg2 (Greece), MedReg3 (Italy) and MedReg4 (Algeria).

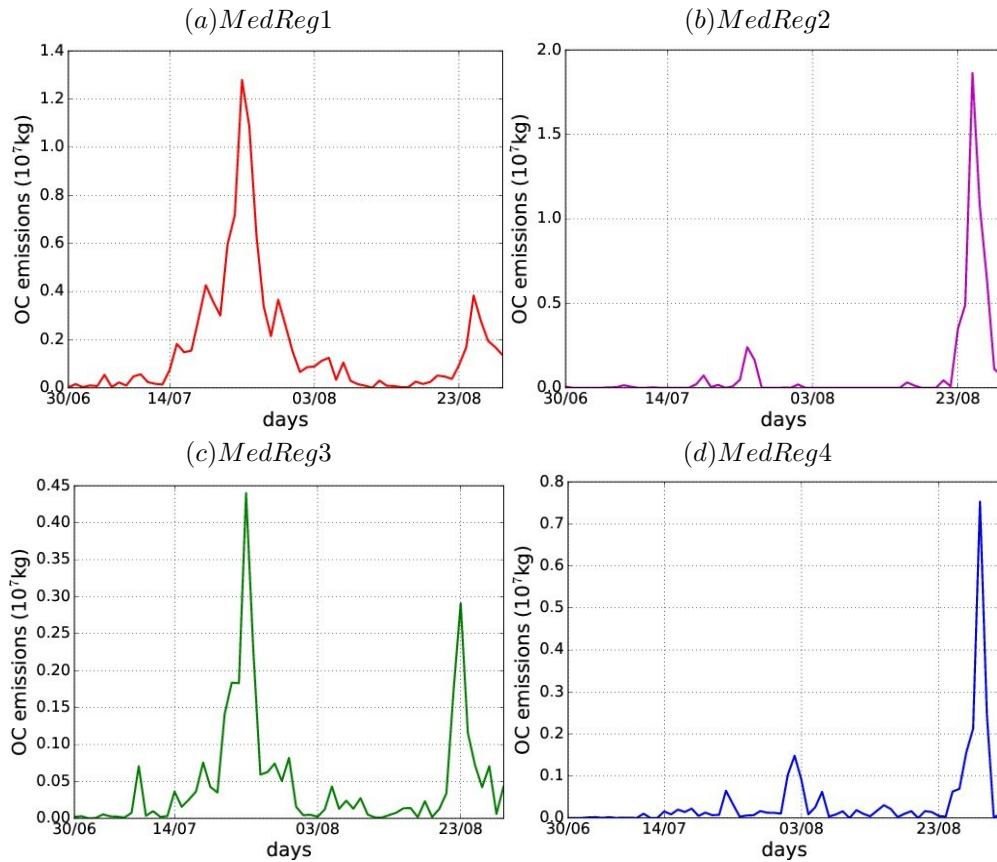


Figure 3.2: Daily total OC emissions calculated by APIFLAME during the summer of 2007 in the four sub-regions of Figure 3.1.

3.2.3 Model sensitivity experiments

Two different parameters, considered critical for modeling fire events, are tested using sensitivity simulations with the Polyphemus CTM: fire emissions of I/S-VOCs and emissions' injection heights. Another simulation is also conducted to evaluate the impact of PPM_{fine} emissions. In the simulations discussed here, four different configurations of the model are used:

1. Simulation *Poly-ref*: fire emissions are homogeneously mixed the planetary boundary layer (PBL), but no lower than 1 km. The percentage of fire emissions injection is divided homogeneously depending on layers' thickness (I/S/L-VOCs included).
2. Simulation *Poly-noI/S-VOCs*: fire emissions in the PBL but without I/S-VOC emissions in the gas phase. In this sensitivity study, the semi-volatile properties of POA are not considered, and POA emissions are modeled as LVOCs.
3. Simulation *Poly-NoPPM*: fire emissions in the PBL, with I/S/L-VOCs but without PPM_{fine} .
4. Simulation *Poly-3km*: fire emissions injected up to 3km with: 20% under 1km, 80% between 1 and 3km. Note that, in this case, 78% of fire emissions are injected above the PBL. This choice of sensitivity study may be viewed as conservative since, for example, injection heights are limited to 3 km. But it is also extreme since maximum injection at 3 km is imposed to all fires, resulting in injection above the boundary layer. This could be realistic, since based on the Multi-angle Imaging SpectroRadiometer (MISR) observations, Mims et al. (2010) estimated that 26% of the fire plumes exceed the boundary layer.

In addition, a simulation with the CHIMERE model (without I/S-VOCs and with fires in the PBL) (*CHIMERE-ref*) allows an inter-model comparison. Simulations without fires are also computed with both models (*Poly-Nofires* and *CHIMERE-Nofires*).

The set up of the different simulations is summarized in Table 3.2.

Table 3.2: Summary of the configurations used in different simulations. (N/A: not applicable)

Simulation	Fire emissions	I/S-VOCs from fire	Fire emissions' injection height	PPM_{fine}
Simulation <i>Poly-ref</i>	Yes	Yes	Between 1km and PBL	Yes
Simulation <i>Poly-3km</i>	Yes	Yes	20% under 1km 80% between 1 and 3km	Yes
Simulation <i>Poly-NoPPM</i>	Yes	Yes	Between 1km and PBL	No
Simulation <i>Poly-noI/S-VOCs</i>	Yes	No	Between 1km and PBL	Yes
Simulation <i>CHIMERE-ref</i>	Yes	No	Between 1km and PBL	Yes
Simulation <i>CHIMERE-Nofires</i>	No	N/A	N/A	N/A
Simulation <i>Poly-Nofires</i>	No	N/A	N/A	N/A

3.3 Model evaluation

3.3.1 Observations

Daily observations from the European network AIRBASE 5 are used for PM concentrations. Due to the relatively coarse horizontal resolution, only background stations are included in the present paper. The investigated stations are indicated in Figure 3.3. PM₁₀ concentrations in the Mediterranean area are strongly affected by dust, which are difficult to simulate due to their sporadic nature and the fact that their main sources are located out of the model domain. In order

to evaluate more specifically the uncertainties associated with fine particles (largest contribution from fires), and to minimize the contribution from dust, the analysis focuses on PM_{2.5}.

Surface observations are complemented by remote sensing observations of aerosol optical properties. AOD level 2.0 data (at 550 nm) and Angstrom coefficient α (derived from AOD at 500 and 870 nm) from the AERONET (AErosol RObotic NETwork) ground-based network of sun photometers (Holben et al., 1998) are used. The uncertainty on AOD is estimated to less than 0.02 (Holben et al., 2001). AOD level 2.0 observations are missing in Lecce University (in Italy) during the first event, and in Blida (in Algeria) during the second one. Since AOD Level 1.5 observations at 500 nm (before filtering) are available for the latter, we have chosen to include these observations for comparison in the next sections. The considered stations are indicated in Figure 3.3.

AOD observations at 550 nm from the MODIS instrument on board the Terra (equator crossing time at 10:30, ascending node) and Aqua (equator crossing time at 13:30, ascending node) satellites are also used in order to get a more complete regional view. The MOD04 and MYD04 (for Terra and Aqua, respectively) from collection 5.2 data, available at 10×10 km² are used (Remer et al., 2005). The expected uncertainty on AOD is $\Delta\tau = \pm 0.05 \pm 0.15\tau$ (τ is the optical thickness) over land (Chu et al., 1998; King et al., 1999) and $\Delta\tau = \pm 0.03 \pm 0.05\tau$ over ocean (King et al., 1999), with a good agreement with ground based measurements (Remer et al., 2005). Deep Blue AOD (Sayer et al., 2013) is used when available (over bright areas).

3.3.2 Comparison method

A set of statistical indicators are used for the comparison of model simulations to surface measurements: the root mean square error ($RMSE$), the correlation coefficient (R), the mean fractional bias (MFB) and the mean fractional error (MFE). These are defined as:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - o_i)^2} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})(o_i - \bar{o})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})^2}} \quad (3.2)$$

$$MFB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i - o_i}{(c_i + o_i)/2} \quad (3.3)$$

$$MFE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|c_i - o_i|}{(c_i + o_i)/2} \quad (3.4)$$

with o_i the observed concentration at time and location i , c_i the modeled concentration at time and location i , and n the number of data.

Boylan and Russel (2006) proposed for PM that a model performance criterion (level of accuracy acceptable for standard modeling applications) is met when $MFE \leq +75\%$ and MFB is within $\pm 60\%$, and a model performance goal (level of accuracy considered to be close to the best a model can be expected to achieve) is met when $MFE \leq 50\%$ and MFB is within $\pm 30\%$. In the following, the MFB and MFE are computed at each station and averaged.

3.3.3 Overview of the three months period

The statistical evaluation of the simulations during the summer 2007 (from 15 July to 30 August 2007) is presented in Table 3.3 for PM_{2.5} concentrations and Table 3.4 for AOD at 550 nm. Globally, the PM_{2.5} concentrations and AOD are well reproduced by the models, although they are slightly underestimated compared to measurements. For AOD, the model performance and goal are always met. For PM_{2.5} concentrations, the model performance is always met, and the model goal is met for the model errors MFES. The model-to-measurements correlations range between 46% and 83% for all the simulations when fires are included. The model errors MFES are similar for outputs from CHIMERE and Polyphemus. However, CHIMERE outputs have lower bias (higher concentrations are AOD values), while Polyphemus outputs have higher correlations. The models-to-measurements comparisons tend to improve when fire are taken into account, with lower MFES and higher correlations. The improvement is stronger for AOD than for PM_{2.5} concentrations, because the stations used for AOD models-to-measurements comparisons are closer to regions affected by wildfires than the stations used for PM_{2.5} models-to-measurements comparisons, as discussed below.

Figure 3.3 shows the mean surface concentrations of PM_{2.5} simulated by Polyphemus (*Poly-ref*) over the Euro-Mediterranean domain, from 15 July to 30 August 2007. The 8 AIRBASE stations used for the models-to-measurements comparison are also presented in Figure 3.3. The mean simulated PM_{2.5} concentrations can reach 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in regions affected by wildfires (Balkan, sub-region MedReg1 and Greece, sub-region MedReg2). Only two AIRBASE stations, GR0039A in Greece and IT0459A, in Italy are close to regions affected by wildfires.

Figure B1 in Appendix 3.B shows that conclusions for CHIMERE are similar to those for Polyphemus.

Figure 3.3 also shows the mean modeled AOD, which can be as high as 0.72 in average in Balkan and in Greece, and the 6 Aeronet stations used for the models-to-measurements comparisons. 5 out of the 6 stations are located in regions affected by wildfires.

This evaluation shows good general performance of the models and a clear improvement of PM_{2.5} and AOD when fires are included, allowing a more precise analysis of the model's behavior during the strongest fire events.

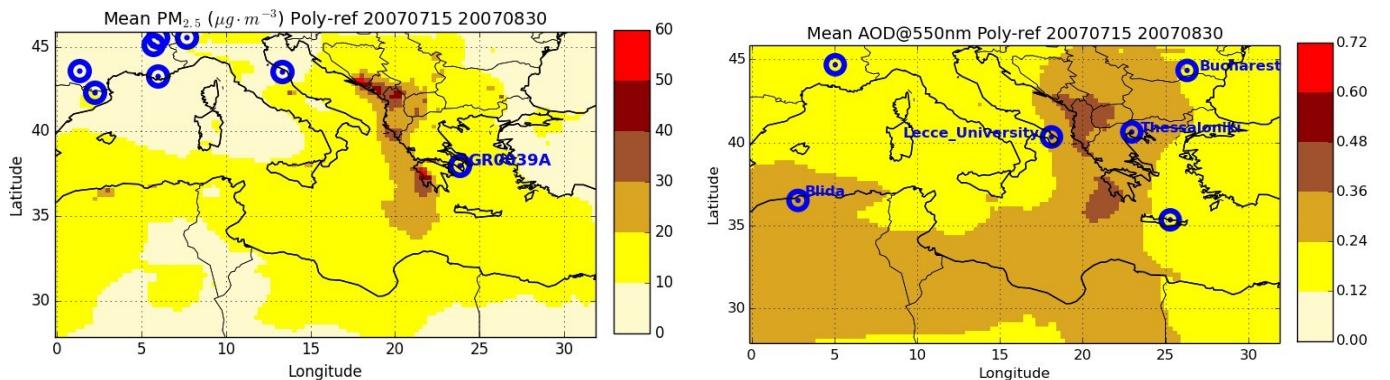


Figure 3.3: Daily mean PM_{2.5} and AOD at 550 nm from the *Poly-ref* simulation averaged over the summer of 2007 (the 8 AIRBASE and 6 AERONET stations, used in this work, are represented here in blue dots).

Table 3.3: Statistics of models-to-measurements comparisons for the mean daily PM_{2.5} concentrations during the summer 2007 (AIRBASE station number = 8).

Simulations	Mean observed PM _{2.5}	Mean simulated PM _{2.5}	Correlation (%)	MFB (%)	MFE (%)
<i>Poly-ref</i>	13.2	9.3	82	-32	42
<i>Poly-noI/S-VOCs</i>	13.2	9.3	82	-32	42
<i>Poly-3km</i>	13.2	9.1	82	-33	43
<i>Poly-NoPPM</i>	13.2	9.1	82	-33	43
<i>Poly-Nofires</i>	13.2	8.4	78	-37	46
<i>CHIMERE-Nofires</i>	13.2	11.2	70	-15	39
<i>CHIMERE-ref</i>	13.2	11.3	67	-10	39

Table 3.4: Statistics of models-to-measurements comparisons for mean daily AOD at 550 nm during the summer 2007 (AERONET station number = 6).

Simulations	Mean observed AOD	Mean simulated AOD	Correlation (%)	MFB (%)	MFE (%)
<i>Poly-ref</i>	0.27	0.22	62	-14	34
<i>Poly-noI/S-VOCs</i>	0.27	0.21	64	-18	35
<i>Poly-3km</i>	0.27	0.22	64	-15	34
<i>Poly-NoPPM</i>	0.27	0.22	62	-14	34
<i>Poly-Nofires</i>	0.27	0.19	56	-24	39
<i>CHIMERE-Nofires</i>	0.27	0.23	36	-7	39
<i>CHIMERE-ref</i>	0.27	0.24	46	-6	36

3.3.4 Fire events

To better understand the sensitivity of PM_{2.5} concentrations and AOD to I/S-VOCs emissions and the fire injection heights during the fire events, the composition of PM during fire peaks and the evaluation of fire contribution are examined. The locations of the fire peaks during the two main fire events are first detailed.

Locations of the fire peaks

The contribution of fires to PM_{2.5} concentrations simulated by Polyphemus during the two main fire events (20-31 July and 24-30 August) is presented in Figure 3.4 as the relative difference between the reference simulation (*Poly-ref*) and the simulation without fire emissions (*Poly-Nofires*). The largest contribution is simulated over the Balkan and Eastern Europe during the first period (sub-region MedReg1), and Greece (sub-region MedReg2) and Algeria (sub-region MedReg4) during the second period. The impact reaches up to 90% locally on average during each fire event. The contribution of fires remains large (>60%) over most of the eastern Mediterranean basin, and part of the western basin at the end of August due to long-range transport of fire plumes. Figure C1 in Appendix 3.C shows that the contribution of fire for CHIMERE are similar to that for Polyphemus.

Only the closest AIRBASE and AERONET stations to fire regions (where fire contribution is higher than 50%) are used in models-to-measurements comparisons in the next sections. During the first fire event, the most affected stations are: GR0039A in Greece (sub-region MedReg2) and Bucharest in Romania (sub-region MedReg1), while during the second fire event, stations in Greece (Thessaloniki in sub-region MedReg2), Italy (Lecce University in sub-region MedReg3) and in Algeria (Blida in sub-region MedReg4) are the most influenced. However, since the models show

the same behavior during the second fire event over the stations GR0039A and Thessaloniki, we choose to focus only on GR0039A.

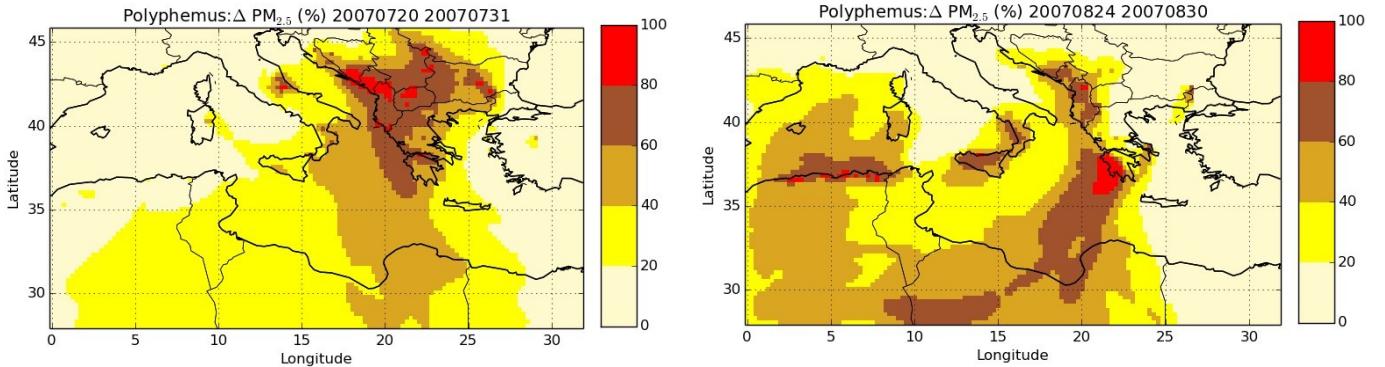


Figure 3.4: Left panel: relative difference of surface PM_{2.5} concentrations between simulations *Poly-ref* and *Poly-Nofires* during the first fire event. Right panel: relative difference of surface PM_{2.5} concentrations between simulations *Poly-ref* and *Poly-Nofires* during the second fire event.

Aerosol composition during fire peaks

The composition of surface PM_{2.5} concentrations simulated during the first fire event over MedReg1 and during the second one over MedReg2 are shown in Figures 3.5 and 3.6 respectively. These two subregions are the areas most affected by fires (high fire emissions (Figure 3.1) especially during the first fire event for Medreg1 and during the second fire event for MedReg2. The upper left panel shows the composition of surface PM_{2.5} concentrations for the simulation without fire *Poly-NoFires* (background surface PM_{2.5} concentrations), while the upper right panel shows the composition of surface PM_{2.5} concentrations due to fires (differences between the simulations *Poly-ref* and *Poly-Nofires*). If wildfires are not taken into account (simulation without fire) and during the first fire event over MedReg1, organic and inorganic aerosols contribute equally (42.6%, 40.5%) to the surface PM_{2.5} concentrations. The contribution of PPM_{fine} (dust), black carbon are lower (15%, 1%). As noted by Chrit et al. (2017), most of summer organic aerosols are from biogenic sources in this region. If wildfires are not taken into account during the second fire event over MedReg2, inorganics and PPM_{fine} are the predominant component in the composition of PM_{2.5} concentrations (56.5% and 27.9%). Lower contributions are simulated for black carbon (1.2%) and organic aerosol (14.3%). Figures 3.5 and 3.6 also show the composition of surface PM_{2.5} concentrations due to fires for the simulations *Poly-ref* (differences between the simulations *Poly-ref* and *Poly-Nofires*), *Poly-NoI/S-VOCs* (differences between the simulations *Poly-NoI/S-VOCs* and *Poly-Nofires*), *Poly-NoPPM* (differences between the simulations *Poly-NoPPM* and *Poly-Nofires*). During the first fire event over MedReg1, organic aerosol is predominant in the contribution of fires (between 47% and 85% of the contribution). Organic aerosol is mostly composed of POA and SOA from I/S/L-VOCs (46 to 80%). Note that POA and SOA from L-VOCs (low volatile organic compounds) are important even in the simulation when I/S-VOCs are not taken into account in fire emissions (46%), because POA are then assigned to L-VOCs. The contribution from inorganics (8 to 13%) and black carbon (3 to 6%) are low. During the second fire event over MedReg2, similar PM_{2.5} composition is found. Organic aerosol (mainly the POA and SOA from I/S/L-VOCs) is the most important component contributing to PM_{2.5} from fires (between 46% and 81% of the contribution). The contribution from inorganics (9 to 12%) and black carbon (5 to 6%) are lower. The contribution of PPM_{fine} from fires (if it is included) is very significant, 27% for the simulations

with I/S-VOCs and 36% otherwise. Because PPM_{fine} emissions are incorporated to consider the difference between $\text{PM}_{2.5}$ emission factors and the total of all PM included in specific species, the contribution of PPM_{fine} may be overestimated (double counting with I/S-VOCs for instance).

In our study, inorganics (mainly sulfate, sea salt and ammonium) contribute highly to $\text{PM}_{2.5}$ composition, if fire emissions are not considered. Similar results are found in Fountoukis et al. (2011) who showed the high contribution of sulfate, sea salt and ammonium to PM over Europe during May 2008. However, when fire emissions are taken into account, the contribution of inorganics becomes lower than the contribution of organics (8 to 9% of inorganics against 40 to 80% of organics). Focusing on the contribution from fires, sulfate, ammonium and nitrate are the predominant components in the composition of inorganics from fires: between 55.7% and 67.6% for sulfate, between 26.8 and 38.7% for ammonium and 5.6 to 13.6% for nitrate.

Similar $\text{PM}_{2.5}$ composition is found during the second fire peak, and in the concentrations simulated by CHIMERE (not shown here). Surface $\text{PM}_{2.5}$ concentrations from fire simulated by CHIMERE are composed in the first and second events mainly of organic aerosols, mostly composed by primary organic carbon (OCAR) (46%) which corresponds to I/S/L-VOCs in Polyphemus, and of PPM_{fine} (39%). The contributions from inorganics (9%), black carbon (5.2%) and SOA (2.7%) are low.

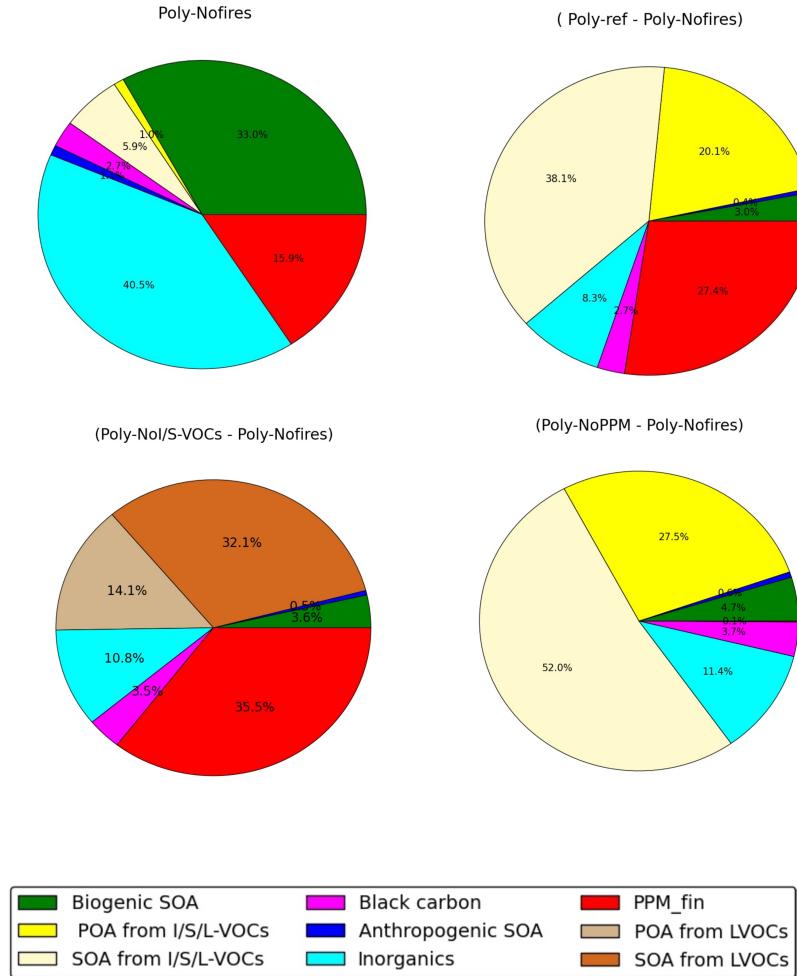


Figure 3.5: Composition of surface PM_{2.5} concentration over MedReg1 during the first fire event (upper left panel, simulation Poly-Nofires). Composition of surface PM_{2.5} concentration due to fires (upper right panel: simulation Poly-ref; lower left panel: simulation Poly-NoI/S-VOCs; lower right panel: simulation Poly-NoPPM).

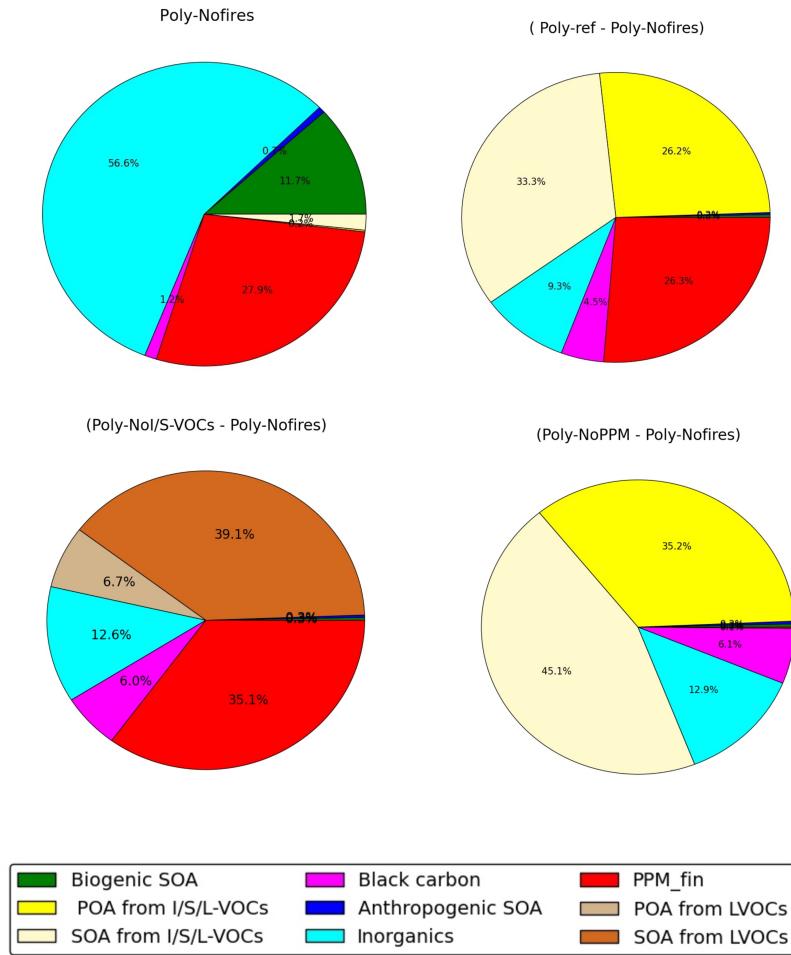


Figure 3.6: Composition of surface PM_{2.5} concentration over MedReg1 during the first fire event (upper left panel, simulation Poly-Nofires). Composition of surface PM_{2.5} concentration due to fires (upper right panel: simulation Poly-ref; lower left panel: simulation Poly-NoI/S-VOCs; lower right panel: simulation Poly-NoPPM).

Evaluation of fire contribution

Figure 3.7 shows time series of daily observed and simulated aerosols at background suburban and background rural stations with available data during fire events and with a fire contribution higher than 10% ($\text{PM}_{2.5}$ in Greece (sub-region MedReg2), AOD at 550 nm in Italy (sub-region MedReg3), Romania (sub-region MedReg1) and Algeria (sub-region MedReg4)). A significant increase in AOD and $\text{PM}_{2.5}$ concentration is observed during the major fire episodes on 20–28 July and 24–30 August, associated with large contributions from fires. The daily average AOD, observed by MODIS and simulated for the sub-regions of Figure 3.1, are shown in Figure 3.8. Background AOD and daily variability are consistent with MODIS for both models in the sub-regions of Figure 3.1, with high correlation coefficients (~90% on average for Polyphemus, 80% for CHIMERE).

As shown in Figures 3.7 and 3.8, injecting emissions higher (simulation *Poly-3km*) significantly lowers surface PM concentrations (compared to the simulation *Poly-ref*), even if the maximum injection height remains conservative. Not taking into account SOA from I/S-VOCs directly reduces emissions thus having strong influence on PM concentrations (-20% compared to *Poly-ref*). A reduction of the same order of magnitude is obtained when PPM_{fine} is not accounted for (*Poly-NoPPM*), suggesting that the incorporation of this species in APIFLAME could compensate for the missing I/S-VOCs emissions.

Compared to MODIS AOD (Figure 3.8), the simulations including I/S-VOCs (*Poly-Ref*, *Poly-3km* and *Poly-NoPPM*) overestimate AOD during the fire events, while simulations without I/S-VOCs underestimate AOD. This is more pronounced in the two sub-regions MedReg1 and MedReg2, where the mean modeled AOD values are overestimated by about 30% for *Poly-Ref* and *Poly-3km* and 10% for *Poly-NoPPM*. Compared to AIRBASE ground measurements (Figure 3.7), the peak corresponding to the first event (25 July) is well modeled in the simulation *Poly-ref* compared to $\text{PM}_{2.5}$ observations at GR0039A (Athens suburbs, Greece, sub-region MedReg2). The temporal variations of the mean simulated $\text{PM}_{2.5}$ concentrations are consistent with observations, with high correlation coefficients (>88%). Background levels of $\text{PM}_{2.5}$ are slightly underestimated compared to observations. This can be explained by an underestimation of dust long-range transport or an underestimation of local emissions. The peak of $\text{PM}_{2.5}$ concentration is slightly underestimated in all the other simulations. At the GR0035A station, the temporal tendencies of the simulated $\text{PM}_{2.5}$ concentrations are consistent with the observations. However, the first $\text{PM}_{2.5}$ peak is underestimated since $\text{PM}_{2.5}$ levels are strongly underestimated (bias= -85%). The observed background levels are significantly higher than those at GR0035A station. This suggests the influence of local emissions that are missing in the model or limitations due to the coarse model resolutions which can not represent this station.

At Bucharest, two high AOD peaks are modeled (Figure 3.7). Compared to AERONET ground observations, the first peak is well modeled on 23 July (0.46 against measurements 0.5) and underestimated on 30 July (0.51 against measurements 0.82 but simulated one day after the observations, probably due to uncertainty in the MODIS fire detection). The observed values of Ångström exponent are lower on 23 July ($\alpha \sim 0.57$), indicating a large fraction of coarse mode particles (probably dust transport), than on 30 July ($\alpha \sim 1.6$, large fraction of fine mode particles from fires). These under-estimations or over-estimations of the model's AOD, depending on the data set used for the evaluation (AERONET vs MODIS), underline uncertainties in AOD retrievals from measurements, which have already been observed by numerous studies (Li et al., 2009; Wu et al., 2017; Boiyo et al., 2017).

During the second fire event, the contribution from fires becomes predominant on 24 August (beginning of the event according to MODIS fire observations). The best agreement with $\text{PM}_{2.5}$ in Greece is obtained for the simulations *Poly-3km* and CHIMERE, although the latter overestimates

surface concentrations on the following days. At the GR0035A station, the second observed peak during the second fire event is more than twice higher than the observed peak at the GR0039A and is measured one day earlier. In the simulations, the enhancement due to fires is similar in shape and magnitude, clearly highlighting the difficulty to simulate the exact temporal variability of emissions and transport of fire plumes in CTMs. Moreover, the station GR0035A is probably affected by dust episode during the second fire event.

For AOD at Lecce University, all simulations show good agreement to observations. According to AERONET level 1.5 measurements in Blida (in Algeria, sub-region MedReg5), an AOD peak (0.55) is observed on 27 August. The AOD simulated by CHIMERE and Polypohemus are consistent with the measurements mainly for *Poly-ref*, *Poly-3km*, *Poly-NoPPM* and *CHIMERE-ref*. *Poly-noI/S-VOCs* shows the lowest AOD values at Lecce University (0.38) and Blida (0.33). This suggests that taking into account I/S-VOCs emissions leads to higher and more realistic AOD at these stations.

In Blida, three peaks are simulated for 2 August, 6 August and 16 August. The observed values of the Ångström exponent are equal to $\alpha \sim 1.18$ and $\alpha \sim 1.14$ for the first and third peaks respectively, which indicates fine mode particles. Therefore, the first and third peaks are attributed mostly to fires in Algeria on 2 August and 16 August. However, emissions are probably underestimated, as all the models under-estimate the AOD fire-peaks. Since a lower value of the Ångström exponent is observed on 6 August ($\alpha \sim 0.91$), this second peak is probably attributed to dust.

This analysis highlights the strong regional impact during intense events on both AOD and PM_{2.5} concentrations but also the difficulties in representing their amplitudes and variability. Considering the uncertainty on fire data and emissions (~100%) and on the observations (1-2% for AERONET observations (Eck et al., 1999) and ~34% for AIRBASE observations (Bovchaliuk, 2013)), the performance obtained is considered very reasonable. The spread in the different model configurations tested shows the additional uncertainty on the modeling of fire impact. Observations generally lie within the simulated variability but it is difficult to extract the best model configuration (it depends on the event and on the station).

For the first fire event, Figure 3.9 shows maps of the daily mean AOD at 550 nm from MODIS, modeled by Polyphebus (*Poly-Ref*) and CHIMERE (*CHIMERE-ref*). The simulated AOD is generally in a good agreement with the observations in terms of localization. The AOD calculated from *Poly-Ref* and *CHIMERE-ref* simulations is close to observations in Balkan. However, it seems overestimated in the fresh plume and further downwind (reaching ~0.65 for *Poly-Ref* and 0.52 for *CHIMERE-ref*). Results of *Poly-noI/S-VOCs* are close to those of the CHIMERE model, which does not include I/S-VOCs emissions. During the second fire event in Greece, the simulated AOD for *Poly-Ref* and for *CHIMERE-ref* is about 1 and 0.9 respectively as shown in Figure D1 in Appendix 3.D. The observed AOD can reach 0.9. However, both models overestimate AOD values in the fire plume (reaching 0.98 for Poly-ref and 0.88 for CHIMERE-ref against 0.7-0.8 in Greece and 0.5 from MODIS. The fire plume is less pronounced in observations than in simulations.

Day-to-day comparisons for four selected days (24, 25, 27 and 29 August 2007) are shown in Figure E1 in Appendix 3.E. The simulated AOD is consistent with the observations in terms of localization and general transport pathways. However, the simulated AOD is much higher in the Greek fires' plume compared with MODIS observations during the peak of emissions (25-29 August). This probably reflects too low temporal variability in the emissions. In the simulations, emissions are assumed constant during the day but comparisons suggest shorter temporal variability. This is also apparent in the time series of Figure 3.8, over MedReg2: the peak for the second fire event is twice longer in the simulations (double peak starting on the 25 August 2007) than in the observations. This peak over two days instead of one in the simulations suggests an overestimate of emissions during this event which is also observed with respect to surface observations in

Greece. The first peak corresponds better to observations. This shows that uncertainties are not only related to total emissions but also to their temporal variability and the associated transport pathways.

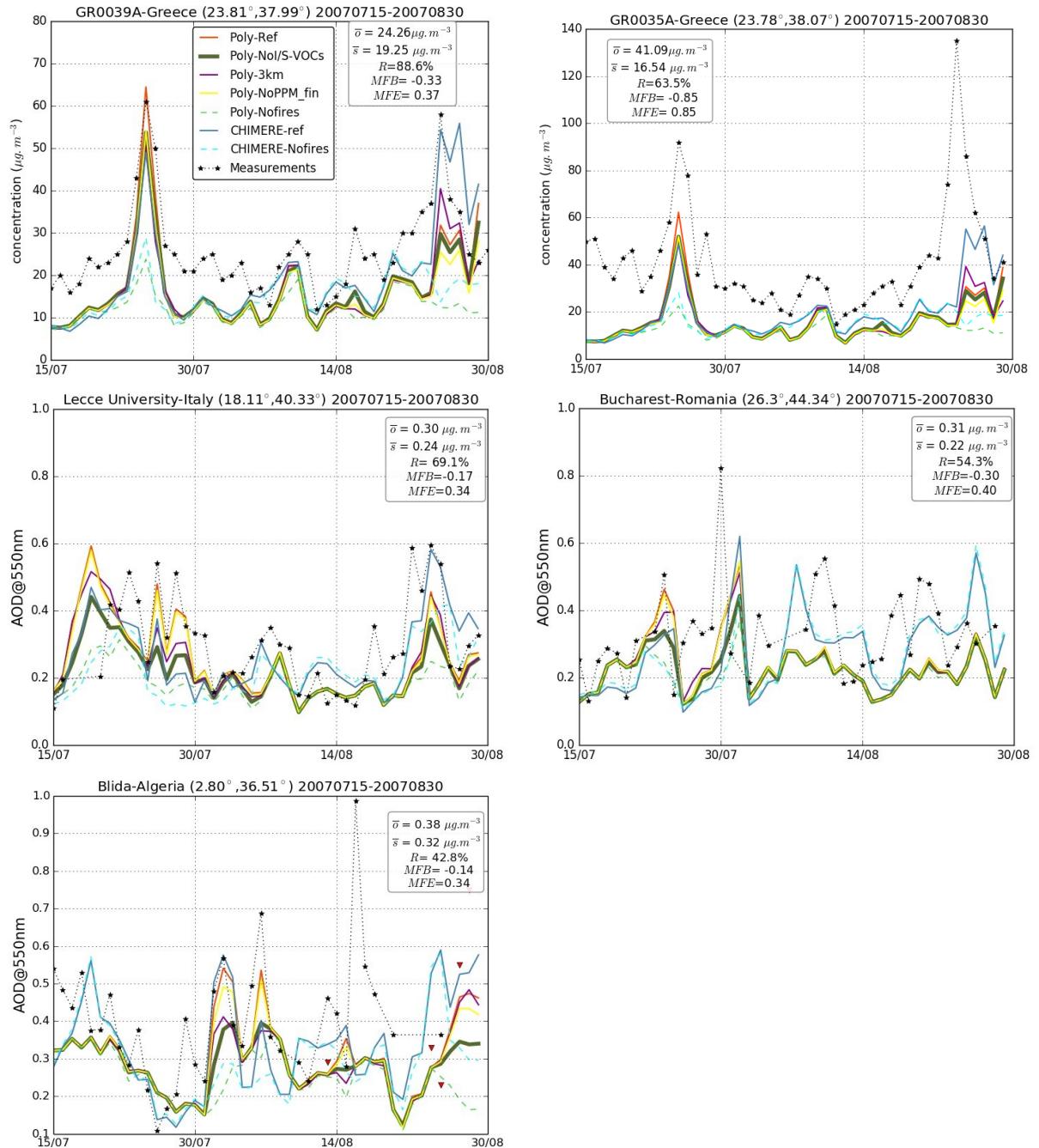


Figure 3.7: Time series from 15 July to 30 August of daily mean surface $\text{PM}_{2.5}$ concentrations at the AIRBASE stations GR0039A and GR0035A daily mean AOD at three AERONET stations (Lecce University, Bucharest, Blida). The red triangles in Blida station correspond to AERONET measurements using AOD level 1.5 AOD data at 500 nm. Statistics for simulation *Poly-Ref* are shown at each station.

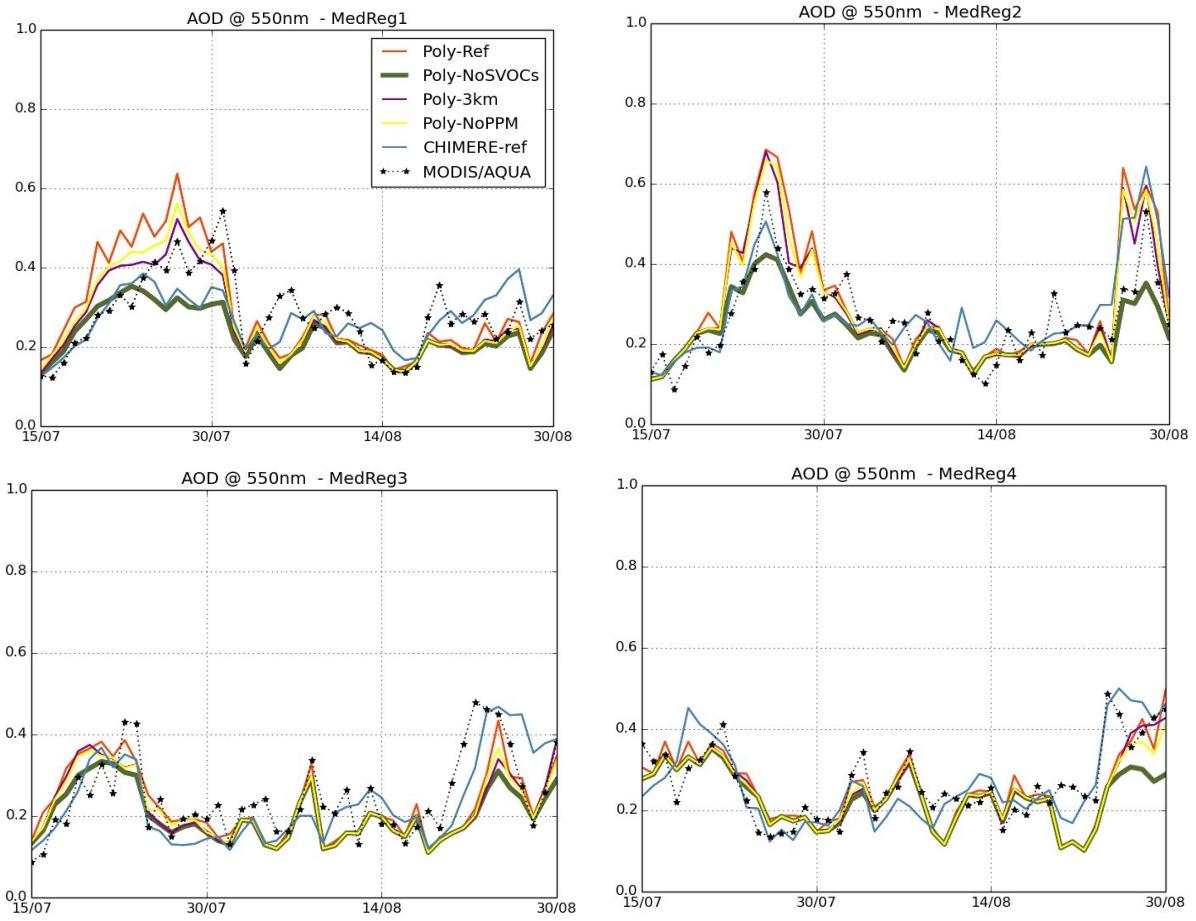


Figure 3.8: Daily mean AOD at 550 nm observed by MODIS and simulated by Polyphemus and CHIMERE from 15 July to 30 August 2007, in the sub-regions of Figure 3.1.

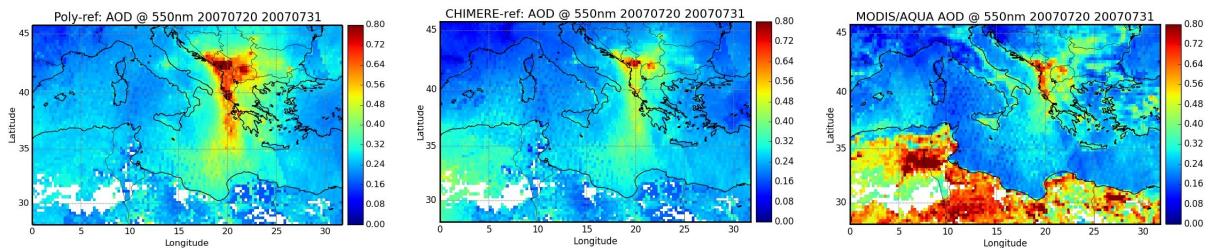


Figure 3.9: Mean total AOD (at 550 nm) from MODIS/AQUA, *Poly-Ref* and *CHIMERE-ref* during the first fire event (20-31 July 2007).

3.4 Uncertainty and sensitivity analysis

The sensitivity of the modeling of I/S-VOCs emissions and injection heights on simulated surface PM_{2.5} concentrations and AOD is now evaluated regionally over the Mediterranean domain.

The sensitivity of the model results to the I/S-VOCs emissions and injection heights is compared to the inter-model sensitivity presented in Figure 3.10, which shows the relative differences between a sensitivity simulation (*CHIMERE-ref*, *Poly-noI/S-VOCs*, *Poly-3km*) and the reference simulation *Poly-ref*. To focus on fires impact, only the PM_{2.5} concentrations and AOD exceeding 15 µg.m⁻³ and 0.25 respectively, are taken into account when computing the relative differences between the simulations. It is worthy to note that the arbitrary choice made in this work (injecting between 1 and 3 km) may overestimate the impact of injection height on surface PM_{2.5} concentrations and underestimate it on long range transport (injecting fire emissions at or below 3 km remains conservatively low).

The inter-model sensitivity is low (relative differences below 20%) for both surface PM_{2.5} concentrations and AOD, except in Balkan (sub-region MedReg1), where it can reach 50% locally. The high inter-model differences are slightly more spread horizontally for surface PM_{2.5} concentrations than for AOD. Furthermore, this region of high inter-model sensitivity corresponds to the region where the sensitivity to the injection height is the highest for PM_{2.5} concentrations. It may therefore be linked to differences in the models' vertical discretisation. The models use different vertical coordinates and different numbers of vertical levels. The vertical resolution of the models is rather low as Polyphemus uses 14 vertical levels and CHIMERE uses 19 vertical levels.

Neglecting I/S-VOCs emissions leads to a decrease in surface PM_{2.5} concentrations. The impact of I/S-VOCs emissions on surface PM_{2.5} concentrations over the fire regions is mostly under 20%, but reaches 30% locally. The impact of I/S-VOCs emissions is spread over larger areas than the inter-model difference.

I/S-VOCs emissions have a higher impact on AOD than on surface PM_{2.5} concentrations, since adding I/S-VOCs increases the total integrated PM_{2.5} concentrations: the increase can be as high as 40% in Balkan, 30% in Greece and the fire plume.

Injecting above the boundary layer results in larger scale transport for PM_{2.5} concentrations that leads to the highest impact on surface PM_{2.5} concentrations (40 to 50% near the fire regions and 30% in the fresh plume and further downwind). However, the impact of the injection height on AOD is lower, but still significant (mostly under 20%, but reaching 30% locally). Similar results are found in Turquety et al. (2007); Chen et al. (2009); Stein (2009); Daskalakis et al. (2015); Gonzi et al. (2015). In fact, previous studies highlighted the high sensitivity of long range transport of carbon monoxide (CO) to wildfires injection height (Turquety et al., 2007; Gonzi et al., 2015). It also leads to a reduction of concentrations at the surface Chen et al. (2009). The sensitivity analysis of Stein (2009) estimates a strong reduction in the surface PM_{2.5} concentrations (> 10 µg.m⁻³) caused by fire emissions injection height over the United States. According to Daskalakis et al. (2015), assumptions on the injection heights of fire emissions can also result regionally in up to 30% differences in the calculated tropospheric lifetime of pollutants. This can lead to significant interactions between isoprene and fire emissions. Daskalakis et al. (2015) showed that these interactions affect the effectiveness of isoprene to produce secondary aerosols (up to 18%).

This analysis highlights that injecting above the boundary layer is more critical for surface PM_{2.5} concentrations than integrating I/S-VOCs emissions, since 78% of fire emissions are emitted above the boundary layer. However, for AOD and vertically integrated concentrations, integrating I/S-VOCs emissions is more critical than the injection heights.

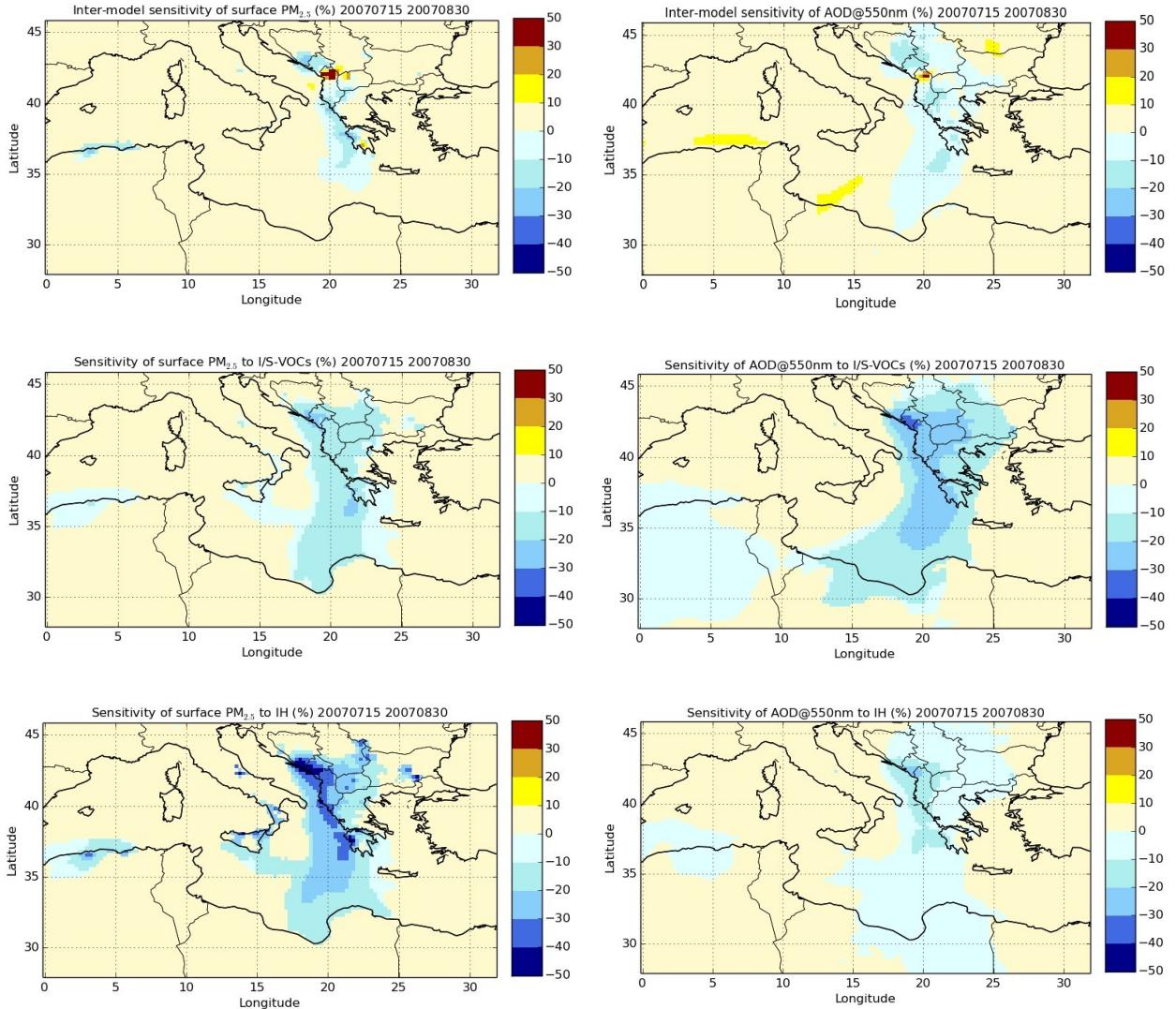


Figure 3.10: Sensitivity of surface $\text{PM}_{2.5}$ concentrations (left panels) and AOD at 550 nm (right panels) to the CTM used (*CHIMERE-ref* or *Poly-ref*, upper panels), the modelling of I/S-VOCs emissions (*Poly-noI/S-VOCs* or *Poly-ref*, middle panels) and the injection height (IH) (*Poly-3km* or *Poly-ref*, lower panels) during the summer 2007 (15 July to 30 August). The simulation *Poly-ref* is used in all panels to estimate the relative differences.

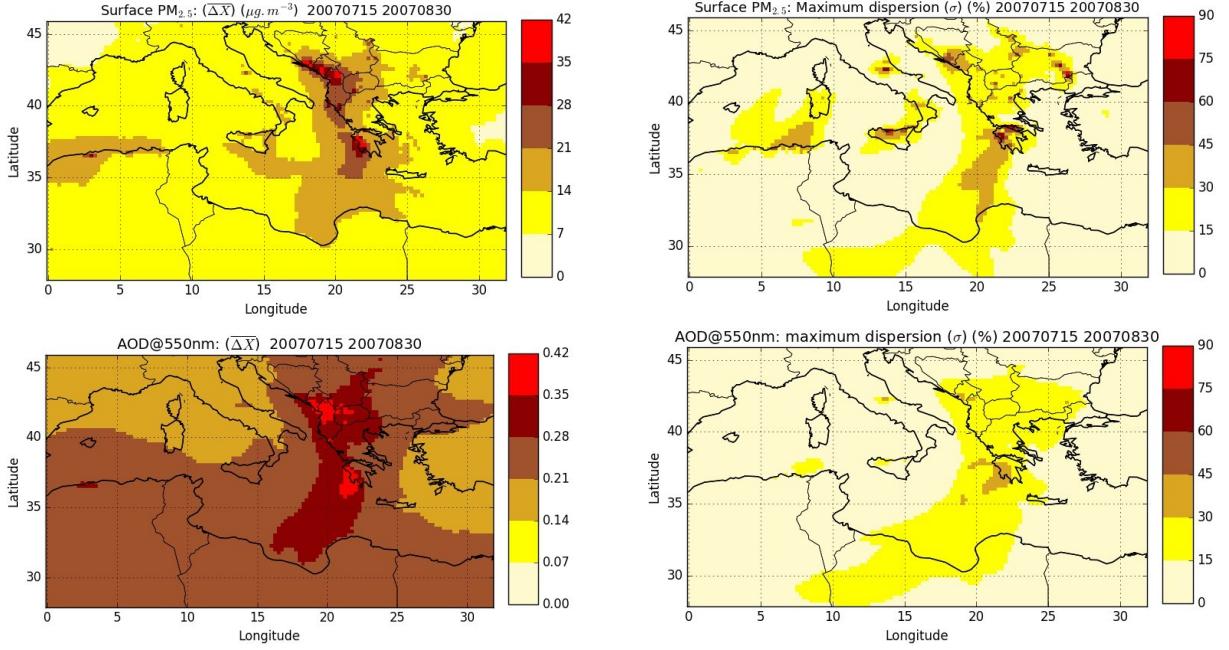


Figure 3.11: Mean surface PM_{2.5} concentrations and AOD (estimated using four Polyphemus sensitivity simulations) (left panel) and their relative maximum statistical dispersion (σ) (right panel) during the summer 2007.

The ensemble of the sensitivity simulations provides an estimate of the uncertainty of the modeling of fire plumes. To quantify uncertainties related to fire emissions modeling, the maximum statistical dispersion (σ) is used as a statistical estimator. The maximum statistical dispersion (σ) for surface PM_{2.5} and AOD calculated as:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i) \quad (3.6)$$

with X refers to either surface PM_{2.5} concentrations or AOD, N is the total number of the simulations with fire emissions included (N is equal to 4).

Figure 3.11 shows the average surface PM_{2.5} concentrations and AOD estimated using four Polyphemus simulations and the maximum statistical dispersion (σ) for surface PM_{2.5} concentrations and AOD. The maximum statistical dispersion related to simulated surface PM_{2.5} concentrations and AOD is higher near the fire regions. The mean surface PM_{2.5} concentrations estimated from the four Polyphemus simulations can reach 42 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in Balkan and Greece with a statistical dispersion that can be as high as 75%. Lower mean surface PM_{2.5} concentrations are calculated for Algeria, in the fresh fire plume and further downwind (28 $\mu\text{g.m}^{-3}$ with a maximum statistical dispersion reaching 45%). The mean AOD estimated as the average of four Polyphemus simulations can reach 0.42 in Balkan and Greece, 0.36 in the fire plume with a statistical dispersion that can reach 45% and 36% respectively.

3.5 Air quality exceedances

Air quality impact is evaluated by analyzing the number of threshold exceedances during the summer of 2007. It corresponds to the number of times daily averaged PM_{2.5} surface concentrations exceeds 25 µg.m⁻³ (World Health Organisation recommendation, (Krzyzanowski and Cohen, 2008)).

The number of exceedances predicted by the model is first compared to exceedances observed by AIRBASE stations. Table F1 in Appendix 3.F presents the modeled and observed PM_{2.5} exceedances at each AIRBASE stations during the whole summer 2007 and during fire events. Generally, the models (Polyphemus and CHIMERE) underestimates PM_{2.5} air quality exceedances because the horizontal resolution used here does not allow the representation of local pollution (especially for the station GR0035A). Better performance is observed during fire events than the whole period. Near fire regions, at the stations GR0039A, the number of exceedance is well-modeled, in spite of the slight underestimation during both fire events compared to the observed PM_{2.5} exceedances. However, at the GR0035A station, the underestimation of PM_{2.5} exceedances is sharp. This can be explained by the strong underestimation of the background PM_{2.5} levels as shown in Figure 3.7. Far from fire regions, the PM_{2.5} exceedances modeled by Polyphemus are in a good agreement with the observed ones especially during the two fire events. The simulated PM_{2.5} exceedances by CHIMERE in the fire plume are overestimated at some stations.

Figure 3.12 shows the additional days with PM_{2.5} exceedances due to fires simulated by Polyphemus (difference between the *Poly-ref* and *Poly-Nofires*). Most are concentrated around fire sources, mainly in Balkan (30 days). Figure G1 in Appendix 3.G shows that conclusions for CHIMERE are similar to those for Polyphemus. Fires cause up to 49.5% of the total simulated exceedances from 15 July to 30 August 2007.

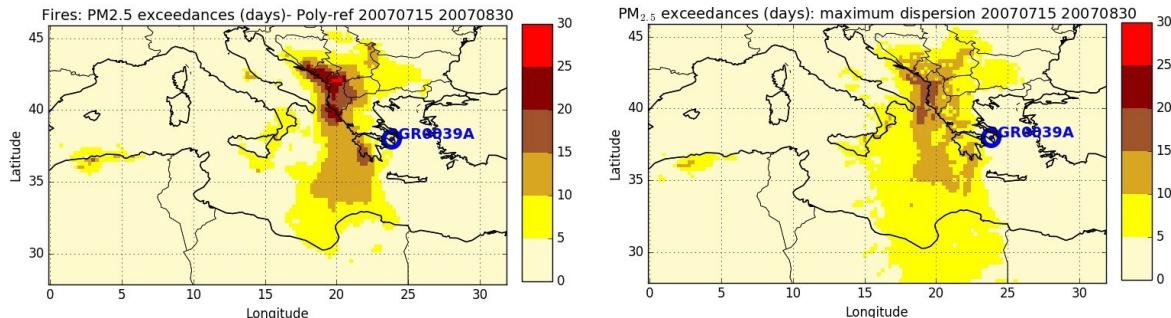


Figure 3.12: The additional days with PM_{2.5} exceedances due to fires simulated by Polyphemus (difference between the *Poly-ref* and *Poly-Nofires*) (left panel) and the maximum statistical dispersion (σ) related to fire emissions for additional days of PM_{2.5} exceedances due to fires (right panel) during the summer 2007 (from 15 July to 30 August 2007).

During the fire periods, surface PM_{2.5} concentrations simulated in *Poly-ref* in MedReg1 and MedReg2 sub-regions are composed mainly of OM (54% with 61.6% due to fire for MedReg1 and 52.3% with 60.1% due to fires for MedReg2), and inorganics (27% with 8% due to fires for MedReg1 and 15% with 9% due to fires for MedReg2).

Figure 3.12 shows that the maximum statistical dispersion on the simulation of PM_{2.5} exceedances can reach 15 days in regions affected by fires, particularly 5 days in GR0039A, 12 days in the fire plume and 6 days further downwind, based on our ensemble of sensitivity simulations.

3.6 Conclusions

A sensitivity analysis was undertaken to estimate the uncertainty of the parameterization of wildfire emissions into air quality models over the Euro-Mediterranean region during the summer 2007.

The ability of Polyphemus/Polair3D and CHIMERE to simulate regional surface PM_{2.5} concentrations and aerosol optical depth (AOD) was evaluated based on comparison to available measurements (8 AIRBASE stations and 6 AERONET stations). Only two out of the 8 AIRBASE stations (GR0039A and GR0035A in Greece) and 3 out of 6 AERONET stations (Lecce University in Italy, Blida in Algeria and Bucharest in Romania) are used, because they are the most affected by wildfires (background suburban and rural stations with fire contribution higher than 10%). The lack of surface observations strongly limits this evaluation but it is partly complemented by comparisons to MODIS satellite-based observations of AOD. Comparisons to surface and remote sensing observations show that the models can simulate enhancements of a good order of magnitude and +/- 1 day uncertainty in the timing. A clear improvement is noticed when fires are taken into account. The contribution of fires is large in Balkan and Eastern Europe during the first fire period (20–31 July) and Greece and Algeria during the second period (24–30 August).

Near fires, PM_{2.5} is mostly composed of organic aerosol (47% to 85%), with a strong contribution from I/S/L-VOCs (46% to 80%). The comparison between simulated AOD and satellite observations (MODIS) highlights consistent daily variability for both models in all sub-regions with high correlation coefficients (~90% on average for Polyphemus, 80% for CHIMERE). Moreover, simulations including I/S-VOCs (*Poly-Ref*, *Poly-3km* and *Poly-NoPPM*) overestimate AOD during the fire events, by about 30% for *Poly-Ref* and *Poly-3km* and 10% for *Poly-NoPPM*, mainly in the two sub-regions MedReg1 and MedReg2. Since unidentified primary particles (PPM_{fine}) emitted from biomass burning are not considered in *Poly-NoPPM*, the simulated AOD values are closer to MODIS observations. This suggests that PPM_{fine} could correspond to I/S-VOCs. During the first fire event, compared to AIRBASE measurements (at GR0039A in Greece, sub-region MedReg2), the temporal simulated surface PM_{2.5} concentrations are well reproduced by the models. The simulation *Poly-Ref* reproduces well the PM_{2.5} peaks with a high correlation coefficient (>88%) and a low bias. The PM_{2.5} peaks are slightly underestimated by all the other simulations. Compared to AERONET ground measurements, the measured AOD tends to be underestimated by the models at Bucharest (Romania, sub-region MedReg1). During the second fire event, surface PM_{2.5} concentrations are well reproduced by the simulations *Poly-3km* and *CHIMERE-ref* compared to AIRBASE measurements, but they are underestimated by the other simulations. The modeled AOD are well simulated compared to AERONET observations at Lecce University and Blida by *CHIMERE-ref* and all the Polyphemus simulations except for *Poly-noI/S-VOCs*, which shows low AOD values at these stations. This suggests that taking into account I/S-VOCs improves the simulated AOD values and leads to more realistic ones at these stations. The analysis of the two fire events also shows strong regional impact. Taking into account the uncertainty on fire emissions (>100%) and on observations, the performance of the models is considered reasonable. More surface observations in remote regions would be necessary for a precise evaluation of the simulated long-range transport from fire emissions, the aerosol speciation within the plumes and the resulting impact on air quality.

Two critical parameters, SOA formation from I/S-VOCs and injection heights, are considered as the two main sources of uncertainties in the calculation of wildfires impact on surface PM_{2.5} concentrations and AOD. Sensitivities to these key parameters are computed using simulations performed with different configurations of Polyphemus. These configurations are chosen to maximize the sensitivities. AOD is particularly sensitive to I/S-VOCs emissions (up to 40% sensitivity),

while surface PM_{2.5} concentrations are particularly sensitive to the injection heights (up to 50% sensitivity). These sensitivities are most of the time higher than inter-model sensitivities, which are mostly linked to the model vertical discretization close to fire emissions.

The statistical dispersion of the ensemble of simulations based on different configurations of Polyphebus is used to evaluate the maximum uncertainty on surface PM_{2.5} concentrations and AOD associated with these two parameters. During the summer 2007, the maximum statistical dispersion (σ) is as high as 75% for surface PM_{2.5} in the Balkans and Greece and varies between 36 and 45% for AOD above fire regions. The number of daily exceedance of WHO recommendation of 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ for PM_{2.5} 24-hour mean reaches 30 days for the fire region and 10 – 15 days for the fire plume over the simulated period of 46 days. The maximum statistical dispersion on this indicator is large (σ reaching 15 days close to fires), showing the need for better understanding of the transport and evolution of fire plumes in addition to fire emissions.

Over Europe, inorganics (mainly sulfate, sea salt and ammonium) contribute highly to PM_{2.5} composition, when fire emissions are not considered (e.g., Fountoukis et al. 2011; Chrit et al. 2018). However, during fire events the contribution of inorganics is lower than the contribution of organics (8 to 9% from inorganics against 40 to 80% from organics). Focusing on this inorganic contribution from fires, sulfate, ammonium and nitrate are the predominant inorganic components. The formation of inorganics due to wildfires is found to be low compared to the formation of organics. However, our simulation takes into account emissions of inorganic precursors such as ammoniac (NH₃) with emission factors from Akagi et al. (2011). Several studies (R'hone et al., 2013; Van Damme et al., 2014; Whitburn et al., 2017), show that large emissions of NH₃ are released by biomass burning. Whitburn et al. (2017) studied the enhancement ratios NH₃/CO for biomass burning emissions in the tropics using observations from the IASI satellite based instrument. They found a significant variability due to fire contribution. According to Whitburn et al. (2017), the emission ratios NH₃/CO in the tropics derived from IASI observations (as in Van Damme et al. (2014)) are rather on the lower end of those reported in Akagi et al. (2011) that are used here. If fire emissions are important for the regional budget of organics, more observations are required to provide emissions values of NH₃ and concentrations of inorganics should be evaluated close to fire regions.

In this study, PPM_{fine} emissions correspond to emissions factors of PM_{2.5} minus primary aerosols emissions of OM, BC and sulfate. This model species is used to fill a gap in current evaluation of emissions and is therefore very uncertain. This study shows that considering PPM_{fine} emissions and I/S/L-VOC emissions may be redundant and may correspond to the same “missing emissions mass”. Several models actually partly treat this missing part by considering I/S/L-VOCs emissions from particulate matter emissions (Koo et al., 2014; Konovalov et al., 2015). For example, several studies estimated the I/S/L-VOCs emissions by multiplying the primary organic aerosols (POA) by a factor of 1.5 following chamber measurements (Robinson et al., 2007; Zhu et al., 2016a; Kim et al., 2016). Some studies/models do not consider specific species/surrogates to treat these missing emissions, but simply use a ratio to reduce uncertainties related to the estimation of PM emissions. For example, Kaiser et al. (2012) use a factor of 3.4 for PM emissions based on the comparison between simulations and AOD observations. Uncertainty on the burned area and the associated temporal evolution (used as input to the calculation of emissions) is also high. Giglio et al. (2010) found that uncertainties on MODIS observation can reach about 5 days mainly due to cloud cover. Deposition can be considered as a source of uncertainty on PM and AOD over the Euro-Mediterranean region during summer 2007. Roustan et al. (2010) pointed out the importance of dry and wet deposition over Europe while studying the sensitivity of Polyphebus to input data over the Europe with a focus on aerosols. They found that PM is sensitive to options influencing

deposition such as wet diameter and aerosol density. They found that during both summer and winter, the uncertainties on wet diameter and aerosol density can reach 19% and 9% respectively. Uncertainties on these parameters can lead to uncertainties on the dry/wet deposition fluxes and thus on AOD and PM_{2.5} concentrations.

It is worth to mention that uncertainties in wildfires modeling can be associated with other uncertainties such as meteorological inputs. Garcia-Menendez et al. (2014) found that simulated PM_{2.5} concentrations at urban sites displayed large sensitivities to wind perturbations within the error range of meteorological inputs. Réa et al. (2016) added that special attention must be paid to the PBL height, which can have a considerable impact on the fire emissions injection heights. Therefore an assessment of uncertainties related to meteorological data should be investigated.

3.7 Appendix

Appendix 3.A

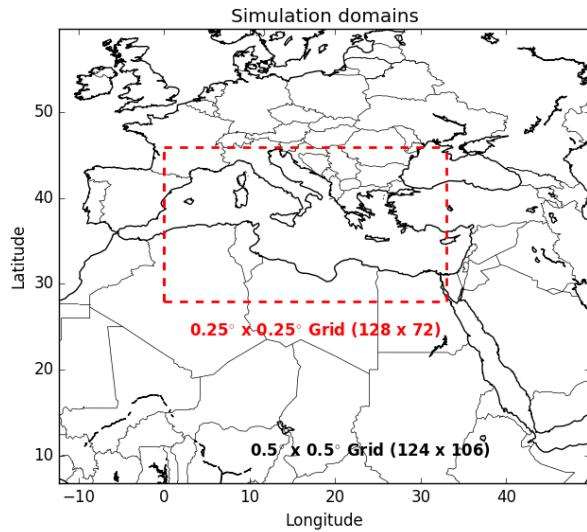


Figure A1: Simulation domains including one large domain (with a $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ horizontal resolution) and a smaller domain (at a $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ horizontal resolution) delimited by the dotted red box.

Appendix 3.B

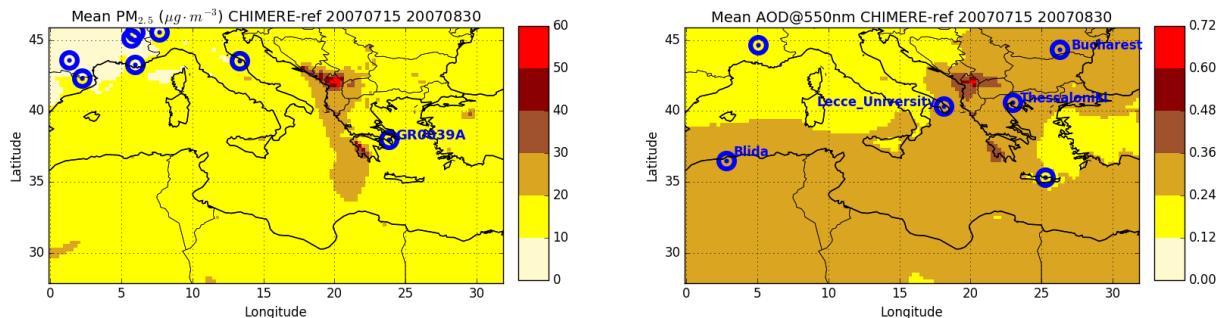


Figure B1: Daily mean surface PM_{2.5} and AOD at 550 nm from the *CHIMERE-ref* simulation averaged over the summer of 2007 (the 8 AIRBASE and 6 AERONET stations, used in this work, are represented here in blue dots).

Appendix 3.C

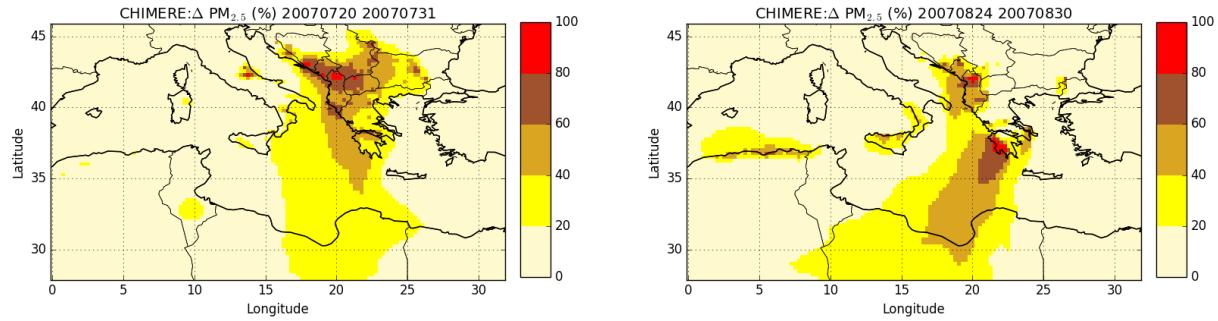


Figure C1: Left panel: relative difference of surface PM_{2.5} concentrations between simulations *CHIMERE-ref* and *CHIMERE-Nofires* during the first fire event. Right panel: relative difference of surface PM_{2.5} concentrations between simulations *CHIMERE-ref* and *CHIMERE-Nofires* during the second fire event.

Appendix 3.D

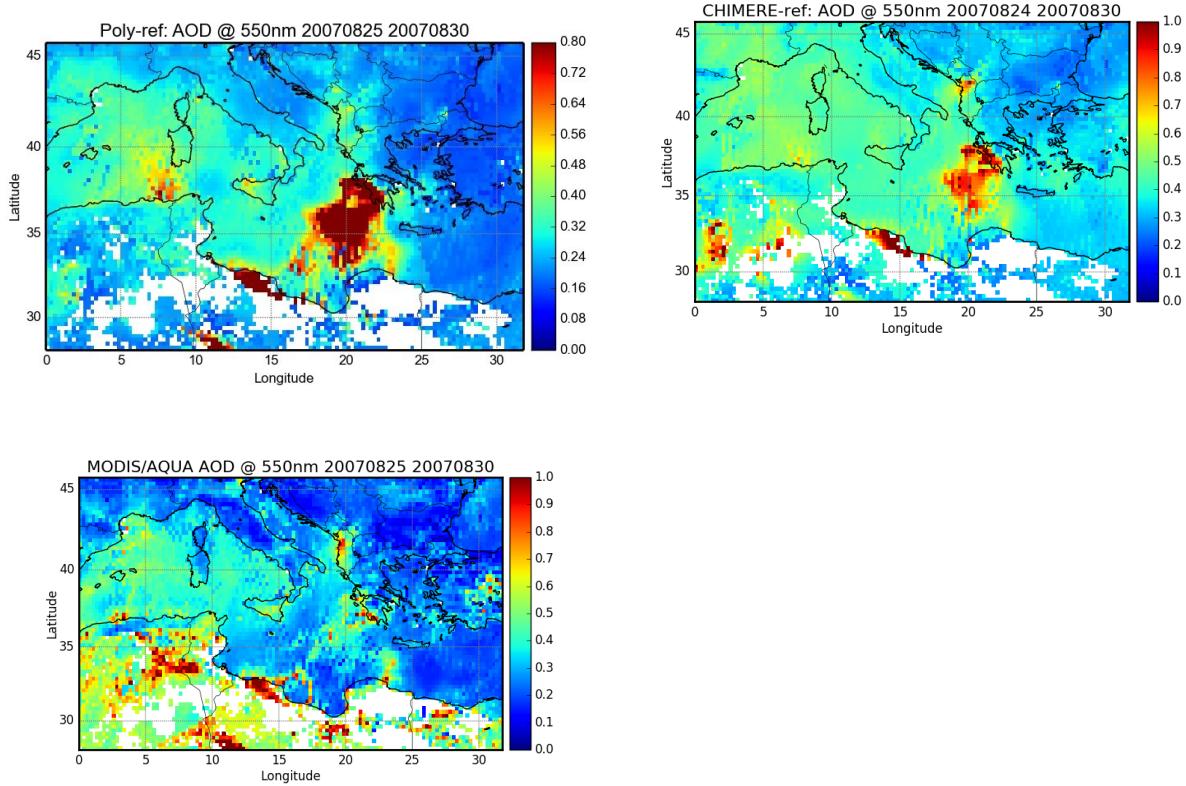


Figure D1: Mean total AOD (at 550 nm) from MODIS/AQUA, *Poly-Ref* and *CHIMERE-ref* during the second fire event (24-30 August 2007).

Appendix 3.E

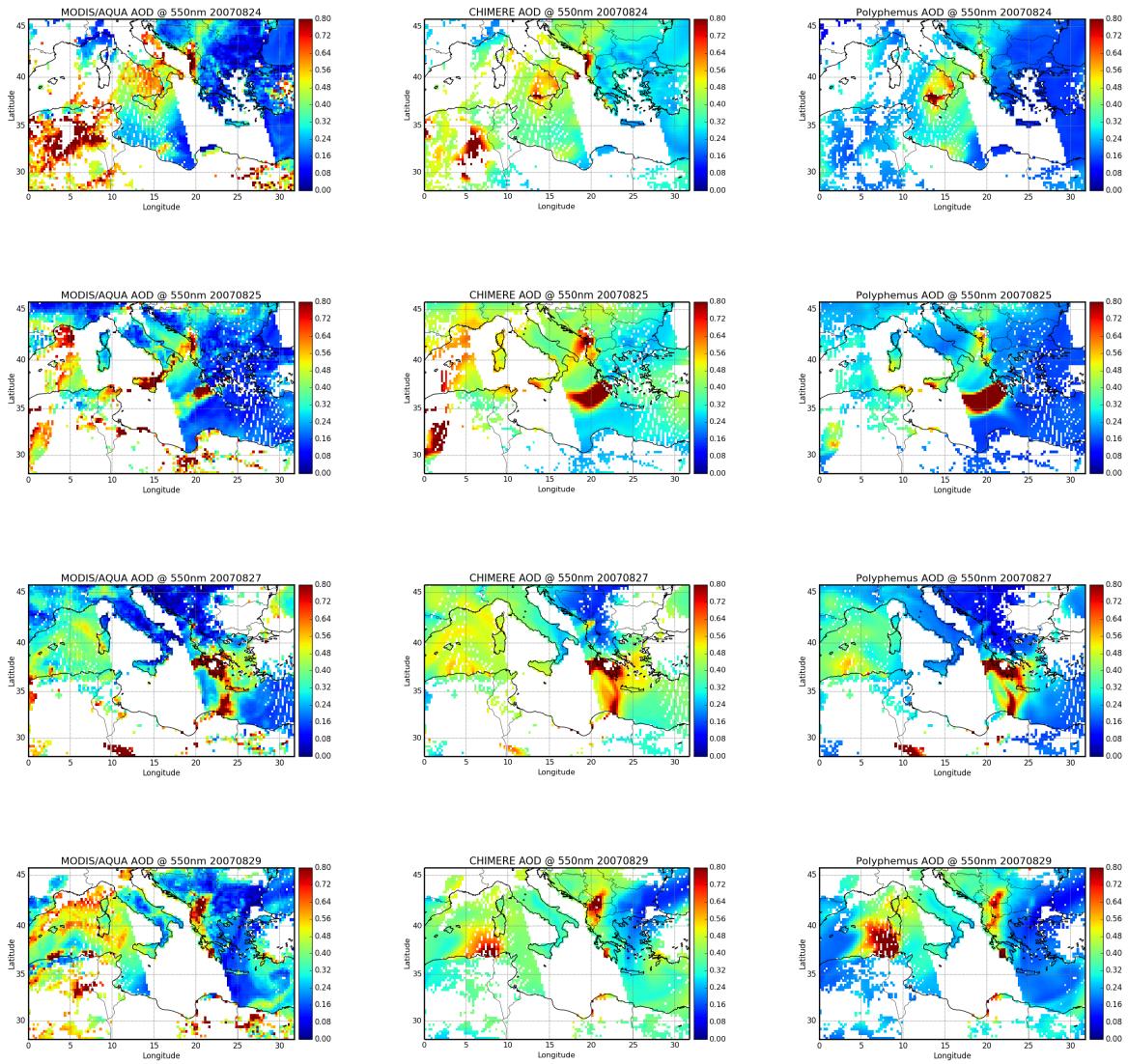


Figure E1: Total AOD (at 550nm) from MODIS/AQUA and the corresponding Polyphemus AOD (*Poly-Ref*) and CHIMERE AOD (*CHIMERE-ref*) for four selected days (24, 25, 27 and 29 August 2007).

Appendix 3.F

Table F1: Modeled and observed PM_{2.5} exceedances at each AIRBASE stations. Values between brackets correspond to modeled PM_{2.5} exceedances for simulations without fire emissions (*Poly-Nofires* and *CHIMERE-Nofires*).

AIRBASE stations	Observed PM _{2.5} exceedances			Modeled PM _{2.5} exceedances Poly-Ref			Modeled PM _{2.5} exceedances CHIMERE-ref		
	Whole period	First event	Second event	Whole period	First event	Second event	Whole period	First event	Second event
GR0039A	14	5	5	7(0)	3(0)	4(0)	9(2)	3(1)	5(0)
GR0035A	37	12	7	7(0)	3(0)	4(0)	9(2)	3(1)	5(0)
IT0459A	4	2	2	0(0)	0(0)	0(0)	0(2)	0(0)	0(0)
FR12021	0	0	0	0(0)	0(0)	0(0)	2(2)	0(0)	2(2)
ES0010R	0	0	0	1(1)	0(0)	1(1)	2(2)	0(0)	2(2)
FR15043	0	0	0	0(0)	0(0)	0(0)	4(4)	0(0)	4(4)
FR33101	0	0	0	0(0)	0(0)	0(0)	3(3)	0(0)	3(3)
FR03043	5	0	3	2(2)	0(0)	2(2)	4(4)	0(0)	4(4)
FR33102	0	0	0	0(0)	0(0)	0(0)	3(3)	0(0)	3(3)

Appendix 3.G

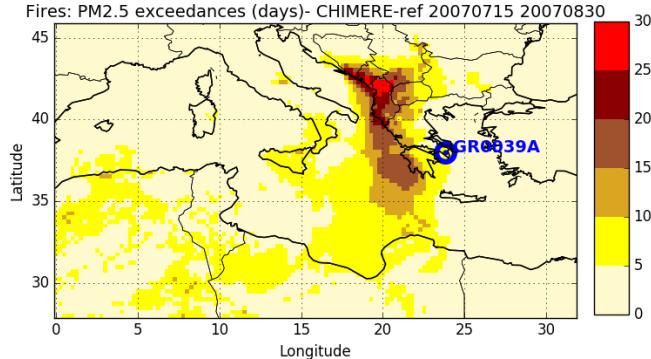


Figure G1: The additional days with PM_{2.5} exceedances due to fires simulated by CHIMERE (difference between the *CHIMERE-ref* and *CHIMERE-Nofires*) during the summer 2007 (from 15 July to 30 August 2007).

acknowledgements CEREA and LMD are members of the Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL). This research was partially funded by a PhD grant from École des Ponts ParisTech, and by the french ministry of ecology, by CNRS-INSU (GMES-MDD program, NATORGA project). This study also received financial support from MISTRALS by ADEME, CEA, INSU, and Meteo-France, as part of the ChArMEx project. We are grateful to the EEA for maintaining and providing the AirBase database (more particularly for the GR0039A station). We thank the principal investigators and their staff for establishing and maintaining the AERONET sites used in this study: Brent Holben for Blida, Maria Rita Perrone for Lecce University and Doina Nicolae for Bucharest Inoe. We finally wish to thank the National Aeronautics and Space Agency (NASA) for the availability of the MODIS data.

Chapitre 4

Précuseurs et formation des aérosols organiques secondaires à partir de feux de forêts dans la région euro-méditerranéenne

Sommaire

4.1	Introduction	81
4.2	SOA formation from VOCs and I/S/L-VOCs	83
4.2.1	SOA formation from VOC oxidation	83
4.2.2	SOA formation from I/S/L-VOCs	90
4.3	3D simulation over the Mediterranean region	90
4.4	Sensitivity simulations	92
4.5	Emissions of SOA precursors from wildfires	93
4.5.1	VOC emissions	93
4.5.2	I/S/L-VOC emissions	94
4.5.3	Emissions over the Mediterranean domain	95
4.6	Results and discussion	96
4.6.1	Influence on OA concentrations	96
4.6.2	Sensitivity of PM _{2.5} concentrations	100
4.7	Conclusion	102
4.8	Appendix	104

Résumé

Les feux de biomasse sont considérés comme l'une des plus importantes sources de précurseurs gazeux d'AOS (Akagi et al., 2011; Stockwell et al., 2015). Cependant, les concentrations d'AOS sont mal quantifiées en raison des incertitudes sur les émissions de précurseurs et de la complexité de l'évolution physique et chimique des panaches de feux de biomasse (Bian et al., 2017). Bien que plusieurs études de modélisation aient examiné la formation d'AOS à partir de composés organiques volatils (COV) émis par la combustion de la biomasse (Marson et al., 2006; Alvarado and Prinn, 2009; Alvarado et al., 2015), les précurseurs d'AOS restent toujours mal estimés et leur évolution dans l'atmosphère est mal représentée dans les modèles de chimie transport. Pour modéliser la formation d'AOS dans les panaches de feux, plusieurs études récentes tiennent compte non seulement de l'oxydation de certains COV, mais également des émissions gazeuses de COV

moins volatils comme les composés organiques volatils intermédiaires, semi-volatils et faiblement volatils (COFISV) (Koo et al., 2014; Konovalov et al., 2015; Ciarelli et al., 2017). Bien que les COFISV ne soient pas inclus ou mal classés dans les inventaires d'émission, leur contribution aux concentrations d'AOS peut être importante. Par exemple, le chapitre 3 de ce manuscrit a montré que durant les épisodes de feux, les PM_{2.5} sont principalement composées d'aérosol organique (52% à 87%) avec une forte contribution des COFISV primaires et secondaires (62 à 84%). Ce chapitre souligne aussi que négliger les COFISV provenant des feux, entraîne une diminution des concentrations de PM_{2.5} en surface (-30%).

Plusieurs études basées sur des données de chambre de combustion visent à quantifier les émissions des COFISV (Yokelson et al., 2013; Jathar et al., 2014, 2017) qui sont souvent estimées à partir des émissions des aérosols organiques primaires (AOP) (Couvidat et al., 2012; Koo et al., 2014) car une partie des COFISV est en fait émise en tant qu'AOP, en raison du partitionnement entre les phases gazeuse et particulaire. Cependant, les émissions gazeuses en COFISV correspondent également à une fraction non spécifiée de gaz organique non méthanique (GONM) (Jathar et al., 2014, 2017). Les COFISV gazeux sont généralement classés en fonction de leur volatilité (Couvidat et al., 2012; May et al., 2013) en tenant compte de la variation de leur état d'oxydation moyen (Koo et al., 2014). Différentes paramétrisations sont utilisées pour simuler le vieillissement des COFISV émis par la combustion de la biomasse : un schéma d'oxydation à une seule étape (Couvidat et al., 2012) ou un schéma d'oxydation multi-générationnel prenant en compte simultanément la fonctionnalisation et la fragmentation à chaque étape (Koo et al., 2014; Ciarelli et al., 2017).

Ce chapitre vise à quantifier la contribution relative des précurseurs d'AOS émis par les feux de biomasse, à la formation d'aérosols organiques (AO) dans la région euro-méditerranéenne pendant les deux intenses épisodes de feux durant l'été 2007. Un nouveau mécanisme de formation d'AOS appelé H²O_{aro}, qui décrit le vieillissement des COV émis par les feux de biomasse récemment identifiés, est développé en se basant sur des données d'expériences en chambre de combustion, sous des conditions de faible ou de forte teneur en NO_x. Ce mécanisme H²O_{aro} est une extension du mécanisme aérosol H²O (Hydrophile/Hydrophobe Organique) développé par Couvidat et al. (2012). Dans ce mécanisme, l'oxydation de chaque précurseur mène à la formation d'un nombre limité d'espèces appelées espèces suppléantes, aux propriétés thermodynamiques spécifiques (volatilité, degré d'oxydation, affinité pour l'eau). Les rendements et les propriétés de ces espèces sont déterminées par des données expérimentales en chambre. Celles-ci sont analysées en utilisant le modèle de partage gaz-particule par absorption développé par Pankow (1994) et Odum et al. (1996a). Pour chaque COV, les données expérimentales sont ajustées (avec la méthode des moindres carrés moyens) avec un modèle à un ou deux produits en traçant la courbe Odum qui présente le rendement d'AOS formé en fonction de la masse d'organique pour un régime d'oxydation étudié. Les coefficients stoechiométriques des produits d'oxydation, leur pression de vapeur saturantes et leur constante de partage gaz-particule sont déterminés à partir de la régression des résultats expérimentaux et de la courbe d'Odum. Les candidats aux espèces suppléantes susceptibles d'être formés par oxydation de chaque COV, sont ensuite estimés à partir de la littérature. Pour chaque candidat, la pression de vapeur saturante et la constante de partage sont estimées en utilisant une méthode empirique appelée "méthode de contribution de groupe" proposée par SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008). Finalement, les espèces suppléantes sont choisies de telle sorte que leur pression de saturation et leur constante de partitionnement soient les plus proches de celles déterminées expérimentalement à partir de la courbe d'Odum.

Pour la combustion de bois résidentiel, Bruns et al. (2016) ont identifié, parmi les COV

précurseurs gazeux d'AOS, ceux qui contribuent le plus à la formation d'AOS. Dans ce chapitre, les précurseurs d'AOS émis par les feux de biomasse sont choisis à partir de la liste de Bruns et al. (2016), tel que leur facteur d'émission et leur rendement en AOS soient élevés. Les COV aromatiques inclus dans le mécanisme sont le toluène, le xylène, le benzène, le phénol, le créosol, le catéchol, le furane, le naphtalène, le méthynaphtalène, le syringol, le guaiacol et des composés assignés et non assignés ayant au moins 6 atomes de carbone (USC > 6).

Les concentrations d'AOS sur la région euro-méditerranéenne durant l'été 2007 sont simulées en utilisant le modèle de chimie transport (MCT) Polair3D de la plateforme de qualité de l'air Polyphebus dans laquelle le mécanisme H²O_{aero} a été implémenté. Pour estimer la contribution relative des COV aromatiques et des COFISV aux concentrations d'AO issus des feux, différentes méthodes d'estimation des émissions de COFISV en phase gazeuse (à partir des AOP en utilisant un facteur de 1,5 ou à partir des GONM en utilisant un facteur de 0,36) sont utilisées. L'impact du schéma de vieillissement des COFISV (oxydation à une seule étape vs oxydation multi-générationnelle) sur les concentrations en AO est également testé. Cette étude montre que la plus grande partie des concentrations d'AO est formée à partir des COFISV. Ils sont environ 10 fois plus élevés que les concentrations d'AO formées à partir des COV sur le domaine euro-méditerranéen durant l'été 2007. Cependant, les concentrations d'AO formées à partir des COV peuvent représenter jusqu'à 30% des concentrations d'AO près des régions les plus affectées par les feux. Parmi les COV qui sont considérés comme les principaux contributeurs à la formation d'AOS, on trouve le phénol, le benzène et le catéchol (47%), les composés USC > 6 (23%) et le toluène et le xylène (12%).

Les études de sensibilité sur l'influence des émissions de COV, des émissions de COFISV et de leur schéma de vieillissement montrent que les concentrations de PM_{2,5} sont plus sensibles à la méthode d'estimation des émissions gazeuses de COFISV qu'au schéma de vieillissement utilisé. En effet, l'estimation des émissions gazeuses de COFISV (à partir d'AOP ou du GONM) montre un impact élevé sur les concentrations locales de PM_{2,5} (atteignant -30% dans les Balkans, -8 à -16% dans le panache de feu et +8 à +16% en Grèce). La prise en compte des émissions de COV entraîne une augmentation modérée des concentrations de PM_{2,5} principalement aux Balkans (jusqu'à 24%) et dans le panache de feu (+10%). Une grande partie des concentrations d'aérosols organiques formés par l'oxydation des COV est en phase gazeuse. Cela suggère que l'influence des émissions de COV sur les concentrations en AO pourrait être plus importante que l'impact des COFISV, si les produits d'oxydation de COV pris en compte dans le modèle partitionnent plus facilement dans la phase particulaire. Cela ne pourrait être le cas que avec des mécanismes de vieillissement plus précis ou si les particules sont semi-solide et/ou visqueuses (Kim et al., 2018).

Ce chapitre correspond à l'article en discussion:

Precursors and formation of secondary organic aerosols from wildfires in the Euro-Mediterranean region (2018b), Majdi, M., Sartelet, K., Lanzafame, G.M., Couvidat, F., Kim, Y., Chrit, M. and Turquety, S., Atmos. Chem. Phys. Discuss., doi:10.5194/acp-2018-1065.

Precursors and formation of secondary organic aerosols from wildfires in the Euro-Mediterranean region

Marwa Majdi^{1,2}, Karine Sartelet¹, Grazia Maria Lanzafame³, Florian Couvidat³, Youngseob Kim¹, Mounir Chrit¹, Solene Turquety²

¹CEREA: joint laboratory École des Ponts ParisTech - EDF R&D, Université Paris-Est, 77455 Champs sur Marne, France

²Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD)-IPSL, Sorbonne Université, CNRS UMR 8539, Ecole Polytechnique, Paris, France.

³INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Verneuil en Halatte, France.

Abstract This work aims at quantifying the relative contribution of secondary organic aerosol (SOA) precursors emitted by wildfires to organic aerosol (OA) formation, during summer 2007 over the Euro-Mediterranean region, where intense wildfires occurred. A new SOA formation mechanism, H²Oaro, including recently identified aromatic volatile organic compounds (VOCs) emitted from wildfires is developed based on smog chamber experiment measurements, under low and high-NO_x regimes. The aromatic VOCs included in the mechanism are toluene, xylene, benzene, phenol, cresol, catechol, furan, naphthalene, methylnaphthalene, syringol, guaiacol and structurally assigned and unassigned compounds with at least 6 carbon atoms per molecule (USC>6). This mechanism H²Oaro is an extension of the H²O (Hydrophilic/Hydrophobic organic) aerosol mechanism: the oxidation of the precursor forms surrogate species with specific thermodynamic properties (volatility, oxidation degree, affinity to water). The SOA concentrations over the Euro-Mediterranean region in summer 2007 are simulated using the chemistry transport model (CTM) Polair3D of the air-quality plateform Polypheus, where the mechanism H²Oaro was implemented. To estimate the relative contribution of the aromatic VOCs, intermediate, semi and low volatile organic compounds (I/S/L-VOCs) to wildfires OA concentrations, different estimations of the gaseous I/S/L-VOC emissions (from primary organic aerosol (POA) using a factor of 1.5 or from non-methanic organic gas (NMOG) using a factor of 0.36) and their ageing (one-step oxidation vs multi-generational oxidation), are also tested in the CTM.

Most of the particle organic aerosol (OA) concentrations are formed from I/S/L-VOCs. In average during the summer 2007 and over the Euro-Mediterranean domain, they are about 10 times higher than the OA concentrations formed from VOCs. However, locally, the OA concentrations formed from VOCs can represent up to 30% of the OA concentrations from biomass burning. Amongst the VOCs, the main contributors to SOA formation are phenol, benzene and catechol (47%), USC>6 compounds (23%), and toluene and xylene (12%). Sensitivity studies of the influence of the VOCs and the I/S/L-VOCs emissions and chemical ageing mechanisms on PM_{2.5} concentrations show that surface PM_{2.5} concentrations are more sensitive to the parameterization used for gaseous I/S/L-VOCs emissions than for ageing. Estimating the gaseous I/S/L-VOCs emissions from POA or from NMOG has a high impact on local surface PM_{2.5} concentrations (reaching -30% in Balkans, -8 to -16% in the fire plume and +8 to +16% in Greece). Considering the VOC emissions results in a moderate increase of PM_{2.5} concentrations mainly in Balkans (up to 24%) and in the fire plume (+10%).

4.1 Introduction

Atmospheric particulate matter (PM) has a strong impact on human health (Pope et al., 2002; Naeher et al., 2006; Johnston et al., 2012), climate (Pilinis et al., 1995; Bond et al., 2013) and visibility (Eldering and Cass, 1996; Hand et al., 2007). Chemistry transport models (CTMs) play an important role in simulating the formation of these particles and their concentrations. PM is composed of different compounds: organics, inorganics, dust, black carbon (Jimenez et al., 2009). Organic aerosols (OA) are classified either as primary (POA) or as secondary aerosols (SOA). POA are directly emitted into the atmosphere, whereas SOA are formed by gas-particle conversion of oxidation products of precursors. OA can be classified based on their saturation concentrations (C^*): volatile organic compounds (VOCs) (with $C^* > 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$), intermediate organic compounds (I-VOCs) (with $10^4 < C^* < 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$), semi-volatile organic compounds (S-VOCs) (with $0.1 < C^* < 10^4 \mu\text{g.m}^{-3}$) and Low-volatility organic compounds (LVOC) (with $C^* < 0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Lipsky and Robinson, 2006; Grieshop et al., 2009). As SOA, POA may be composed of components of different volatilities such as S-VOCs, L-VOCs which may partition between the gas and particle phases (Robinson et al., 2007). Depending on the ambient concentrations, some components only exist in the gas phase (e.g. I-VOCs). In the following, OA_{tot} denotes the sum of gas and particle phase concentrations. POA_{tot} originate mostly from anthropogenic (e.g. traffic, industry) sources and from biomass burning, which is considered as one of the major sources of PM (Bian et al., 2017), with contributions from both anthropogenic (e.g. residential heating) as well as natural sources such as wildfires.

Wildfire is one of the largest sources of primary carbonaceous aerosols globally. It is also an important source of trace gases including organic vapors which themselves can serve as precursors of SOA (Akagi et al., 2011; Stockwell et al., 2015). SOA from wildfires may contribute significantly to organic aerosol loading in the atmosphere (Konovalov et al., 2015). However, the concentration of SOA is highly uncertain because of the complexities of physical and chemical evolution of wildfire plumes (Bian et al., 2017). Although several modeling studies have examined SOA formation from VOCs released from biomass burning (Marson et al., 2006; Alvarado and Prinn, 2009; Alvarado et al., 2015), the compounds that act as precursors of SOA are still not well understood. Considering only traditional SOA precursors (mainly toluene, xylene, benzene and naphthalene (Pye et al., 2017)) in SOA models leads to a substantial underestimation of SOA concentrations (Dawson et al., 2016; Bian et al., 2017). This can probably partly be explained by the limited knowledge about SOA precursors. Recently, aromatic VOCs (namely toluene, xylene, benzene, phenol, cresol, catechol, furan, guaiacol, syringol, naphthalene, methylnaphthalene) were identified as the major SOA precursors emitted by biomass burning (Akagi et al., 2011; Stockwell et al., 2015; Bruns et al., 2016). To develop mechanisms of SOA formation from these aromatic compounds, many laboratory studies have investigated the gas-phase oxidation of VOCs (mainly initiated by reactions with hydroxyl radical (OH)) (Calvert et al., 2002; Atkinson and Arey, 2003; Chhabra et al., 2011; Nakao et al., 2011; Yee et al., 2013) and SOA yields have been measured under various conditions (Odum et al., 1996a; Ng et al., 2007): low- NO_x regime where the concentrations of NO_x are low and the production of ozone and oxidants is mainly governed by the NO_x levels, and high- NO_x regime where the production of ozone and oxidants is controlled by the VOC levels (Sillman et al., 1990; Kleinman, 1994). Odum et al. (1996a) model SOA formation by a gas/particle partitioning absorption scheme (Pankow, 1994) using data from smog chamber experiments. In CTMs, the SOA formation may be represented using different approaches mostly based on data from smog chamber experiments: the two lumped product approach, which uses an empirical representation of SOA formation (Odum et al., 1996a; Schell et al., 2001), the molecular or surrogate approach (Pun et al., 2006; Bessagnet et al., 2008; Carlton et al., 2010a; Couvidat et al., 2012; Chrit et al., 2017), which represents the formation of SOA using surrogate molecules

with associated physico-chemical properties; the Volatility Basis Set (VBS) approach (Donahue et al., 2006), in which surrogates are associated to classes of different volatilities. The ageing (oxidation by OH) of each surrogate may lead to the formation of surrogates of lower volatility classes through the competition of two processes: fragmentation and functionalization.

SOA formation mechanisms may rely not only on smog chamber experiments, but also on explicit chemical mechanisms when experimental data are not available. Examples of such mechanisms are the master chemical mechanisms (MCM) (Saunders et al., 1997) or the generator for explicit chemistry and kinetics of organics in the atmosphere (GECKO-A) (Aumont et al., 2005).

Recent studies take into account not only the oxidation of selected VOCs but also gaseous I/S/L-VOCs emitted by biomass burning to model SOA formation (Koo et al., 2014; Konovalov et al., 2015; Ciarelli et al., 2017). Majdi et al. (2018) show that near fire regions and during the summer 2007, 52% to 87% of the PM_{2.5} concentrations are organic aerosol that are mainly composed of primary and secondary I/S/L-VOCs (62 to 84%). They highlight that neglecting primary gaseous I/S/L-VOCs emissions from wildfires tends to lessen the surface PM_{2.5} concentrations (-30%). Since ignoring primary gaseous I/S/L-VOCs emissions biases model predictions of SOA production, several studies based on smog chamber data aim at estimating them (Yokelson et al., 2013; Jathar et al., 2014, 2017). The primary gaseous I/S/L-VOCs emitted by biomass burning are usually calculated using the emissions of POA (Couvidat et al., 2012; Koo et al., 2014) because a part of these I/S/L-VOCs may correspond to POA due to the gas-to-particle partitioning. However, these gaseous I/S/L-VOC emissions may also correspond to an unspediated fraction of non-methane organic gas (NMOG) (Jathar et al., 2014, 2017). Jathar et al. (2014) estimate that about 20% of the total NMOG emitted from biomass burning is assumed to be I/S/L-VOCs in the gas phase, while Yokelson et al. (2013) estimate that as much as 35% to 64% of NMOG is I/S/L-VOCs in the gas phase. Although primary gaseous I/S/L-VOCs are not considered or misclassified in emissions inventories, their contribution to the SOA budget may be substantial, despite being a small fraction of the overall organic gas emissions (Koo et al., 2014; Konovalov et al., 2015; Ciarelli et al., 2017). The gaseous I/S/L-VOCs are usually classified according to their volatilities (Couvidat et al., 2012; May et al., 2013) by taking into account the variation of their average oxidation state (Koo et al., 2014). Different parameterizations have been used to simulate the ageing of gaseous I/S/L-VOCs emitted by the biomass burning: a simple one-step oxidation scheme (Couvidat et al., 2012), or a multi-generational oxidation scheme taking into account simultaneously functionalization and fragmentation at each step (Koo et al., 2014; Ciarelli et al., 2017).

The objective of this work is to quantify the contribution of recently identified SOA precursors from wildfires (toluene, xylene, guaiacol, syringol, benzene, phenol, catechol, cresol, furan, naphthalene, methylnaphthalene and USC>6 compounds). To that end, a SOA formation mechanism is developed for those precursors, based on smog chamber experiments under low and high-NO_x conditions. This study aims also to quantify the relative contribution of VOCs and I/S/L-VOCs on OA formation. The OA concentrations are simulated using the CTM Polair3D of the Polyphemus modeling air-quality platform.

This study focuses on two severe fire events that occurred during the summer of 2007 over the Euro-Mediterranean area. Majdi et al. (2018) show a large contribution of wildfires (reaching ~90%) mainly in Greece (24–30 August 2007) and in Balkan (20–31 July 2007, 24–30 August 2007). Through comparisons to both ground based and satellite remote sensing (MODIS) observations, a general good performance for surface modeled PM_{2.5} with a clear improvement of PM_{2.5} is found when including fire emissions.

This paper is structured as follows. Section 2 details the SOA formation mechanisms from

VOCs and I/S/L-VOCs. Then, section 3 describes the model and the simulation set-up during summer 2007. The main OA_{tot} precursors (VOCs, gaseous I/S/L-VOCs) emitted from wildfires, their emission factors and their emissions are detailed in section 4. Section 5 presents the sensitivity simulations performed to understand the relative impact of VOCs and I/S/L-VOCs on OA formation.

4.2 SOA formation from VOCs and I/S/L-VOCs

4.2.1 SOA formation from VOC oxidation

This section presents a new SOA formation mechanism H²O_{aro} developed to represent the SOA formation from the main VOCs that are estimated to be SOA precursors (phenol, cresol, catechol, benzene, furan, guaiacol, syringol, naphthalene, methylnaphthalene). The new mechanism (H²O_{aro}) is an extension of hydrophilic/hydrophobic organic (H²O) SOA mechanism. Laboratory chamber studies provide the fundamental data that are used to parameterize the atmospheric SOA formation under low/high-NO_x conditions. All the experiments used in this paper were conducted under dry conditions with a relative humidity (RH) lower than 10% and a temperature ranging between 292 and 300 K .

For each VOC, precursor of SOA, and each chamber experiment, the SOA mass yield (Y) is defined as the fraction of the reactive organic gas (ROG) that is converted to SOA. The relationship between the yield and the measured organic aerosol mass concentration (i.e. formed SOA) M₀ (Odum et al., 1996a) is:

$$Y = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i K_{p,i} \cdot M_0}{(1 + K_{p,i} \cdot M_0)} \quad (4.1)$$

where α_i is the molar stoichiometric coefficient of the product (surrogate) *i*, and $K_{p,i}$ is its gas-particle partitioning equilibrium constant.

The chamber experimental results are analyzed according to the absorption gas-particle partitioning model developed by Pankow (1994) and Odum et al. (1996a). For each VOC, the experimental results (Y, M₀) are fitted (with the least mean square method) either with one product model or two products model by plotting the Odum curve. The stoichiometric coefficients of SOA products, their saturation vapor pressures and their partitioning gas-particle constants are determined from the experimental results and the Odum curve. Then candidates for SOA surrogates formed by the VOC oxidation are estimated from the literature. For each candidate, the saturation vapor pressure and the partitioning constant are estimated from an empirical method called “the group contribution method” proposed by SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008). These parameters are used to choose the SOA surrogates amongst the candidates: the SOA surrogates are chosen so that their saturation pressure and partitioning constant are the closest to the ones determined experimentally from the Odum plot.

Oxidation of phenol and catechol

Under low-NO_x conditions, the chamber experiments of Yee et al. (2013), Chhabra et al. (2011) and Nakao et al. (2011) are used to model the SOA formation from phenol oxidation.

In their studies, and in agreement with the explicit chemical mechanism MCM.V3.3.1, catechol

(CAT) is the dominant product of the first oxidation step of phenol. Therefore, catechol is assumed to be the main intermediary leading to SOA formation from OH oxidation of phenol following reaction 4.2.



where the kinetic constant $k_1 = 4.7 \cdot 10^{-13} \exp(1220/T) \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and the stoichiometric coefficient of catechol are given by MCM.v3.3.1. SOA from phenol are produced essentially from the oxidation of catechol, which is mostly present in the gas phase ($K_p = 2.57 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). The yields of the SOA surrogates formed from the catechol oxidation by OH are estimated assuming that reaction (4.2) holds and using the Odum approach with the results (yields and M_0) of the experiments conducted by Yee et al. (2013) and Chhabra et al. (2011) for phenol oxidation. The Odum approach (Odum et al., 1996a) is used here with only one surrogate (one-product model) to estimate SOA formation parameters, as similar partitioning constants and stoichiometric coefficients are obtained with two surrogates. Figure 4.1 shows the plots of the SOA yields against the SOA concentrations M_0 . The blue squares are yields from smog chamber experiments and the orange diamonds are yields estimated by the one-product model. The one-product model with a stoichiometric coefficient α_1 of 0.28 and a vapor pressure of $4.59 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$ correctly reproduces the experimental data. Note that this stoichiometric coefficient (0.28) is similar to the one obtained using the experimental result of Nakao et al. (2011) for the OH oxidation of catechol (0.26). Yee et al. (2013) identified SOA products from phenol oxidation under low- NO_x conditions. For each product proposed by Yee et al. (2013), vapor saturation pressures are calculated with SIMPOL.1 using “the group contribution method”. The surrogate is chosen so that its estimated saturation vapor pressure corresponds to the experimental one estimated from the Odum curve. The product ACIDMAL ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$, maleylacitic acid) is chosen as its theoretical vapor pressure ($5.76 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$) is the closest to the experimental one ($4.59 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$). The Van Krevelen diagram in Chhabra et al. (2011) presents the properties of SOA from phenol oxidation in term of O/C and H/C ratios. According to the Van Krevelen diagram, the O/C and H/C ratios of SOA from phenol vary from 0.8 to 1 and between 1 and 1.5 respectively. This confirms that ACIDMAL is an acceptable SOA surrogate for the OH oxidation of phenol ($\text{O/C} = 0.83$ and $\text{H/C} = 1$). Because of the lack of experimental data of phenol oxidation under high- NO_x , ACIDMAL is also used as high- NO_x surrogate.

Finally, the oxidation of catechol is modeled following reaction 4.3.



where the kinetic constant $k_2 = 9.9 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ is taken from MCM.v3.3.1.

Oxidation of cresol

As detailed in the chemical mechanism MCM.v3.3.1, the OH oxidation of cresol (CRESp) leads to the formation of methylcatechol (MCAT), which is the dominant product of the first oxidation step of cresol, presented in reaction 4.4.



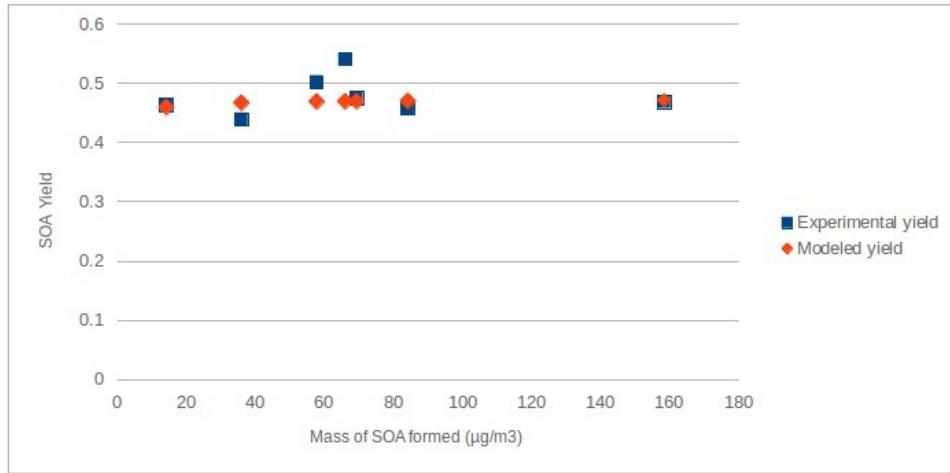


Figure 4.1: SOA yield from smog chamber experiments under low-NO_x conditions (Yee et al., 2013; Chhabra et al., 2011; Nakao et al., 2011) and yield curve for phenol-OH reaction using one-product model.

where the kinetic constant $k_3 = 4.65 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and the stoichiometric coefficient are from MCM.v3.3.1.

The oxidation of methylcatechol by OH leads to the formation of SOA, following a chemical mechanism detailed in Schwantes et al. (2017). Because of the lack of the experimental data under high-NO_x conditions, we consider that cresol chemical mechanisms under low and high-NO_x conditions are similar. Aerosol yields from the experiments of Nakao et al. (2011) under low-NO_x conditions is used for the Odum approach. The one-product model is sufficiently accurate to reproduce correctly the data from smog chamber. Figure 4.2 plots the SOA yields against the SOA concentrations. A stoichiometric coefficient and a saturation vapor pressure 0.39 and $3.52 \cdot 10^{-6}$ torr respectively are found to fit accurately the experimental data. The oxidation mechanism of MCAT developed by Schwantes et al. (2017) presents the potential candidates of SOA surrogates. For each candidate, the theoretical vapor saturation pressure is calculated using SIMPOL.1. DHMB ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, dihydroxymethylbenzoquinone) has the closest vapor saturation pressure ($4.2 \cdot 10^{-6}$ torr) to the experimental vapor pressure calculated from the Odum plot ($3.52 \cdot 10^{-6}$ torr), and it is also close to the experimental pressure given in Schwantes et al. (2017) ($6.3 \cdot 10^{-6}$ torr).

Finally, the oxidation of methylcatechol is modeled following the reaction 4.5:



where the kinetic constant $k_4 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ is from MCM.v3.3.1 and the stoichiometric coefficient of DHMB is deduced from the Odum plot.

Several studies focus also on the oxidation of cresol by NO₃ (Olariu et al., 2013; Grosjean, 1990). This oxidation may not contribute significantly to SOA formation, because the NO₃ oxidation products of cresol are highly volatiles.

Oxidation of benzene

According to MCM.v3.3.1, benzene (BENZ) reacts with OH to form phenol, as presented in reaction 4.6.

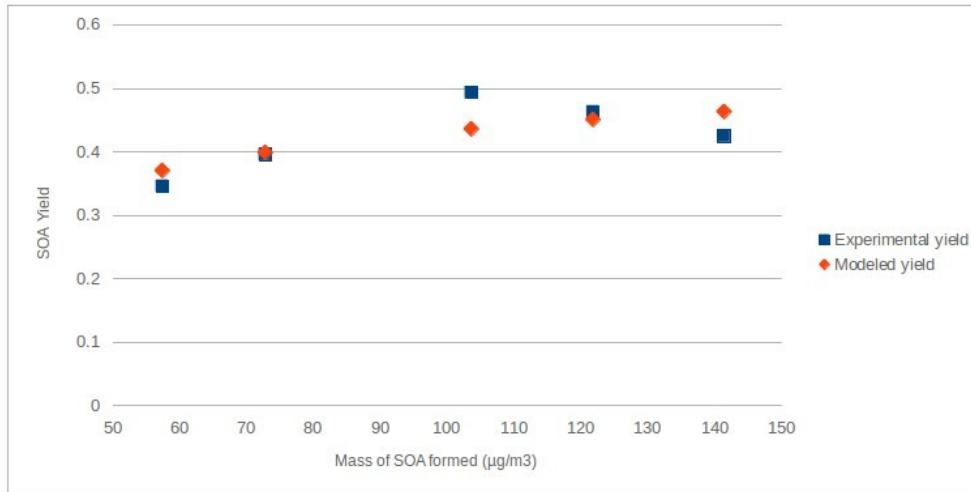


Figure 4.2: SOA yield data from smog chamber under low-NOx conditions (Nakao et al., 2011) and yield curve for cresol-OH reaction using one-product model.



where $k_5 = 2.3 \cdot 10^{-12} \exp(-190/T)$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ is from MCM.v3.3.1. For the case of benzene, only the formation through the phenolic route is taken into account for simplification purposes. However, due to the high SOA yield of phenol and the high amount of phenol formed through benzene oxidation, the phenolic route should be one of the main pathway for SOA formation. By using the phenol SOA mechanism developed previously in section 4.2.1, the SOA yield through the phenolic of 0.28 is evaluated. This yield is within the range of SOA yields from benzene oxidation (between 0.22 and 0.33) reported by Nakao et al. (2011) for low-NOx conditions. It confirms that phenol is probably the main intermediate for the formation of SOA.

Oxidation of furan

According to MCM.v3.3.1, furan (FUR) reacts with OH to form an unsaturated 1,4-dicarbonyl product (butendial (ButDial)), following the reaction 4.7.



where $k_6 = 4.19 \cdot 10^{-11}$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ is from MCM.v3.3.1.

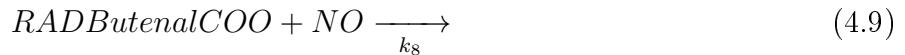
According to MCM.v3.3.1, ButDial reacts with OH to form highly volatile products (not detailed here because they may not form SOA) and a radical (RADButenalCOO), as presented in the reaction 4.8:



where $k_7 = 5.2 \cdot 10^{-11}$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ is from MCM.v3.3.1.

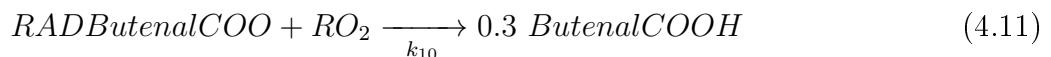
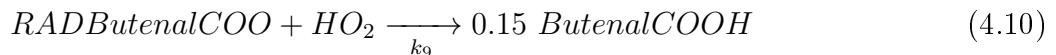
Under high-NO_x conditions, according to MCM.v3.3.1, the oxidation of RADButenalCOO forms

highly volatile products (glyoxal and maleic anhydrid), which are not considered here for SOA formation (reaction 4.9):



where $k_8 = 7.5 \cdot 10^{-12} \exp(980/T)$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ is from MCM.v3.3.1.

Under low- NO_x conditions, the oxidation of RADButenalCOO forms malealdehydic acid (ButenalCOOH) as shown in the reactions 4.10 and 4.11:

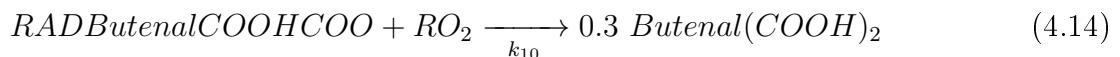
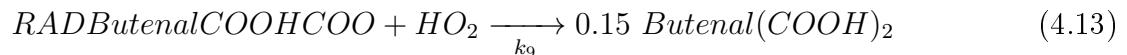


where $k_9 = 5.2 \cdot 10^{-13} \exp(980/T)$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_{10} = 1.10^{-11}$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ are from MCM.v3.3.1.

ButenalCOOH is mostly in the gas phase ($K_p = 1.53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), and not in the particle phase. However, according to GECKO-A, it may be oxidized by OH to form a radical (RADButenCOOHCOO) following the reaction 4.12:



where $k_{11} = 2.12 \cdot 10^{-11}$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ is from GECKO-A. The radical RADButenCOOHCOO can react similarly to RADButenCOO under low- NO_x conditions to form the diacid (Buten(COOH) $_2$) as presented in the reactions 4.13 and 4.14.



Note that the oxidation mechanism of furan presented in this section probably overestimates the SOA concentrations from the OH oxidation route, because several reactions such as ozonolysis and photolysis of both ButenalCOOH and Buten(COOH) $_2$ are not considered. These reactions may lead to the loss of the main intermediary responsible of SOA formation (ButenalCOOH and Buten(COOH) $_2$).

Furthermore, other routes may be more efficient at forming SOA from furan. Jiang et al. (2018) showed that NO_x levels and relative humidity (RH) may significantly influence SOA formation from furan, with higher SOA concentrations at high- NO_x levels and high humidity.

Oxidation of syringol and guaiacol

According to Lauraguais et al. (2014), the SOA formation mechanisms from methoxyphenols namely syringol and guaiacol, is split in two steps. The first step consists in reactions (4.15

and 4.16) with the radical OH:



where $k_{12} = 9.63 \cdot 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_{13} = 7.53 \cdot 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ are given by Lauraguais et al. (2012) and Coeur-Tourneur et al. (2010a) respectively.

The parameterization is developed for syringol and guaiacol by considering low-NO_x and high-NO_x conditions based on SOA yields reported by Chhabra et al. (2011); Yee et al. (2013) and Lauraguais et al. (2012); Yee et al. (2013) respectively. Generally this compound represents low-NO_x oxidation products. In this first parameterization it is also used as high-NO_x surrogate. Figure 4.3 shows the modeled Odum plots for syringol SOA formation under both low-NO_x and high-NO_x conditions. A one-product parameterization is sufficient to properly represent the experimental data for the two regimes. The same surrogate compound can be used for both regimes as similar partitioning constants are estimated. Among the compounds recognized as syringol oxidation products, C₈H₁₀O₅ (PSYR) is the only product with a vapor saturation pressure, calculated with SIMPOL.1 ($7.53 \cdot 10^{-6}$ torr), close to the experimental one estimated from the Odum plot ($7.72 \cdot 10^{-6}$ torr). Stoechiometric coefficients of 0.57 and 0.36 are also estimated from the Odum curve under low and high-NO_x conditions respectively.

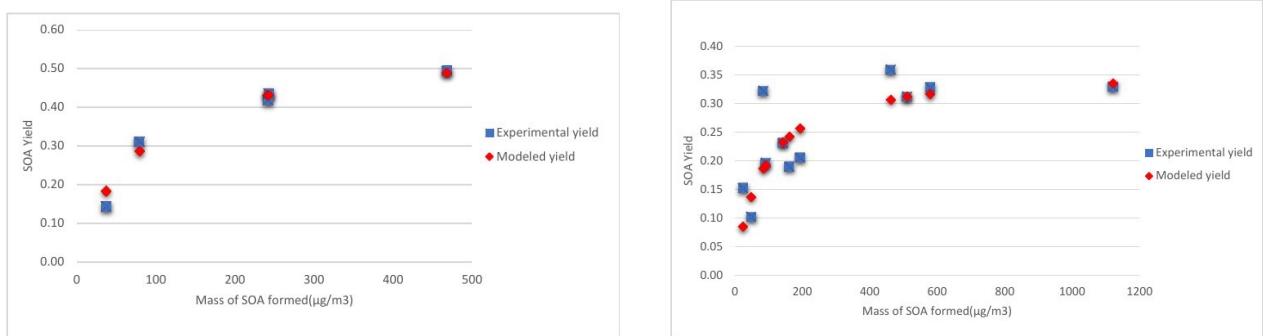


Figure 4.3: SOA experimental and modeled yield data from smog chamber for syringol under low-NO_x conditions (left panel) (experimental data from Chhabra et al. (2011); Yee et al. (2013)) and under high-NO_x conditions (right panel) (experimental data from Yee et al. (2013); Lauraguais et al. (2012))

The second reaction step for SOA formation is then represented with the following reactions 4.17, 4.18 and 4.19:



where $k_{14} = 2.91 \cdot 10^{-13} \exp(1300/T)$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{15} = 2.70 \cdot 10^{-13} \exp(360/T)$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_{16} = 2.30 \cdot 10^{-12}$ molecule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ are from MCM.V3.3.1.

Similarly, for guaiacol, the two NO $_x$ regimes are distinguished. One surrogate compound is used for the high-NO $_x$ and the low-NO $_x$ parameterizations. Odum plots are presented in Figure 4.4.

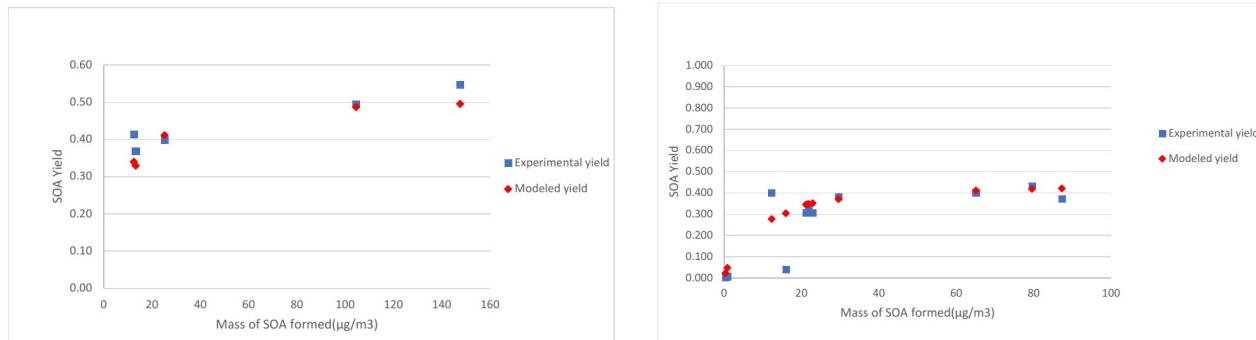


Figure 4.4: SOA experimental and modeled yield data from smog chamber for guaiacol under low-NO $_x$ conditions (left panel) (experimental data from Chhabra et al. (2011); Yee et al. (2013) and under high-NO $_x$ conditions (right panel) (experimental data from Yee et al. (2013); Lauraguais et al. (2012))

The surrogate compound chosen to represent SOA formation in both conditions is C₇H₁₀O₅ (GHDPerox), a hydroperoxide proposed as an oxidation product for guaiacol in Yee et al. (2013). It was chosen because the calculated saturation vapor pressure with SIMPOL.1 ($1.05 \cdot 10^{-6}$ torr) is close to the one estimated by the Odum method ($6.01 \cdot 10^{-7}$ torr). Stoichiometric coefficients of 0.37 and 0.32 are also estimated from the Odum curve under low-NO $_x$ and high-NO $_x$ conditions respectively. Moreover, according to the Van Krevelen plot proposed by Chhabra et al. (2011), the most appropriate guaiacol SOA surrogate has an O/C and H/C respectively in the ranges 0.7–1 and 1.2–1.5. With its O/C and H/C ratios of 0.71 and 1.43 ratios, GHDPerox is in the right position of the Van Krevelen plot.

The second part of the OH oxidation mechanism for guaiacol follows reactions 4.20, 4.21 and 4.22:



Oxidation of naphthalene and methylnaphthalene

As detailed in Couvidat et al. (2013), data from the chamber experiments of Chan et al. (2009) are used to fit two products from the oxidation of naphthalene and methylnaphthalene under low-NO $_x$ and high-NO $_x$ conditions. The SOA surrogates are chosen amongst the compounds detected by Kautzman et al. (2010). Under low-NO $_x$ conditions (reactions with HO $_2$, the methylperoxy radical MEO $_2$ and the peroxyacetyl radical C₂O $_3$), BBPAHIN (C₆H₆O₆, dihydroxyterephthalic acid) is the surrogate chosen to represent SOA formation from the oxidation of naphthalene and

methylnaphthalene. Under high- NO_x conditions, BBPAHhN ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, phthalic acid) is the surrogate chosen, because its theoretical saturation vapor pressure ($2.04 \cdot 10^{-7}$ torr), estimated with SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008), is the closest to the experimental one (10^{-6} torr) estimated from the Odum curve plotted by Couvidat et al. (2013). The oxidation reactions leading to SOA formation from naphthalene and methylnaphthalene are presented in Table 3.A4 of Appendix 4.B.

Oxidation of USC>6 compounds

It is not easy to design a chemical mechanism for the structurally assigned and unassigned compounds with at least six carbon atoms per molecule (USC>6 compounds). In this study, USC>6 compounds are assumed to undergo either the same OH oxidation mechanisms as phenol or as naphthalene, which are previously discussed in sections 4.2.1 and 4.2.1 respectively.

Table 3.A4 in Appendix 4.B summarizes the oxidation reactions added to the chemical mechanism CB05 for each VOC. All properties of the added compounds are presented in Table 3.A2 of Appendix 4.B. The chemical structure of the SOA compounds are given in Table 3.A3.

4.2.2 SOA formation from I/S/L-VOCs

Different parameterizations may be used to describe the formation of SOA from the gaseous I/S/L-VOCs emitted from wildfires, with or without an ageing scheme: one-step oxidation scheme (no ageing) and multi-generational oxidation scheme.

In the one-step oxidation scheme, used for example in Couvidat et al. (2012); Zhu et al. (2016b); Sartelet et al. (2018b), the primary surrogates (BBPOAlP, BBPOAmP and BBPOAhP of saturation concentration C^* : $\log(C^*) = -0.04, 1.93, 3.5$ respectively) undergo one oxidation step in the gas phase, leading to the formation of secondary surrogates (BBSOAlP, BBSOAmP and BBSOAhP). Compared to the primary products, the volatility of the secondary products is reduced by a factor of 100 and their molecular weight is increased by 40% (Couvidat et al., 2012; Grieshop et al., 2009). Tables in Appendix 4.C list the 3 OH-oxidation reactions and the properties of the primary and secondary surrogates.

For the multi-generational scheme, the VBS approach based on the hybrid VBS (Donahue et al., 2006, 2011; Koo et al., 2014; Ciarelli et al., 2017) is used. In this scheme (Koo et al., 2014; Ciarelli et al., 2017), the basis set uses five volatility surrogates with different saturation concentrations ranging from 0.1 to $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$. BBPOA0, BBPOA1, BBPOA2, BBPOA3, BBPOA4 refer to the primary surrogates and BBSOA0, BBSOA1, BBSOA2, BBSOA3 refer to the secondary ones. In the gas phase, the primary and secondary surrogates react with OH at a rate of $4.10^{-11} \text{ molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ (Donahue et al., 2013). During each oxidation step, the oxidation of the surrogate increases the surrogate oxygen number and decreases its volatility and carbon number, due to functionalization and fragmentation. The reactions and the properties of the surrogates of the multi-generational scheme are shown in Appendix 4.D.

4.3 3D simulation over the Mediterranean region

The impact of wildfires on PM concentrations and optical depths in the Euro-Mediterranean during the summer 2007 was studied by Majdi et al. (2018). Here, the CTM Polair3D/Polyphemus (Mallet et al., 2007; Sartelet et al., 2012) is used with a similar set up as Majdi et al. (2018).

Two domains are considered in this study (Figure 4.5): one nesting domain covering Europe and North Africa and a nested one over the Mediterranean. The horizontal resolutions used are

$0.5^\circ \times 0.5^\circ$ and $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ for the nesting and nested domains respectively. The vertical dimension is discretized with 14 levels in Polyphemus (from the ground to 12 km).

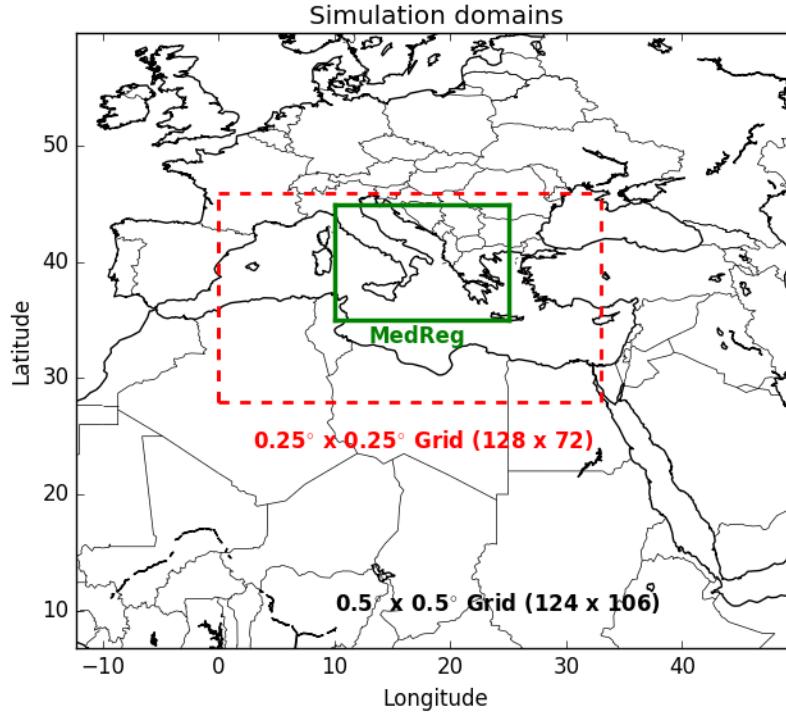


Figure 4.5: Simulation domains including one large domain (with a $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ horizontal resolution) and a smaller domain (at a $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ horizontal resolution) delimited by the dotted red box. The sub-region MedReg (Balkan + Greece + Eastern Europe + Italy) indicated in green box, is used in this study.

The CB05 gas-phase chemical mechanism is used in conjunction with the chemical mechanism H²O to model the formation of SOA from 5 classes of precursors namely: I/S/L-VOCs of anthropogenic emissions, aromatic VOCs, isoprene, monoterpene, sesquiterpenes (Kim et al., 2011a; Couvidat et al., 2012). In this work, the SOA mechanism H²Oaro developed in section 4.2.1 for aromatic VOCs, precursors of SOA, is added. Gas/particle partitioning is modeled using ISORROPIA (Nenes et al., 1999) for inorganics and using SOAP for organics (Couvidat and Sartelet, 2015), assuming thermodynamic equilibrium between gases and particles.

As in Majdi et al. (2018), POA from fire and anthropogenic emissions are assumed to be the condensed phase of I/S/L-VOCs. The gaseous emissions of I/S/L-VOCS from wildfires and their ageing are described in section 4.2.2.

Dry deposition of gaseous I/S/L-VOCs from wildfires is parameterized based on Wesely (1989), modeling deposition as a series of resistors consisting of an atmospheric, a laminar sublayer and a bulk surface resistance. The surface resistance is a function of the effective Henry's law constant (H_{eff} , M.atm⁻¹). For I/S/L-VOCs, this constant varies with the volatility, as detailed in Hodzic et al. (2016). The reactivity factor f_0 is set to 0.1 (Karl et al., 2010; Knote et al., 2015). All the parameters used to compute the dry-deposition velocities of the I/S/L-VOCs are summarized in Table 3.A7 of Appendix 4.E.

4.4 Sensitivity simulations

To assess the relative influence of emissions of VOCs, I/S/L-VOCs from wildfires on OA concentrations, six sensitivity simulations are performed. The setup of the different simulations is summarized in Table 4.1. The simulation "*onestepISLVOC*" uses the default setup, i.e. the setup used in the previous study (Majdi et al., 2018): for VOC emissions, only toluene and xylene are considered, gaseous I/S/L-VOCs emissions are estimated from POA emissions and their ageing is modeled using a one-step oxidation scheme. The simulation "*MultstepISLVOC*" is conducted to highlight the impact of the ageing scheme of the gaseous I/S/L-VOCs from wildfires on SOA formation. To do so, the multi-generational scheme (Ciarelli et al., 2017) is used for the gaseous I/S/L-VOCs from wildfires. To assess the impact of VOCs on SOA formation, the Simulation "*Multstep-with VOC*" uses the same setup as the simulation "*MultstepISLVOC*" but all the VOCs, which are SOA precursors are added to the model, as detailed in section 4.5. Because the relative impact of I/S/L-VOCs on OA formation depends on how gaseous I/S/L-VOCs emissions are computed, the simulation "*Multstep-UnNMOG-with VOC*" is the same as the simulation "*Multstep-with VOC*" but the gaseous I/S/L-VOC emissions are calculated from NMOG. The sensitivity of two parameters involved in the modeling of the ageing of these VOCs is also assessed: the enthalpy of vaporization (ΔH_{vap}) of the SOA formed from the oxidation of the VOCs and the SOA formation mechanism from USC >6 compounds. Several studies consider ΔH_{vap} of the formed SOA as constant (Sheehan and Bowman 2001; Donahue et al. 2005; Stanier et al. 2007). For SOA from α -pinene, Donahue et al. (2005) estimated ΔH_{vap} to be about 30 kJ.mol $^{-1}$. This is lower than the ΔH_{vap} values calculated for individual components using SIMPOL.1. Stanier et al. (2007) also estimated ΔH_{vap} to be in the range of 10–50 kJ.mol $^{-1}$. In the simulation "*Multstep-with VOC-Enthalpy-SIMPOL.1*", the enthalpy of vaporization is calculated for the SOA surrogates formed from VOCs using SIMPOL.1 rather than being constant as in the simulation "*Multstep-with VOC*". In the simulation "*Multstep-with VOC-USC>6naph*", the SOA formation mechanism from USC >6 compounds is taken as the formation mechanism of naphthalene, rather than being the same as the formation mechanism of phenol in the simulation "*Multstep-with VOC*".

Table 4.1: Summary of the sensitivity simulations performed by Polyphebus. (N/A: not applicable)

Simulations	Wildfires				
	gaseous I/S/L-VOCs emissions	gaseous I/S/L-VOCs ageing	added VOCs precursors	ΔH_{vap} (kJ.mol ⁻¹)	USC>6 mecha- nism
<i>OnestepISLVOC</i> from POA	one-step	no	N/A	N/A	N/A
<i>MultstepISLVOC</i> from POA	multi- generational	no	N/A	N/A	N/A
<i>Multstep-</i> <i>withVOC</i>	from POA	multi- generational	yes	50	phenol mechanism
<i>Multstep-</i> <i>UnNMOG-</i> <i>withVOC</i>	from NMOG	multi- generational	yes	50	phenol mechanism
<i>Multstep-</i> <i>withVOC-</i> <i>Enthalpy-</i> <i>SIMPOL.1</i>	from POA	multi- generational	yes	SIMPOL.1	phenol mechanism
<i>Multstep-</i> <i>withVOC-</i> <i>USC>6nap</i>	from POA	multi- generational	yes	50	naphthalene mechanism

4.5 Emissions of SOA precursors from wildfires

To better understand the contribution of OA_{tot} precursors emitted by wildfires and their relative importance for OA_{tot} and OA formation, the estimation of OA_{tot} precursors emissions is first detailed. Two categories of SOA precursors are distinguished depending on their volatilities: VOCs and gaseous I/S/L-VOCs.

4.5.1 VOC emissions

Bruns et al. (2016) identified the most significant gaseous VOC precursors of SOA from residential wood combustion and presented their contribution to SOA concentrations. In this work, VOC precursors emitted from wildfires are chosen based on the list of Bruns et al. (2016), their emission factors for wildfires and SOA yields. Toluene, xylene, phenol, benzene, catechol, cresol, furan, naphthalene, methylnaphthalene and the structurally assigned and unassigned compounds with at least 6 carbon atoms per molecule (USC>6 compounds) are retained. Table 3.A1 in Appendix 4.A shows the VOCs, the corresponding SOA yields and emission factors from fires of various vegetation types.

Daily fire emissions of toluene, xylene, phenol, benzene and furan are estimated by the APIFLAME fire emission model (Turquety et al., 2014). The emission factors in Akagi et al. (2011) are used to calculate the emissions of each species from the carbon emissions. The emission factors of toluene, xylene, benzene, furan and phenol are available in the Akagi et al. (2011) inventory and provided in term of g species per kg dry biomass burned for different standard vegetation types (temperate forest, crop residues, pasture maintenance, savanna and chaparral). Using an aggregation matrix, emissions of these inventory VOCs are converted to model species.

However, cresol, catechol, syringol, guaiacol, naphthalene, methylnaphthalene emission factors

are missing from Akagi et al. (2011) inventory. For cresol, catechol, guaiacol and syringol, these emission factors are calculated from the molar emission ratio to phenol, and for naphthalene and methylnaphthalene, they are calculated from the molar emission ratio to benzene (Stockwell et al., 2015) following equation (5.1):

$$EF_i = ER_{mass,i} \cdot EF_x = \left(ER_{mol,i} \cdot \frac{M_{w,i}}{M_{wx}} \right) \cdot EF_x \quad (4.23)$$

where i represents a VOC (cresol, catechol, guaiacol, syringol, naphthalene and methylnaphthalene), $ER_{mass,i}$ is the mass emission ratio of the VOC i to phenol or benzene, EF_x is the mass emission factor of phenol or benzene (determined using APIFLAME), $ER_{mol,i}$ is the molar emission ratio of the VOC i (cresol, catechol, guaiacol, syringol, naphthalene and methylnaphthalene), $M_{w,i}$ is the molar weight of the VOC i , M_{wx} is the molar weight of phenol ($= 90 \text{ g.mol}^{-1}$) or benzene ($= 78 \text{ g.mol}^{-1}$).

For two types of vegetation j (chaparral and crop residue), the emission ratios $ER_{mol,i,j}$ are obtained from Stockwell et al. (2015). Then in each model grid cell, the emission ratio of the VOC i (cresol, catechol, guaiacol, syringol, naphthalene or methylnaphthalene) to phenol or benzene is obtained by weighting the emission ratios over the burned vegetation types:

$$ER_{mol,i} = \sum_{j=1}^n F_{veg,j} \cdot ER_{mol,i,j} \quad (4.24)$$

where $F_{veg,j}$ is the burning fraction for each vegetation type, $ER_{mol,i,j}$ is the emission ratio of the VOC i to phenol or benzene for each vegetation type.

Considering only these two types of vegetation (crop residue and chaparral), for which emission ratios are available, may lead to an underestimation of the emissions factors and therefore the emissions of cresol, catechol, guaiacol, syringol, naphthalene and methylnaphthalene emissions. Indeed, Figure 4.6 shows the percentages of the different vegetation types in the burned area detected over the sub-region MedReg. Chaparral and crop residue make only 29.5% of burned areas detections. Savanna and temperate forest are considered as the dominant vegetation types detected in the burned areas and their contributions to burned area detections reach 32.7% and 37.2% respectively. Therefore, neglecting the emission factors for temperate forest and savanna would lead to a significant underestimation of the SOA precursor emissions. Because the EF of VOCs emitted by wildfires of crop residue, chaparral, temperate forest and savanna in the inventory of Akagi et al. (2011) are often of the same order of magnitude (Table 3.A1 of Appendix 4.A), it is assumed here that temperate forest and savanna have the same EF as chaparral for cresol, catechol, guaiacol, syringol, naphthalene and methylnaphthalene.

According to Bruns et al. (2016), the structurally assigned and unassigned compounds with at least six carbon atoms per molecule (USC>6 compounds) are expected to contribute to SOA formation based on their structures but their SOA yields are unknown. In this work, USC>6 compounds emissions are deduced by multiplying phenol emissions by a factor of 1.7, deduced from the ratio of the SOA contribution of USC>6 compounds to the SOA contribution of phenol (Bruns et al., 2016).

4.5.2 I/S/L-VOC emissions

The gaseous I/S/L-VOC emissions from wildfires are estimated either from the POA emissions released from wildfires, by multiplying them by a constant ratio of I/S/L-VOC/POA=1.5 (Kim et al., 2016), or from the unspediated NMOG released from wildfires (Jathar et al., 2014). The fraction of unspediated NMOG is estimated as the difference between the total NMOG emissions

Vegetation types in the burned area detected in MedReg (%)

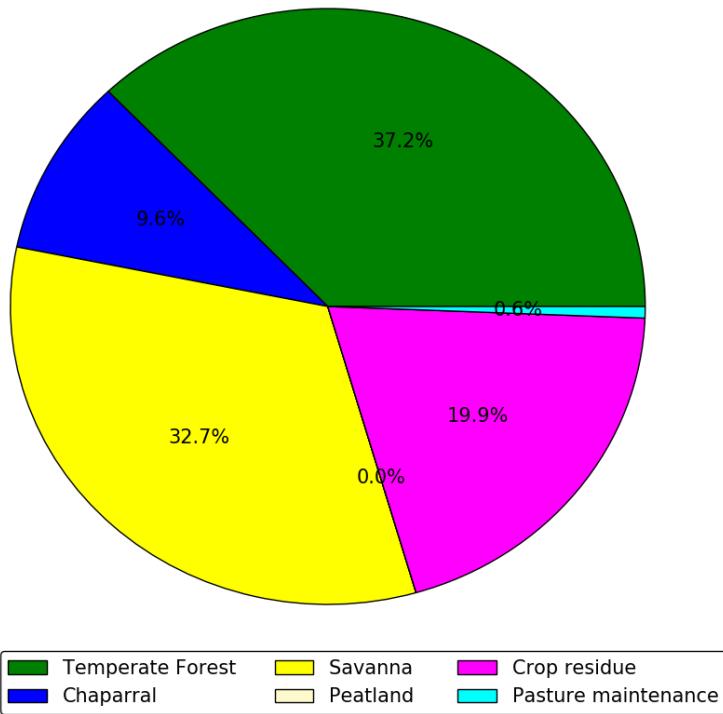


Figure 4.6: Percentage of the different vegetation types in the burned area detected over the sub-region MedReg during the summer 2007.

from Akagi et al. (2011) inventory and the VOC emissions, which represent the sum of the total identified NMOG in the Akagi et al. (2011) inventory, plus the VOCs previously added to the Akagi et al. (2011) inventory (cresol, catechol, guaiacol, syringol, naphthalene, methylnaphthalene and USC >6 compounds). In this work, as in Jathar et al. (2017), these unspeciated NMOG are assumed to be gaseous I/S/L-VOCs. They represent 36% of the total NMOG emissions, which is consistent with the work of Yokelson et al. (2013), which estimates that between 35% to 64% of NMOG are the gaseous I/S/L-VOCs. Similarly to anthropogenic emissions (detailed in section 4.3), the gaseous I/S/L-VOC emissions from wildfires are distributed into three volatility bins depending on their saturation concentration (C^*): low volatility (BBPOAlP, $\log(C^*) = -0.04$), medium volatility (BBPOAmP, $\log(C^*) = 1.93$) and high volatility (BBPOAhP, $\log(C^*) = 3.5$). The volatility distribution at emission is 25%, 32%, and 43% for BBPOAlP, BBPOAmP and BBPOAhP respectively (Couvidat et al., 2012; May et al., 2013; Ciarelli et al., 2017).

4.5.3 Emissions over the Mediterranean domain

The upper panel of Figure 4.7 presents the emissions of total (gas+particle) OA_{tot} precursors (VOCs, I/S/L-VOCs) for the different sensitivity simulations, spatially and temporally averaged over the sub-region MedReg (Figure 4.5) and during the summer 2007. The emissions of VOCs and I/S/L-VOCs are similar in all the sensitivity simulations except for the simulation *Multstep-*

UnNMOG-withVOC which estimates the gaseous I/S/L-VOCs emissions from NMOG. The emissions of gaseous I/S/L-VOCs estimated from NMOG emissions are slightly lower than those estimated from POA emissions. The emissions of gaseous I/S/L-VOCs (estimated from POA or from NMOG) are higher by a factor of about 2.5 than the emissions of VOCs.

The spatial distribution of the relative contribution of VOCs to gaseous precursors emissions (I/S/L-VOCs from NMOG + VOCs) is assessed in Figure 4.8. Emissions of wildfires occur mostly over Balkans, Greece, Southern Italy, Eastern Europe and Northern Algeria, with a relative contribution of VOCs mostly between 20% and 40%. Locally, over Balkans, the contribution of VOCs can be higher (between 40% and 60%). Figure 4.9 shows the number of burned area detections for temperate forest. The high contribution of VOCs in Balkans is probably explained by the high number of burned areas detected for temperate forest, which is considered one of the dominant vegetation type in the burned areas.

The lower panel of Figure 4.7 shows the distribution of VOCs between the different compounds emitted over the sub-region MedReg during the summer 2007. USC >6 compounds dominate (26.1%) followed by phenol (14.5%), catechol (13.6%), benzene (12%), toluene (7%), furan (5%) and cresol (4%). The other VOCs (SOA precursors) contribute to 3% or less of the VOC emissions.

4.6 Results and discussion

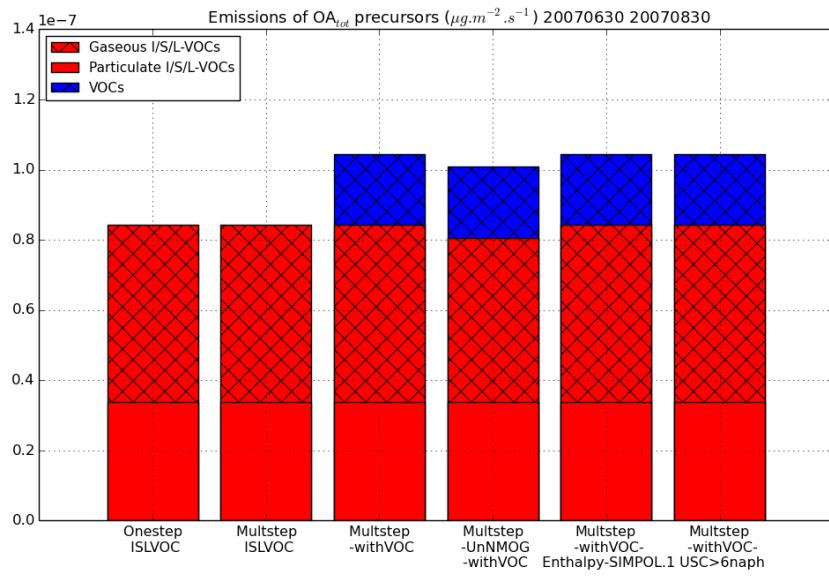
The influence of VOCs, I/S/L-VOCs on OA and OA_{tot} concentrations is discussed in this section, as well as the sensitivity to some parameters for OA and OA_{tot} formation from VOCs and gaseous I/S/L-VOCs.

4.6.1 Influence on OA concentrations

Figure 4.10 presents the OA_{tot} concentrations from different precursors emitted by biomass burning (VOCs, I/S/L-VOCs). The contributions of the different OA_{tot} precursors from different simulations are compared. In the simulation *Multstep-withVOCs*, the precursors are VOCs, I/S/L-VOCs with gaseous emissions estimated from POA) and with ageing by the multi-step oxidation scheme. In the simulations *onestep-ISLVOCs* and *Multstep-ISLVOC*, the precursors are I/S/L-VOCs with gaseous emissions estimated from POA emissions and with ageing by the one-step and the multi-step oxidation schemes respectively. In the simulation *Multstep-unNMOG-withVOCs*, the precursors are VOCs and I/S/L-VOCs with gaseous emissions estimated from NMOG emissions and with ageing by the multi-step oxidation scheme.

The emissions of VOCs, are lower than those of gaseous I/S/L-VOCs estimated from NMOG (or POA) emissions by almost a factor of about 2.5. This preponderance of I/S/L-VOCs is observed not only for emissions but also for concentrations. The primary and secondary OA concentrations from gaseous I/S/L-VOCs (estimated from NMOG emissions and from POA emissions) are about 10 times higher than the OA concentrations from VOCs. Most of the OA and OA_{tot} concentrations are formed from I/S/L-VOCs (about 90% and 75% respectively). The OA concentrations are slightly higher (by about 10%) when the gaseous I/S/L-VOCs are estimated from POA rather than from NMOG emissions. This difference corresponds to the difference observed in emissions (gaseous I/S/L-VOC emissions estimated from POA are slightly higher than those estimated from NMOG).

28 to 42% of the OA concentrations from I/S/L-VOCs emissions are primary. The amount of POA from I/S/L-VOCs emissions in simulation *onestep-ISLVOCs* (28%) is lower than the one in



Emissions of VOCs (%) - 20070630 20070830

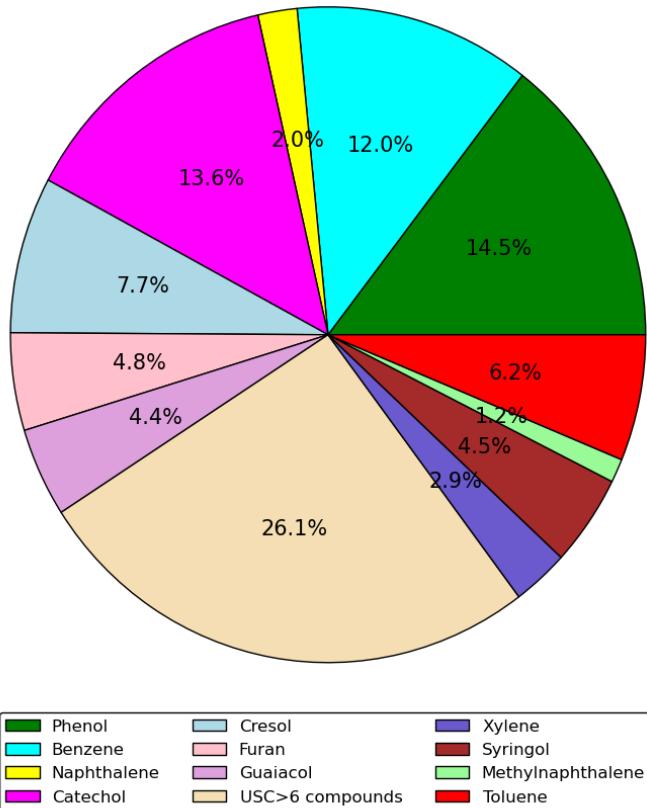


Figure 4.7: Emissions of the OA_{tot} precursors from wildfires for the different sensitivity simulations (upper panel) and percentage of emissions for each VOC (lower panel) over the sub-region MedReg during the summer 2007.

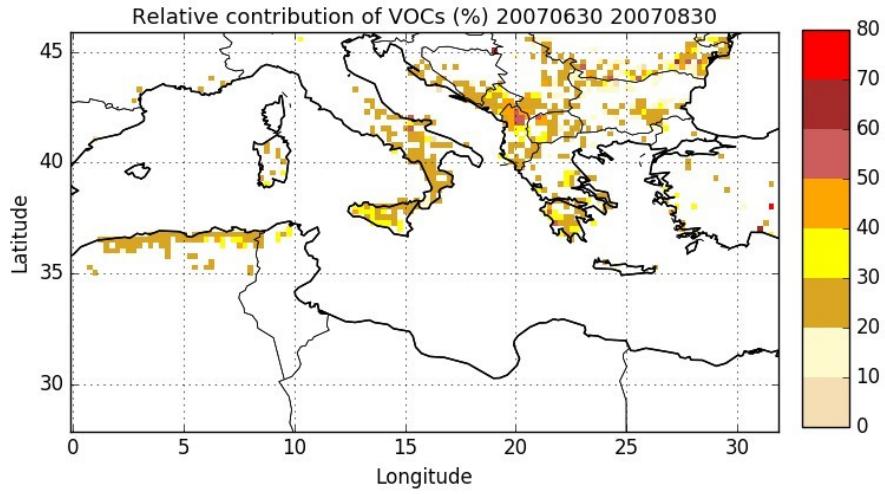


Figure 4.8: Relative contribution of VOCs to gaseous precursors (VOCs + gaseous I/S/L-VOCs) (%) emitted by wildfires over the Mediterranean area during the summer 2007.

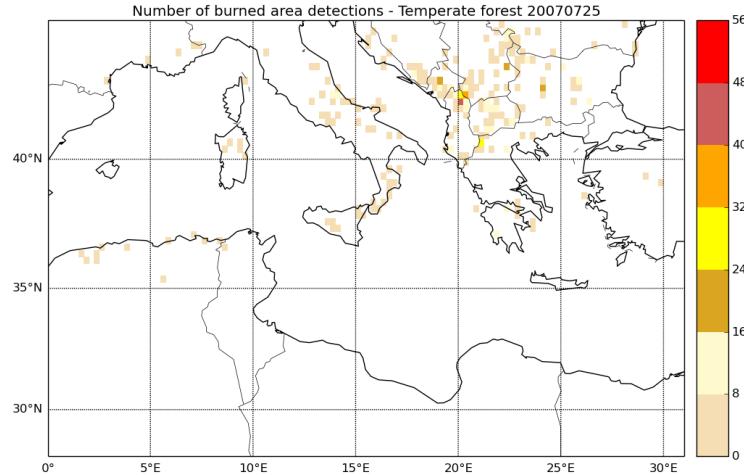


Figure 4.9: Number of burned area detections for temperate forest on 25 July 2007.

the simulation *Multstep-ISLVOC* (42%) because of the differences in the volatility properties of the species in the two ageing schemes.

The OA concentrations simulated with the one-step and the multi-generational schemes are nearly similar (about 5% difference). However, the primary and secondary OA_{vapor} concentrations (the gas-phase of OA_{tot} concentrations) are lower with the multi-generational scheme because of fragmentation.

A large part of OA_{tot} concentrations from VOCs (~70%) is in the gas phase. This suggests that the influence of the VOC emissions on particle OA concentrations could be larger if the surrogates from these VOC oxidations partition more easily to the particle phase. This could be the case if further ageing mechanisms are considered for these VOCs or if the particles are very viscous (Kim et al., 2018).

Using the SOA formation mechanism of naphthalene rather than the SOA formation mechanism of phenol affects slightly the OA_{tot} concentrations from VOCs (~ 3%). Similar results are found

when calculating the enthalpy of vaporization of the formed SOA with SIMPOL.1 instead of using a constant ($\Delta H=50 \text{ kJ.mol}^{-1}$). This shows that the SOA formation from VOCs is poorly sensitive to these parameters involved in the modeling of the VOCs ageing.

Figure 4.11 presents the contribution of VOCs to biomass-burning OA concentrations, as simulated by the simulation *Multstep-with VOCs*. In agreement with the preponderance of the contribution of I/S/L-VOCs discussed above, the VOC contribution is between 10% and 25% in most of the Mediterranean where biomass-burning OA concentrations are above $1 \mu\text{g m}^{-3}$. A larger contribution of VOCs (reaching 30%) is observed in the Balkans, where the biomass-burning OA concentrations are the highest, with a large fraction of temperate forests burning.

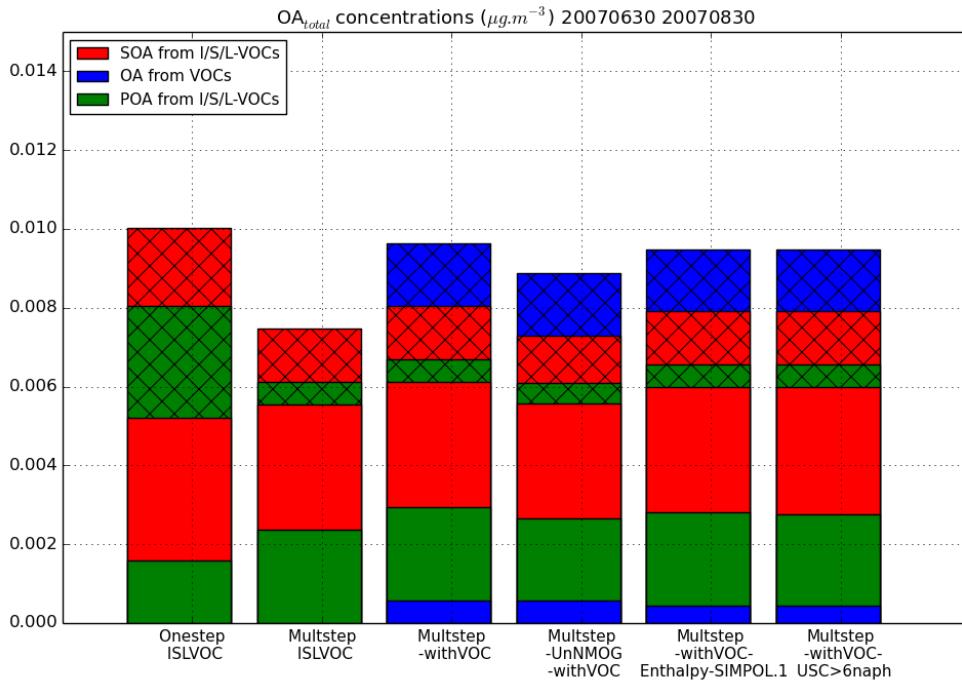


Figure 4.10: Mean surface OA_{tot} concentrations from different OA_{tot} precursors over the subregion MedReg for each sensitivity simulation. The cross-hatched part corresponds to OA concentrations in the gaseous phase, while the plain parts correspond to OA concentrations in the particle phase.

Figure 4.12 shows the distribution of the OA concentrations formed from the different VOCs emitted by wildfires over the sub-region MedReg during the summer 2007. The largest contribution comes from phenol, benzene and catechol. It represents about 47% of the OA concentrations from VOCs, and 40% of the VOC emissions. The second largest contribution comes from USC>6 compounds. It represents about 23% of the OA concentrations from VOCs, and 26% of the VOC emissions. Toluene and xylene, which were taken into account in the previous version of the model, have a high yield compared to other VOCs. They make about 12% of the OA concentrations from VOCs, whereas their emissions represent about 9% of the VOC emissions. Furan, which makes about 5% of VOC emissions, does not contribute to OA concentrations (contribution lower than 1%). Cresol contributes equally to VOC emissions and SOA concentrations (about 7%). Syringol, which contributes to only 4% of VOC emissions, contribute to about 6% of the OA concentrations. The other VOCs (naphthalene, methylnaphthalene, guaiacol) have a low contribution (equal to or lower than 3%).

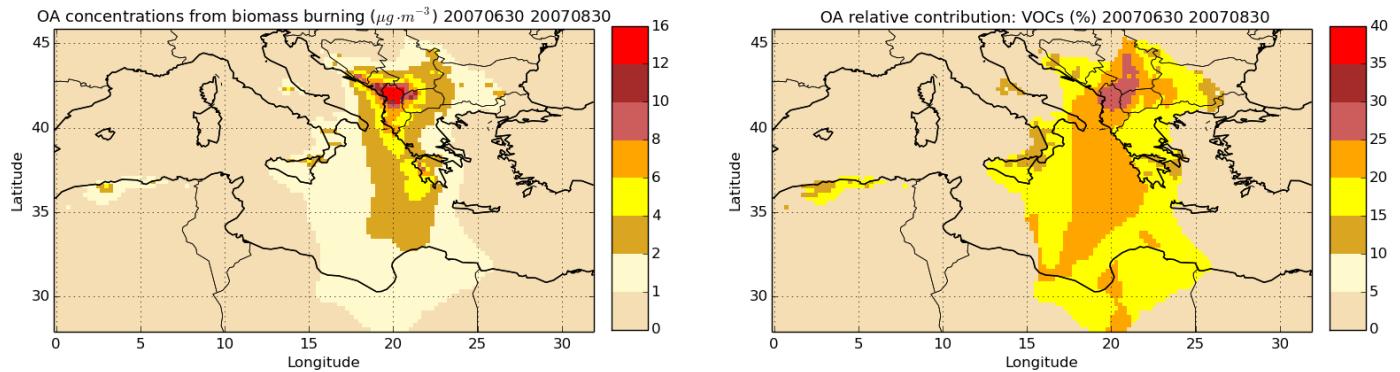


Figure 4.11: Daily mean surface OA concentrations from wildfires (left panel) and the relative contribution of VOCs (%) to OA from wildfires (right panel) during the summer 2007.

4.6.2 Sensitivity of PM_{2.5} concentrations

To assess the sensitivity of PM_{2.5} concentrations to VOCs and gaseous I/S/L-VOCs and parameters related to their emissions or ageing, differences of PM_{2.5} concentrations among the sensitivity simulations are compared. The sensitivity to the gaseous I/S/L-VOC ageing scheme is assessed by computing relative differences between the simulations *OnestepISLVOC* and *MultstepISLVOC*. The sensitivity to the gaseous I/S/L-VOCs emissions is assessed by computing relative difference between the simulations *Multstep-withVOCs* and *Multstep-unNMOG-withVOC*. The sensitivity to the VOC emissions is assessed by computing the relative difference between the simulations *Multstep-withVOCs* and *MultstepISLVOC*.

Figure 4.13 shows the average PM_{2.5} concentrations, as well as relative differences of PM_{2.5} concentrations among the sensitivity simulations. The PM_{2.5} concentrations are especially high with average concentrations above 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ where wildfires occur especially in the Balkans and Greece. Majdi et al. (2018) studied the simulation *OnestepISLVOC* and found that comparing to PM_{2.5} observations, the model tends to underestimate PM_{2.5} concentrations (MFB=-32%). Moreover, they highlighted that surface PM_{2.5} concentrations are sensitive to gaseous I/S/L-VOCs emissions and their impact on surface PM_{2.5} concentrations over the fire regions can reach 10-20% in the fire plume and 30% locally.

Concerning the influence of the gaseous I/S/L-VOCs ageing scheme, the relative differences between the simulations *OnestepISLVOC* and *MultstepISLVOC* are low (below 5%). The differences can be positive or negative, because the one-step oxidation scheme and the multi-step oxidation schemes lead to SOA of different volatilities. The sign of the differences depends on the SOA volatilities and on the partitioning between the gas and the particle phases of I/S/L-VOCS, which itself depends on PM_{2.5} concentrations. The comparison of the relative difference of PM_{2.5} concentrations between the simulations *OnestepISLVOC* and *MultstepISLVOC* (upper left panel) and the daily mean PM_{2.5} concentrations (lower right panel) shows that the differences tend to be positive (higher concentrations with multi-generational ageing than with one-step ageing) in the regions of strong fires where PM_{2.5} concentrations are high, and negative in the fire plume where PM_{2.5} concentrations are lower.

The emissions of the added VOCs (namely benzene, phenol, cresol, catechol, furan, guaiacol,

Contribution to OA from VOC oxidation (%) - 20070630 20070830

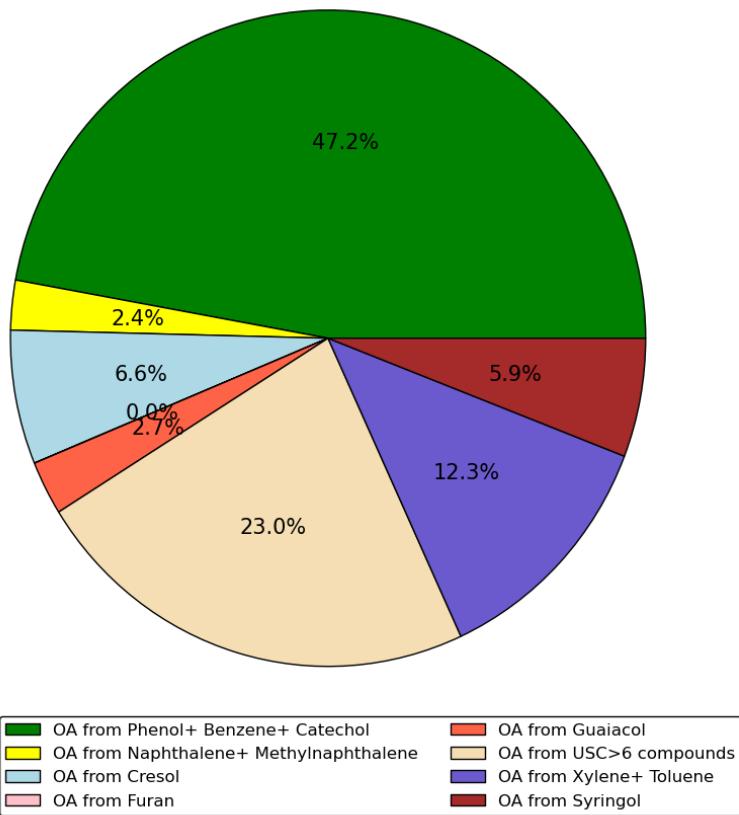


Figure 4.12: Distribution of the OA concentrations formed from the different VOCs emitted by wildfires over the sub-region MedReg during the summer 2007.

syringol, naphthalene, methylnaphthalene, the structurally assigned and unassigned compounds with at least 6 carbon atoms per molecule (USC>6) lead to a moderate increase of PM_{2.5} concentrations (up to 25% in the Balkans) (lower left panel). PM_{2.5} concentrations are more sensitive to the parameterization used to estimate the gaseous I/S/L-VOC emissions. Estimating the gaseous I/S/L-VOCs emissions from POA rather than from NMOG and results in higher local PM_{2.5} concentrations (+8 to +16% in Greece) and lower PM_{2.5} concentrations mainly in Balkans (-30%) and in the fire plume (-8 to -16%). The larger fraction of PM_{2.5} concentrations is shown in Balkans where the gaseous I/S/L-VOCs emissions from NMOG are higher than those emitted from POA. This is explained by differences in NMOG and POA emissions. Figure 4.14 shows daily mean emissions of POA and NMOG from wildfires during summer 2007. The main difference between POA and NMOG emissions are located in Balkans, where the largest fraction of burned temperate forest is observed. In Akagi et al. (2011), the emission factor of POA is unavailable for temperate forest. This may be explained by the lower POA emissions in Balkans.

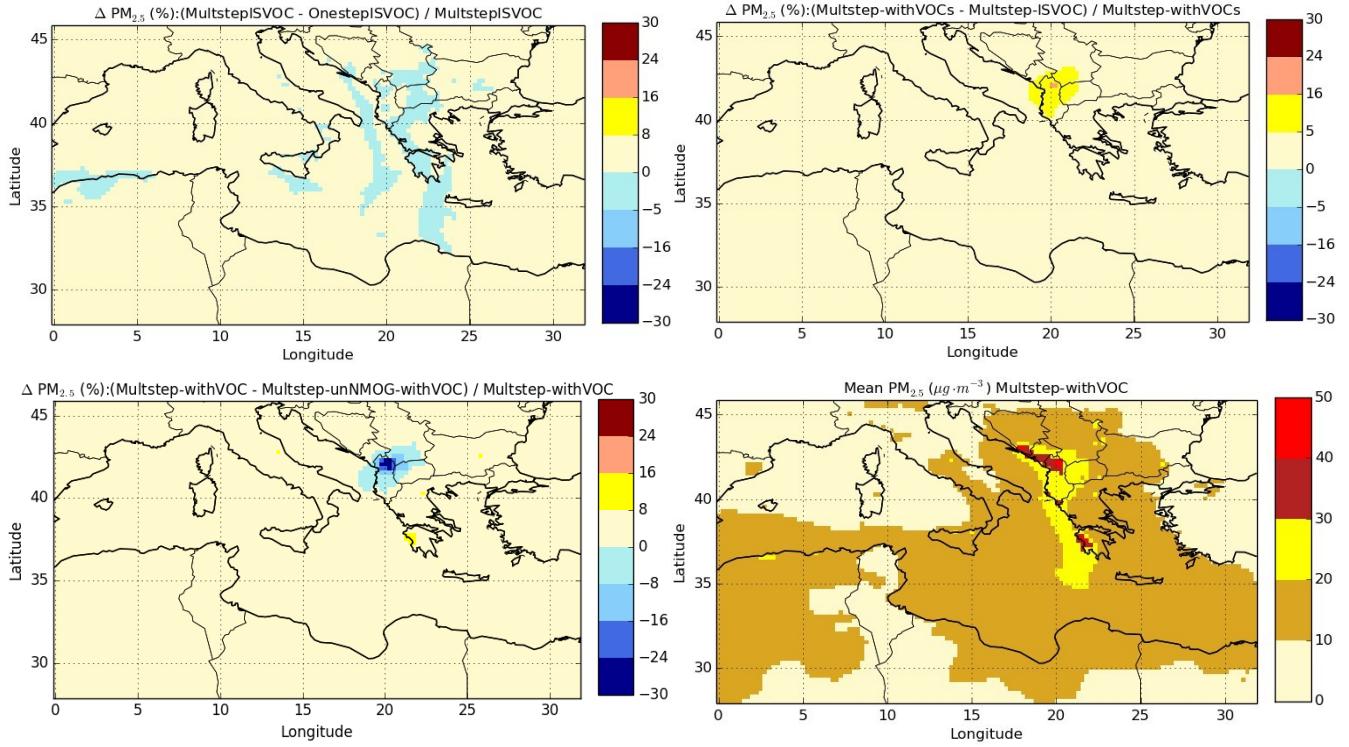


Figure 4.13: Sensitivity of surface $\text{PM}_{2.5}$ concentrations to the gaseous I/S/L-VOCs ageing scheme (upper left panel), the SOA from the selected VOC (upper right panel), the SOA from gaseous I/S/L-VOCs emissions estimated from NM**O**G (lower left panel) and daily mean $\text{PM}_{2.5}$ concentrations from the *Multstep – withVOC* simulation (lower right panel) during the summer 2007 (from 30 June to 30 August 2007).

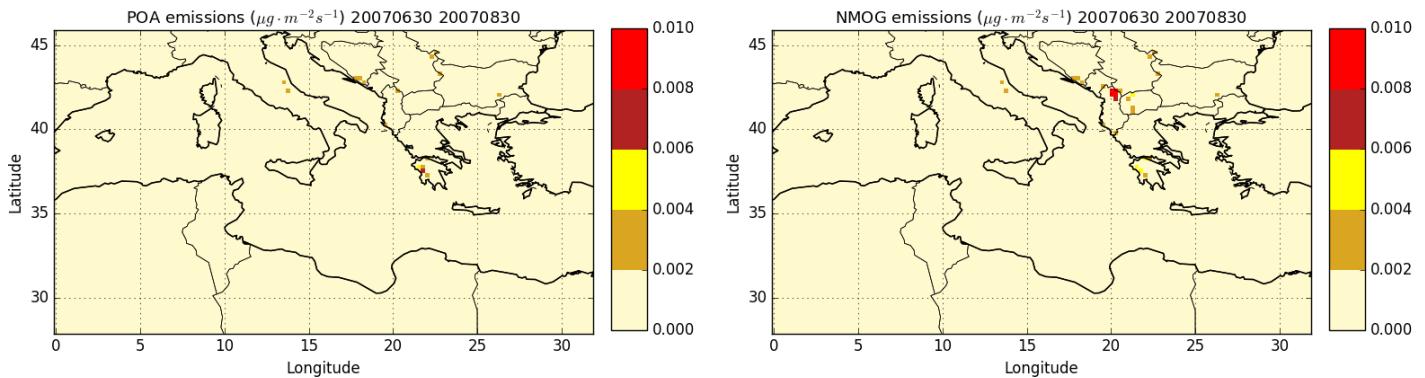


Figure 4.14: Daily mean POA (left panel) and NM**O**G (right panel) emissions from wildfires during the summer 2007.

4.7 Conclusion

This study quantified the relative contribution of OA_{tot} precursors (VOCs, I/S/L-VOCs) emitted by wildfires to OA formation and particle concentrations, during the summer 2007 over the Euro-Mediterranean region. A new chemical mechanism H²Oaro was developed to represent the

SOA formation from selected VOCs, namely toluene, xylene, benzene, phenol, cresol, catechol, furan, guaiacol, syringol, naphthalene, methylnaphthalene, the structurally assigned and unassigned compounds with at least 6 carbon atoms per molecule (USC>6), based on smog chamber experiment under low and high- NO_x . This mechanism was implemented in the chemistry transport model Polair3D of the air-quality platform Polyphemus. The gaseous I/S/L-VOCs emissions were estimated either from POA emissions using a factor of 1.5 or from NMOG using a factor of 0.36. Over the Euro-Mediterranean area, the OA concentrations emitted by wildfires originate mostly from I/S/L-VOCs. The OA concentrations from gaseous I/S/L-VOCs are about 10 times higher than the OA concentrations from VOCs. However, a large part of OA concentrations from VOCs is in the gas phase (~ 70%), and the contribution of the oxidation of VOCs to the OA concentrations is locally significant (can reach 30% in Balkans). This suggests that the influence of the VOC emissions on OA concentrations could be large, and as significant as the influence of gaseous I/S/L-VOC emissions, if the surrogates from these VOC oxidations partition more easily to the particle phase. This could be the case if further ageing mechanisms are considered for these VOCs or if the particles are very viscous (Kim et al., 2018).

4.8 Appendix

Appendix 4.A

Table 3.A1: The VOC that are SOA precursors and their emission factors (EF) and SOA yields. ^aYee et al. (2013). ^bNakao et al. (2011). ^cNg et al. (2007). ^dGómez et al. (2008). ^eChan et al. (2009). ^fChhabra et al. (2011). ^gHildebrandt et al. (2009). ¹Akagi et al. (2011). ¹Emission ratio (ER) of the VOC to phenol from Stockwell et al. (2015). ²Emission ratio of the VOC to benzene from Stockwell et al. (2015). EF from Akagi et al. (2011) are in black, ER from Stockwell et al. (2015) are in blue and EF in red are deduced from the assumption considering that temperate forest and savanna have the same EF as chapparal.

VOCs	EF*(g/kg)				Y_{SOA}	NO _x regime
	Savanna	Crop residue	Pasture	Temperate forest		
Phenol	0.52	0.52	1.68	0.33	0.45	0.44 ^a
Cresol	0.26¹	0.35¹	-	0.26¹	0.26¹	0.36 ^b
Benzene	0.20	0.15	0.70	-	-	0.33 ^c
Catechol	0.90¹	0.48¹	-	0.90¹	0.90¹	0.39 ^b
Furan	0.17	0.11	2.63	0.2	0.18	0.05 ^e
Syringol	0.27¹	0.23¹	-	0.27¹	0.27¹	0.26 ^{a,f}
Guaiacol	0.27¹	0.81¹	-	0.27¹	0.27¹	0.45 ^{a,f}
Naphthalene	0.16²	0.31²	-	0.16²	0.16²	0.52 ^{e,f}
Methylnaphthalene	0.06²	0.22²	-	0.06²	0.06²	0.52 ^{e,f}
Toluene	0.08	0.19	0.34	-	-	0.24 ^{c,g}
Xylene	0.01	-	-	0.11	-	0.20 ^{c,f}

Appendix 4.B

Table 3.A2: Properties of the compounds added to the model.

Species	Species names	Molecular formula	Mw ^a	ΔH _{vap} ^b	P _{sat} ^c	K _p ^d	H ^e
PHEN	phenol	C ₆ H ₆ O	94	60.88	99.99 10 ²	1.98 10 ⁻⁶	-
CAT	catechol	C ₆ H ₆ O ₂	110	76.91	6.5 10 ⁻⁴	2.57 10 ⁻⁴	-
ACIDMAL	maleylacetic acid	C ₆ H ₆ O ₅	158	81.66	4.59 10 ⁻⁸	2.56 3.75 10 ⁻¹²	8.68 10 ¹¹
BENZ	benzene	C ₆ H ₆	78	43.25	15.23	1.30 10 ⁻⁸	-
CRESp	cresol	C ₇ H ₈ O	108	64.53	3.98 10 ⁻⁶	-	-
MCAT	methylcatechol	C ₇ H ₈ O ₂	124	81.36	2.46 10 ⁻⁴	6.08 10 ⁻⁴	-
DHMB	dihydroxymethyl quinone	benzo-C ₇ H ₆ O ₄	154	81.73	3.52 10 ⁻⁶	3.4 10 ⁻²	3.62 10 ⁹
FUR	furan	C ₄ H ₄ O	68	27.45	5.925 10 ²	2.5 10 ⁻⁷	-
ButDial	butendial	C ₄ H ₄ O ₂	84	54.03	1.89	1.17 10 ⁻⁷	-
RADButenalCOO	radical	C ₄ H ₃ O ₃	99	-	-	-	-
ButenalCOOH	malealdehydic acid	C ₄ H ₄ O ₃	100	66.92	0.0122	1.53 10 ⁻⁵	-
RADButenCOOHCOO	radical	C ₄ H ₃ O ₄	115	-	-	-	-
Buten2COOH	maleic acid	C ₄ H ₄ O ₄	116	79.83	7.803 10 ⁻⁵	0.00238	1.03 10 ⁹
SYR	syringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	77.41	5.49 10 ⁻⁴	0.0002195	-
GUAI	guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	124	68.89	7.41 10 ⁻³	2.02 10 ⁻³	-
RADSYR	radical	C ₈ H ₉ O ₃ *	171	-	-	-	-
RADGUAI	radical	C ₇ H ₇ O ₂ *	141	-	-	-	-
PSYR	syringol SOA	C ₈ H ₁₀ O ₅	186	96.25	7.53 10 ⁻⁶	1.294 10 ⁻²	1.45 10 ⁺⁹
GHDPerrox	guaiacol SOA (hydroperox-C ₇ H ₁₀ O ₅ ide)		174	99.52	5.41 10 ⁻⁷	0.1972	9.89 10 ⁺⁹
NAPH	naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	61.38	0.0398	3.64 10 ⁻⁶	-
NAPHP	radical	C ₁₀ H ₇ *	127	-	-	-	-
MNAPH	methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	142	65.26	0.0150	8.73 10 ⁻⁶	-
MNAPHP	radical	C ₁₁ H ₉ *	141	-	-	-	-
BBPAHIN	dihydroxyterephthalic acid	C ₈ H ₆ O ₆	198	131.62	1 10 ⁻¹²	93817.62.59	1.65 10 ⁺¹⁹
BBPAHhN	phthalic acid	C ₈ H ₆ O ₄	166	97.95	10 ⁻⁶	97.95	1.49 10 ⁺⁹
USC>6 _{phen}	-	-	94	60.88	99.99 10 ²	1.98 10 ⁻⁶	-
USC>6CAT	catechol	C ₆ H ₆ O ₂	110	76.91	6.5 10 ⁻⁴	2.57 10 ⁻⁴	-
USC>6ACIDMAL	maleylacetic acid	C ₆ H ₆ O ₅	158	81.66	4.59 10 ⁻⁸	2.56 3.75 10 ⁻¹²	8.68 10 ¹¹
USC>6 _{naph}	-	C ₁₀ H ₈	128	61.38	0.0398	3.64 10 ⁻⁶	-
USC>6NAPHP	radical	C ₁₀ H ₇ *	127	-	-	-	-
USC>6BBPAHIN	dihydroxyterephthalic acid	C ₈ H ₆ O ₆	198	131.62	10 ⁻¹²	93817.62.59	1.65 10 ⁺¹⁹
USC>6BBPAHhN	phthalic acid	C ₈ H ₆ O ₄	166	97.95	10 ⁻⁶	50	1.49 10 ⁺⁹

^aMolar weight (g.mol⁻¹)

^bEnthalpy pf vaporization (kJ.mol⁻¹)

^cSaturation vapor pressure (torr)

^dPartitioning constant ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
^eHenry's law constant ($\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$)

Table 3.A3: Chemical structure of SOA compounds considered in this study.

SOA species	chemical structure
ACIDMAL	
DHMB	
Buten2COOH	
PSYR	
GHDPerox	
BBPAHIN	
BBPAHhN	

Table 3.A4: Reactions leading to SOA formation added to CB05.

Reactions	Kinetic (molecule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹)	Rate	Parameter
PHEN + OH → 0.75 CAT + OH	4.7 10 ⁻¹³	exp(1220/T)	
CAT + OH → 0.28 ACIDMAL + OH	9.9 10 ⁻¹⁰		
BENZ + OH → 0.53 PHEN + OH	2.3 10 ⁻¹²	exp(-190/T)	
CRESp + OH → 0.73 MCAT + OH	4.65 10 ⁻¹⁰		
MCAT + OH → 0.39 DHMB + OH	2 10 ⁻¹⁰		
FUR + OH → 0.87 ButDial + OH	4.19 10 ⁻¹¹		
ButDial + OH → 0.83 RADButenalCOO + OH	5.20 10 ⁻¹¹		
RADButenalCOO + HO2 → 0.15 ButenalCOOH + HO2	5.20 10 ⁻¹³	exp(980/T)	
RADButenalCOO + NO → NO	7.5 10 ⁻¹²	exp(290/T)	
RADButenalCOO + XO2 → 0.3 ButenalCOOH + XO2	1.0 10 ⁻¹¹		
ButenalCOOH + OH → 0.3 RADButenCOOHCOO + OH	2.12 10 ⁻¹¹		
RADButenCOOHCOO + HO2 → 0.15 Buten2COOH + HO2	5.20 10 ⁻¹³	exp(980/T)	
RADButenCOOHCOO + NO → NO	7.50 10 ⁻¹²	exp(980/T)	
RADButenCOOHCOO + XO2 → 0.3 Buten2COOH + XO2	1.0 10 ⁻¹¹		
SYR + OH → RADSYR + OH	9.63 10 ⁻¹¹		
RADSYR + HO2 → 0.57 PSYR + HO2	2.91 10 ⁻¹³	exp(1300/T)	
RADSYR + NO → 0.36 PSYR + NO	2.70 10 ⁻¹³	exp(360/T)	
RADSYR + NO3 → 0.36 PSYR + NO3	2.30 10 ⁻¹²		
GUAI + OH → RADGUAI + OH	7.53 10 ⁻¹¹		
RADGUAI + HO2 → 0.37 GHD Perox + HO2	2.91 10 ⁻¹³	exp(1300/T)	
RADGUAI + NO → 0.32 GHD Perox + NO	2.70 10 ⁻¹³	exp(360/T)	
RADGUAI + NO3 → 0.32 GHD Perox + NO3	2.30 10 ⁻¹²		
NAPH + OH → NAPH + OH	2.44 10 ⁻¹¹		
NAPH + HO2 → 0.44 BBPAHIN + HO2	3.75 10 ⁻¹³	exp(980/T)	
NAPH + MEO2 → 0.44 BBPAHIN + MEO2	3.56 10 ⁻¹⁴	exp(708/T)	
NAPH + C2O3 → 0.44 BBPAHIN + C2O3	7.40 10 ⁻¹³	exp(765/T)	
NAPH + NO → 0.26 BBPAHhN + NO	2.70 10 ⁻¹¹	exp(360/T)	
NAPH + NO3 → 0.26 BBPAHhN + NO3	1.2 10 ⁻¹²		
MNAPH + OH → 0.26 MNAPH + OH	2.44 10 ⁻¹¹		
MNAPH + HO2 → 0.46 BBPAHIN + HO2	2.44 10 ⁻¹¹		
MNAPH + MEO2 → 0.46 BBPAHIN + MEO2	3.56 10 ⁻¹⁴	exp(708/T)	
MNAPH + C2O3 → 0.46 BBPAHIN + C2O3	7.40 10 ⁻¹³	exp(765/T)	
MNAPH + NO → 0.37 BBPAHhN + NO	2.70 10 ⁻¹¹	exp(360/T)	
MNAPH + NO3 → 0.37 BBPAHhN + NO3	1.2 10 ⁻¹²		
USC>6 _{phen} + OH → 0.75 USC>6CAT + OH	4.7 10 ⁻¹³	exp(1220/T)	
USC>6CAT + OH → 0.28 USC>6ACIDMAL + OH	9.9 10 ⁻¹⁰		
USC>6 _{NAPH} + OH → USC>6NAPH + OH	2.44 10 ⁻¹¹		
USC>6NAPH + HO2 → 0.44 USC>6BBPAHIN + HO2	3.75 10 ⁻¹³	exp(980/T)	
USC>6NAPH + MEO2 → 0.44 USC>6BBPAHIN + MEO2	3.56 10 ⁻¹⁴	exp(708/T)	
USC>6NAPH + C2O3 → 0.44 USC>6BBPAHIN + C2O3	7.40 10 ⁻¹³	exp(765/T)	
USC>6NAPH + NO → 0.26 USC>6BBPAHhN + NO	2.70 10 ⁻¹¹	exp(360/T)	
USC>6NAPH + NO3 → 0.26 USC>6BBPAHhN + NO3	1.2 10 ⁻¹²		

Appendix 4.C

Ageing mechanism of I/S/L-VOCS using Couvidat approach (Couvidat et al., 2012)



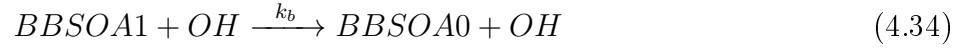
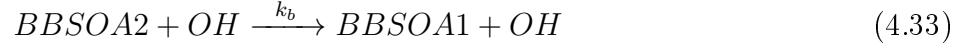
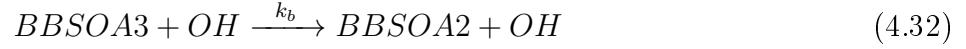
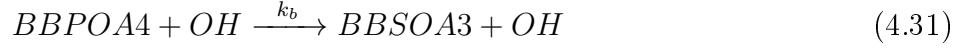
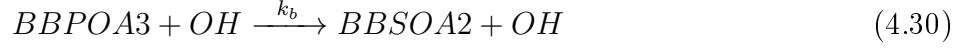
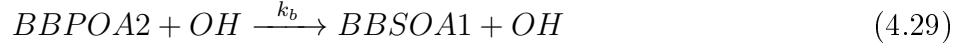
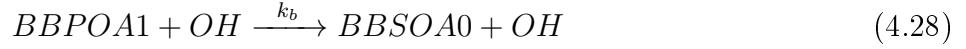
With $k_a = 2.10^{-11} \text{ molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$

Table 3.A5: Properties of primary and secondary I/S/L-VOCs.

Surrogates	Emission fraction	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	log C *	Enthalpy of vaporization (kJ.mol ⁻¹)
BBPOAlP	0.25	280	-0.04	106
BBPOAmP	0.32	280	1.94	91
BBPOAhP	0.43	280	3.51	79
BBSOAlP	-	392	-2.04	106
BBSOAmP	-	392	-0.06	91
BBSOAhP	-	392	1.51	79

Appendix 4.D

Ageing mechanism of I/S/L-VOCs using Ciarelli approach (Ciarelli et al., 2017).



With $k_b = 4.10^{-11} \text{ molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$

Table 3.A6: Properties of the VBS species (primary and secondary I/S/L-VOCs).

Surrogates	Emission fraction	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	log C *	Enthalpy of vaporization (kJ.mol ⁻¹)
BBPOA0	0.2	216	-1	77.5
BBPOA1	0.1	216	0	70
BBPOA2	0.1	216	1	62.5
BBPOA3	0.2	216	2	55
BBPOA4	0.4	215	3	35
BBSOA0	-	194	-1	35
BBSOA1	-	189	0	35
BBSOA2	-	184	1	35
BBSOA3	-	179	2	35

Appendix 4.E

Table 3.A7: Summary of the parameters used to compute the dry-deposition velocities of the gaseous I/S/L-VOCs.

Species	Molecular weight ^a	$C * ^b$	H_{eff}^c	Reactivity fo	Diffusivity ^d	α^e	β^f
BBPOAlP	280	091	4.10^{+5}	0.1	0.0634	0	0.05
BBPOAmP	280	87.09	$1.6 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.0634	0	0.05
BBPOAhP	280	3235	10^{+5}	0.1	0.0634	0	0.05
BBSOAlP	392	0.009	$1.3 \cdot 10^{+7}$	0.1	0.0388	0	0.5
BBSOAmP	392	0.87	$4. \cdot 10^{+5}$	0.1	0.0388	0	0.5
BBSOAhP	392	32.35	$1.45 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.0388	0	0.5
BBPOA0	216	0.1	$3.2 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.072	0	0.05
BBPOA1	216	1	$4 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.072	0	0.05
BBPOA2	216	10	$1.3 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.072	0	0.05
BBPOA3	216	100	$1.6 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.072	0	0.05
BBPOA4	215	1000	10^{+5}	0.1	0.072	0	0.05
BBSOA0	194	0.1	$3.2 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.0762	0	0.05
BBSOA1	189	1	$4.0 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.0771	0	0.05
BBSOA2	184	10	$1.3 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.0783	0	0.05
BBSOA3	179	100	$1.6 \cdot 10^{+5}$	0.1	0.0793	0	0.05

^a Molar weight ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^b Saturation concentration ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

^c Effective Henry constant ($\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$)

^d Diffusivity ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

^e Parameter for cuticle and soil resistance scaling to SO_2

^f Parameter for cuticle and soil resistance scaling to O_3

author contribution MM, KS, GL and FC developed the chemical mechanisms. ST and MM prepared VOC emissions from fires. MM performed the simulations, with help from MC and KS for the post-processing. MM, KS, GL prepared the manuscript with contributions from all co-authors.

acknowledgements CEREA is a member of the Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL). A PhD grant from École des Ponts ParisTech funded partially this research.

Impact of the mixing state on the aerosol optical properties

Sommaire

5.1	Introduction	113
5.2	Computation of the aerosol optical properties for different mixing states and core-shell scenarios	115
5.2.1	Model description	115
5.2.2	Aerosol optical properties	115
5.2.3	Mixing hypothesis	116
5.2.4	Sensitivity tests	118
5.3	Statistical evaluation of the model performance	119
5.3.1	Observations and comparison method	119
5.3.2	Model evaluation	120
5.4	Impact of the mixing state and core-shell treatment on AOD and SSA	120
5.4.1	Regional impact	120
5.4.2	Local impact	123
5.5	Conclusion	123

Résumé

Les aérosols atmosphériques influencent fortement le bilan radiatif en raison des interactions directes, semi-directes et indirectes avec le rayonnement solaire. Estimer le forçage climatique reste incertain en partie à cause des propriétés optiques des aérosols qui dépendent de la composition de ceux-ci ainsi que de leur état de mélange.

Une analyse de sensibilité a été réalisée pour estimer l'impact de l'état de mélange des aérosols issus des feux de biomasse sur les propriétés optiques (notamment l'épaisseur optique (AOD) et l'albédo de simple diffusion (SSA)) dans la région euro-méditerranéenne pendant l'épisode sévère de feux aux Balkans entre le 20 et le 31 juillet 2007. Les concentrations d'aérosols ont été calculées en utilisant le modèle de chimie transport Polyphemus/Polair3D. Différentes hypothèses sur l'état de mélange des particules (mélange interne ou externe) et la représentation du carbone suie (BC) (homogène dans les particules ou en noyau) ont été étudiées.

L'évaluation générale de l'AOD simulé par rapport aux observations de surface AERONET montre de bonnes performances (coefficients de corrélation élevés et erreurs basses). Cependant,

les épaisseurs optiques sont légèrement sous-estimées lorsque les composés des particules ne sont pas mélangés dans les particules (mélange externe), tandis qu'elles sont légèrement surestimées lorsque les composés sont mélangés (mélange interne).

L'état de mélange des poussières minérales avec les autres composés ainsi que la représentation de BC dans les particules (noyau ou homogène) influence fortement les propriétés optiques. En effet, vu le fort pouvoir d'absorption du BC, les valeurs simulées d'AOD sont plus faibles quand BC est considéré comme noyau que lorsqu'il est homogènement mélangé avec les autres composés. De même, les valeurs d'AOD sont plus faibles quand BC et les poussières minérales sont supposés être dans des particules séparées (mélange externe). L'impact de l'état de mélange sur l'AOD est plus élevé que l'impact de la représentation du BC dans les particules, atteignant 8-12% dans les régions de feux et 16% dans le panache de feux. Mélanger d'une manière homogène le BC avec les autres composés présente un impact plus faible sur l'AOD (-4% au-dessus de la région de feux et -8% dans le panache de feux). L'analyse de l'impact sur le SSA de l'état de mélange des particules et de la représentation de BC montre des résultats similaires à l'AOD. En effet, l'impact de l'état de mélange sur le SSA peut aller jusqu'à -8,5% dans les régions de feux et il est plus élevé que l'impact de la représentation du BC (moins de 2% d'impact). Ces résultats soulignent l'effet important du choix de l'état de mélange pour le calcul d'AOD. Les différences observées entre le scénario où les particules sont mélangées en externe et le scénario où les particules sont mélangées en interne sont principalement dues au mélange des poussières minérales. En effet l'état de mélange des autres composés a un impact limité sur les propriétés optiques. Cet impact peut être sous-estimé dans cette étude, car l'eau absorbée par les organiques n'est pas modélisée.

Ce travail a permis de mieux comprendre l'influence de l'état de mélange des aérosols émis des feux de biomasse sur leurs propriétés optiques. Différentes hypothèses ont été analysées : particules en mélange externe, partiellement mélangées et en mélange interne. Une représentation plus détaillée de l'état de mélange dans le modèle de chimie transport est nécessaire pour une évaluation plus réaliste de l'impact de l'état de mélange sur les propriétés optiques.

5.1 Introduction

Atmospheric aerosols strongly affect the atmospheric radiative budget due to the direct, semi-direct and indirect interactions with solar radiation. The direct effect is due to the radiative properties of particles (Chylek and Coakley, 1974). These particles can either absorb or scatter solar radiations (Haywood and Boucher, 2000; Jacobson, 2002). The indirect effect comes from the change of cloud average due to the presence of particles that may serve as cloud condensation nuclei (CCN) (Twomey, 1977; Koehler et al., 2009). Absorbing aerosols have also the potential to modify the cloud properties without acting as CCN, this is called the semi-direct aerosol effect (Hansen et al., 1997), for example by increasing the atmospheric temperature which reduces the relative humidity and inhibits the formation of clouds. The aerosol optical depth (AOD), the single scattering albedo (SSA), the asymmetry parameter and the scattering phase function are the most important and commonly used parameters to describe the aerosol interactions with solar radiations. Several studies showed the important effects of aerosols on irradiance (Sartelet et al., 2018a) and on climate (Jacobson, 2002; Bond et al., 2013; Pascal et al., 2013). Estimating climate forcing remains uncertain, because of the large uncertainties on simulating aerosol optical properties, which depend on the aerosol composition and mixing state (Lesins et al., 2002).

Particles are made of different compounds that are emitted by different sources or formed in the atmosphere. The dominant chemical compounds, which are dust, insoluble and water soluble organics, inorganics and black carbon, may be all mixed in particles, or the degree of mixing between the compounds may differ depending on particles. For example, some particles may be composed only of dust. Water soluble organics and inorganics may be mixed in other particles. The mixing state of particles may affect aerosol optical properties and thus, the particle interaction with radiation. For computational efficiency reasons, the aerosol mixing state is usually not represented in 3D models, neither in lagrangian nor eulerian models (such as climate or chemistry transport models), but simplifying assumptions are made. Two different approaches are commonly used (Jacobson et al., 2000). One approach is the external-mixing approach: the different chemical compounds are assumed to be in separate particles. Therefore, there is no physical nor chemical interaction between the different particle compounds. The other approach is the internal-mixing approach: the different chemical compounds are assumed to be mixed in particles, leading to the formation of particles that all have the same chemical composition for a given particle size. In the real atmosphere, the mixing state is expected to be between these two extreme approaches (Lesins et al., 2002): particles are neither externally nor internally mixed as represented in the majority of models, but they have different mixing states (Deboudt et al., 2010; Healy et al., 2012; Zhu et al., 2016a; Freney et al., 2018). For African dust, Deboudt et al. (2010) show that particles are mostly externally mixed.

If particles are emitted as an external mixture, several processes in the atmosphere (such as coagulation, evaporation/condensation, scavenging, aqueous or intra-particle reactions) convert the external mixture to an internal one (Lesins et al., 2002). In 3D eulerian chemistry-transport models, the internal-mixing approach is often used (e.g. CHIMERE (Menut et al., 2013), CMAQ (Carlton et al., 2010a), Polyphemus (Sartelet et al., 2012), EURAD (Li et al., 2015), MOCAGE (Guth et al., 2015)). In the external-mixing approach, for simplicity, some models, such as lagrangian models, neglect coagulation and consider only condensation/evaporation, which may be the most crucial process to model aerosol mass. In the first lagrangian and eulerian models of Kleeman et al. (1997) and Kleeman and Cass (2001), particles are assumed to be externally-mixed, and a specific aerosol distribution is associated to each emission source. To represent the particle mixing-state independently of sources, Jacobson et al. (1994) and Lu and Bowman (2010) separated the mixed particles from particles of pure chemical compounds. More recent models allow the mass fraction of any chemical compound to be discretized into sections, similarly to the size distribution

(Jacobson, 2002; Oshima et al., 2009; Dergaoui et al., 2013; Zhu et al., 2015). Using the Size-Composition Resolved Aerosol Model (SCRAM) that simulates the particle mixing state and solves the aerosol dynamic evolution considering the processes of coagulation, condensation/evaporation and nucleation (Zhu et al., 2015), Zhu et al. (2016a) show that the difference in terms of AODs caused by the mixing-state assumption can be as high as 7.25% for the weekly averaged AOD and 72.5% for the hourly averaged AOD over the Greater Paris area during summer. For biomass burning, Lack et al. (2012) found that internal mixing of BC, organic matter and ammonium nitrate enhances absorption by up to 70%. Matsui et al. (2018) show that particle size and mixing state influence significantly the direct radiative effect.

Further to the mixing state, the aerosol optical properties are influenced by the representation of compounds inside the particles. Secondary compounds, which are formed in the atmosphere, may condense onto primary compounds, which are directly emitted. When aerosols are assumed to be internally-mixed, they can have two different representations: the "pure homogeneous" representation and the "core-shell" one. These representations are mainly used for black carbon (BC), because it is an inert compound. It is directly emitted but not formed in the atmosphere. Although BC contributes to less than 5% to the aerosol mass loading, BC has an important impact on the optical properties of the aerosol mixture (Lesins et al., 2002). BC is usually treated either as a core component (it is assumed to be located at the core of particles) or as homogeneous (well mixed in particles). Matsui et al. (2018) found large uncertainties in BC radiative effects linked to the coating of BC by other compounds. Several studies (Jacobson, 2001; Chandra et al., 2004; Satheesh et al., 2006; Dey et al., 2008; Klingmuller et al., 2014; Gurci et al., 2015) showed that the treatment of particles as core-shell is more realistic, and that the core-shell assumption leads to significant differences in aerosol optical properties compared to the homogeneous one. For example, according to Jacobson (2001), when particles are treated using the core-shell approach, the modeled optical properties agree better with observations than using the homogeneous approach at Riverside and Claremont (U.S.A). Satheesh et al. (2006) reported also that representing aerosols with the core-shell approach improves the simulated surface irradiance over Asia compared to observations.

The Euro-Mediterranean region is the perfect area to study the impact of aerosol mixing state on optical properties, because it is strongly affected by aerosols from a variety of sources: dust, sea salt, anthropogenic and biogenic sources (Monks et al., 2009; Nabat et al., 2015; Réa et al., 2015; Chrit et al., 2017) . Wildfires are considered as an important source of aerosols in the Euro-Mediterranean region (Turquety et al., 2014). Although they are sporadic, they contribute significantly to the atmospheric aerosol loading (Barnaba et al., 2011; Réa et al., 2015), especially during summer usually characterized by severe meteorological conditions that enhance the fire occurrence and spread.

This chapter aims at estimating and comparing the impacts of the aerosol mixing state and the aerosol core treatment on aerosol optical properties (AODs and SSA) during the an intense wildfire episode of summer 2007 over the Euro-Mediterranean region (mainly in Balkans and Greece). The approach presented here, consists in computing aerosol column-averaged AODs and SSAs at 550 nm, from the reference Polyphemus simulation of Majdi et al. (2018), under different particle mixing-state scenarios and different particle core treatments. The work is structured as follows. Section 2 details the method used to compute AOD and SSA, as well as the sensitivity tests performed. Sections 3 presents the statistical evaluation of the model performance for the different scenarios. Discussion of the impact of different mixing state and core treatment scenarios on AOD and SSA is presented in section 4. Section 5 presents the conclusions and the perspectives of this study.

5.2 Computation of the aerosol optical properties for different mixing states and core-shell scenarios

5.2.1 Model description

In this study, the chemistry-transport model (CTM) Polair3D/Polyphemus (Mallet et al., 2007; Sartelet et al., 2012) is used to simulate gas and aerosol concentrations during the summer 2007 over the Euro-Mediterranean region. Description of the simulation setup and domain are detailed in Majdi et al. (2018). The gas-phase chemical mechanism is the Carbon Bond 05 model (CB05) (Yarwood et al., 2005), modified to model gaseous SOA formation, as detailed in Kim et al. (2011a) and Couvidat et al. (2012). The aerosol dynamics (coagulation, condensation/evaporation) is modeled using the SIZe REsolved Aerosol Model (SIREAM) (Debry et al., 2007). The size distribution is discretized with 5 sections between $0.01 \mu\text{m}$ and $10 \mu\text{m}$, and the internal-mixing assumption is made. The particle compounds are dust, black carbon, inorganics (ammonium, sulfate, nitrate, sodium, chloride) and organics from biogenic precursors (isoprene, monoterpenes, sesquiterpenes) and anthropogenic or wildfire precursors (toluene, xylene, intermediate and semi volatile organic compounds). The partitioning between gas and particles is done assuming bulk equilibrium, using ISOROPIA (Nenes et al., 1998) for inorganics and SOAP (Couvidat and Sartelet, 2015) for organics. For organics, the oxidation of biogenic and anthropogenic precursors leads to the formation of surrogate compounds, which partition between the gas and the particle phases depending on their affinity to water. They are either hydrophobic (partition onto the organic phase made of hydrophobic compounds) or hydrophylic (partition onto the aqueous phase made of inorganics and hydrophylic organic compounds).

5.2.2 Aerosol optical properties

The AOD and SSA at a given wavelength (λ), are calculated as the integral of the extinction and backscattering coefficients respectively, through the atmospheric column (equations 5.1 and 5.2):

$$\text{AOD}(\lambda) = \int_{z_g}^{N_z} \beta_{ext}(\lambda, z) dz \quad (5.1)$$

$$\text{SSA}(\lambda) = \int_{z_g}^{N_z} \beta_{sca}(\lambda, z) dz \quad (5.2)$$

where N_z is the altitude at the top of the atmosphere and z_g is the altitude at the ground level.

The algorithm used here to compute AOD and SSA is detailed in Tombette et al. (2008) and Zhu et al. (2016a). The extinction and backscattering coefficients (β_{ext} and β_{sca}) are a function of the particle size, wavelength and Aerosol Complex Refractive Index (m) (ACRI which is computed from the Complex Refractive Index (CRI) of each chemical species). The CRI describes the different abilities of each chemical species to scatter or absorb radiation (Hess et al., 1998). They are taken from the OPAC software package (Optical Properties of Aerosols and Clouds, Hess et al. (1998)). The computation of ACRI for each particle depends on the assumption made on the mixing state of the chemical compounds. Once the ACRI value (m) for each particle composed from several chemical components is computed, the extinction and back scattering coefficients are computed using the Mie code (Mie, 1908) of Mishchenko et al. (1999). The computation of ACRI for each particle depends on the assumption made on the mixing state of the chemical compounds. Assuming that particles are spherical, and that the particles are discretized in N_{bin} size sections

with N_c different possible particle compositions, then for each vertical level z , the extinction and the scattering coefficients are computed following equations 5.3 and 5.4 respectively:

$$\beta_{ext}(\lambda, z) = \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_{bin}} \frac{\pi}{4} d_{wet(i,z,c)}^2 Q_{ext(i,z,c)} N_{i,z,c} \quad (5.3)$$

$$\beta_{sca}(\lambda, z) = \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_{bin}} \frac{\pi}{4} d_{wet(i,z,c)}^2 Q_{sca(i,z,c)} N_{i,z,c} \quad (5.4)$$

where $N_{i,z,c}$ and $d_{wet(i,z,c)}$ are respectively, the number and wet diameter of particles in size section i and composition c .

In the case of the internal-mixing approach, the AOD and SSA are calculated in the same way as for the external-mixing approach by assuming that the number of composition N_c is equal to 1, as all compounds in each size section are mixed.

5.2.3 Mixing hypothesis

In this study, aerosol species are grouped into six groups. Within each group, compounds are assumed to be internally mixed. The groups are defined to differentiate particle sources (e.g. dust emissions, BC from combustion,...), as well as to take into account the affinity of chemical compounds. Inorganics (nitrate, ammonium, sulfate) are grouped together, because of their anthropogenic origins, while sodium and chloride form a different group because of their sea-salt origin. Hydrophylic and hydrophobic organics are separated into two groups, because hydrophilic/hydrophobic compounds may condense more easily on hydrophilic/hydrophobic organic particles than on hydrophobic/hydrophilic ones respectively. In summary, the following groups are considered: anthropogenic hydrophilic inorganics (InorgAnt), sea-salt hydrophylic inorganics (InorgSS), organic hydrophilic (Hydrophilic Org), organic hydrophobic (Hydrophobic Org), black carbon (BC) and dust (DUST). Only water absorbed by inorganics is considered in this study. It is therefore affected to the inorganic group. Water absorbed by organics is not considered, thus minimizing the impact of the mixing state.

Mixing-state assumption

When computing the aerosol optical properties, different mixing-state scenarios are considered as shown in Figure 5.1:

- Scenario 1: Internal mixture. All the chemical groups are mixed in the particles.
- Scenario 2: External mixture (Figure 1-a). The different chemical groups are in different particles and they do not mix.
- Scenario 3: All the chemical groups are internally mixed, except for dust. Dust, which originates mostly from mineral emissions, may not be mixed with anthropogenic and fire emissions (Deboudt et al., 2010).
- Scenario 4: All the hydrophylic groups (organics and inorganics) are internally mixed in particles. Dust and BC are not mixed. Because wildfires emit large quantities of BC and hydrophobic organics Majdi et al. (2018), BC and hydrophobic organics are internally mixed.

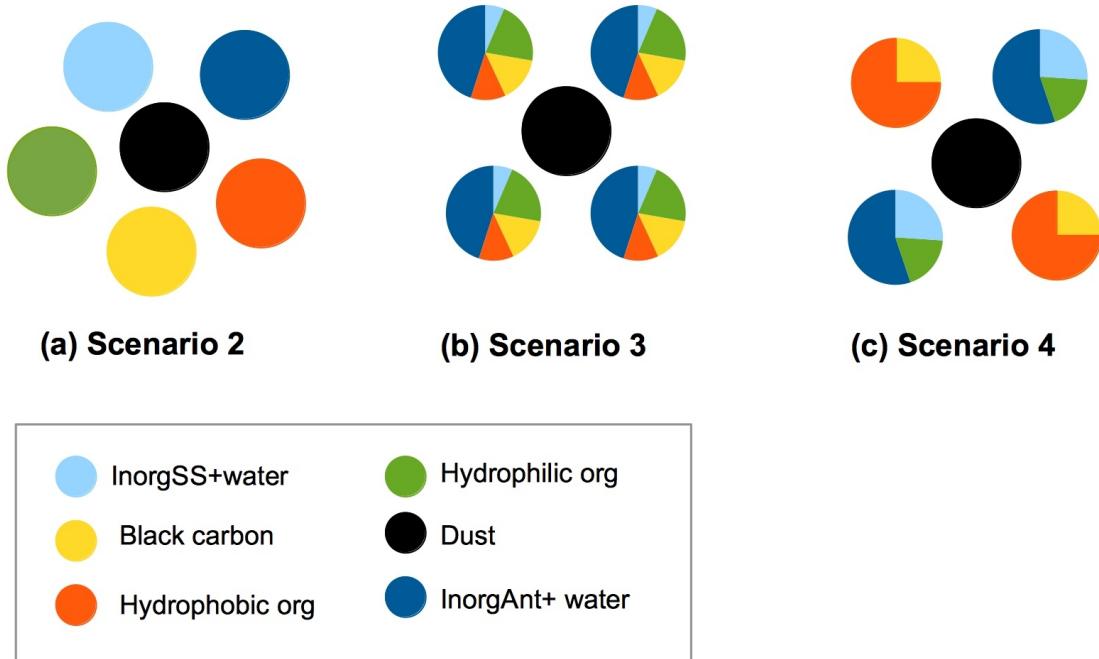


Figure 5.1: The different mixing-state scenarios considered in this study

Table 5.1 summarizes the different mixing-state scenarios considered in this study to compute aerosol optical properties.

Table 5.1: Representation of the mixing-state scenarios. Mix 1 and mix 2 represent two particle mixtures made of distinct compounds.

Scenario	Chemical group					
	Hydrophilic org	Hydrophobic org	InorgAnt	InorgSS	DUST	BC
Scenario 1	mix 1	mix 1	mix 1	mix 1	mix 1	mix 1
Scenario 2	unmix	unmix	unmix	unmix	unmix	unmix
Scenario 3	mix 1	mix 1	mix 1	mix 1	unmix	mix 1
Scenario 4	mix 1	mix 2	mix 1	mix 1	unmix	mix 2

Core-shell treatment

- **Homogeneous hypothesis**

In the internal-mixing approach, the different aerosol compounds are “well-mixed” in each size bin. According to Tombette et al. (2008), the ACRI is calculated from the refractive indexes of pure species using the volume averaged procedure (Lesins et al., 2002).

- **Core hypothesis**

A non-volatile compound, such as BC, may constitute a non-mixed core at the center of each BC containing particle. In that case, all the other components (hydrophilic organic compounds, inorganic compounds, dust and hydrophobic inorganic compounds) are well-mixed in the shell. Previous studies have stressed the influence of the core-shell representation on aerosol optical properties (Jacobson et al., 2000; Lesins et al., 2002; Bond et al., 2013). This sensitivity is explained by the fact that coating on an absorbing core enhances light absorption (Khalizov et al., 2009). The effect is more significant when the core is more absorbing (Lesins et al., 2002), as in the case of BC. According to Hess et al. (1998), BC has the largest imaginary part in the CRI, implying that BC is the highest absorbing component in the visible. If BC is assumed to be a non-mixed core at the center of particles, the ACRI (which is the square root of the dielectric constant) is computed using the Maxwell-Garnett approximation (Maxwell Garnett, 1904), as detailed in Tombette et al. (2008).

5.2.4 Sensitivity tests

The calculation of AOD and SSA at 550 nm is conducted under the different mixing-state and core-shell treatment scenarios. Table 5.2 summarizes the assumptions used in the different sensitivity tests. Scenarios 1 to 4 correspond to the mixing states described in Table 5.3.

The scenario 1 assumes that all the groups are internally mixed and BC is homogeneously mixed in the particles. The scenario 2 is conducted to assess the maximum impact of the mixing-state hypothesis: in opposition to the scenario 1, all the chemical groups are assumed to be externally mixed. To assess the impact of a more realistic mixing-state hypothesis, some chemical groups are mixed in the scenarios 3 and 4, but dust is kept externally mixed. In the scenario 3, all the chemical groups (Inorg, Hydrophilic Org, Hydrophobic Org, BC), except dust are mixed. In the scenario 4, dust is kept externally mixed, but hydrophilic groups are mixed (inorganics and hydrophilic organics), while BC is mixed with hydrophobic organics. The sensitivity to the core-shell treatment is conducted in the scenario 5. The scenario 5 is similar to the scenario 1, but BC is treated as a core instead of being homogeneously mixed with other particles. The scenario 5 corresponds to the setup used previously in the study of Majdi et al. (2018).

Table 5.2: Summary of the assumptions used to simulate aerosol optical properties in the different sensitivity tests.

Sensitivity test	Mixing state	Number of composition	Core-shell treatment	Core composition
Scenario 1	Internal mixing	1 (all groups are mixed)	No	–
Scenario 2	External mixing	6 (all groups are unmixed)	No	–
Scenario 3	Partial mixing	2 (all groups are mixed except dust)	No	–
Scenario 4	Partial mixing	3 (dust, hydrophilic compounds, hydrophobic compounds and BC)	No	–
Scenario 5	Internal mixing	1 (all groups are mixed)	Yes	BC

5.3 Statistical evaluation of the model performance

5.3.1 Observations and comparison method

AOD level 2.0 data (at 550 nm) from the AERONET (AErosol RObotic NETwork) ground-based network of sun photometers (Holben et al., 1998) are used. The uncertainty on AOD is estimated to be less than 0.02 (Holben et al., 2001). In this study, seven AERONET stations are used to evaluate the model performance statistically, as in Majdi et al. (2018).

A set of statistical indicators are used for the comparison of model simulations to surface measurements: the root mean square error ($RMSE$), the correlation coefficient (R), the mean fractional bias (MFB) and the mean fractional error (MFE). These are defined as:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - o_i)^2} \quad (5.5)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})(o_i - \bar{o})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})^2}} \quad (5.6)$$

$$MFB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|c_i - o_i|}{(c_i + o_i)/2} \quad (5.7)$$

$$MFE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|c_i - o_i|}{(c_i + o_i)/2} \quad (5.8)$$

with o_i the observed concentration at time and location i , c_i the modeled concentration at time and location i , and n the number of data.

Boylan and Russel (2006) proposed for PM that a model performance criterion (level of accuracy acceptable for standard modeling applications) is met when $MFE \leq +75\%$ and MFB is within $\pm 60\%$, and a model performance goal (level of accuracy considered to be close to the best a model can be expected to achieve) is met when $MFE \leq 50\%$ and MFB is within $\pm 30\%$. In the following, the MFBs and MFEs are computed at each station and averaged.

5.3.2 Model evaluation

Table 5.3: Statistics of model-to-measurement comparisons for mean daily AOD at 550 nm during the fire event from 20 July to 31 July 2007.

Sensitivity test	Mean observed AOD	Mean simulated AOD	Correlation (%)	MFB (%)	MFE (%)
<i>Scenario 1</i>	0.28	0.28	70	8	29
<i>Scenario 2</i>	0.28	0.25	70.3	-7	30
<i>Scenario 3</i>	0.28	0.25	70.5	-6	29
<i>Scenario 4</i>	0.28	0.25	70.4	-6	29
<i>Scenario 5</i>	0.28	0.27	71.1	3	30

The statistical evaluation of the simulations during the fire event from 20 July to 31 July 2007, is presented in Table 5.3 for the AOD at 550 nm. Globally, the mean AOD is well reproduced by the model in all the scenarios. The model performance and goal are always met. The model-to-measurements correlations are high and range between 70 and 71% in all the scenarios. The MFEs are similar for all scenarios (29% to 30%), by the bias MFBs differ depending on the scenarios. The AOD is underestimated by up to 7% in the scenarios where the particles are partially or externally mixed (scenarios 2, 3 and 4), and it is overestimated by up to 8% in the scenarios where the particles are internally mixed (scenarios 1 and 5).

5.4 Impact of the mixing state and core-shell treatment on AOD and SSA

5.4.1 Regional impact

Figures 5.2 and 5.3 show the mean AOD and SSA respectively (left upper panel) from scenario 5, which is the reference simulation in Majdi et al. (2018), over the Euro-Mediterranean region between 20 and 31 July 2007, and the impact of the mixing state and core treatment of particles. The mean AOD is very large (between 0.5 and 0.6) in the region of wildfires and above 0.3 in the fire plumes. The SSA stays between 0.93 and 0.94 over the regions impacted by fires and in the fire plumes. It is higher and reaches 0.98 in the western part of the domain, where dust has a large influence.

The impact of the mixing state is shown in the right upper panel of Figures 5.2 and 5.3 for AOD and SSA respectively. It corresponds to the relative difference between scenario 2 (external mixing) and 1 (internal mixing). For AOD, the impact is between -8% and -12% in the fire regions (in Balkan) and it reaches \sim 16% in the fire plume. For SSA, the impact is lower. It is between 2% and 8% in the fire regions. The influence on SSA is in good agreement with results found in Zhu et al. (2016a), which show that, over the city of Paris, internal mixing leads to a decrease of SSA compared to external mixing by 2.15%.

Amongst the mixing-state scenarios, the scenario 2 is the most different from the scenario 1, as all the groups are internally mixed in the scenario 1 and externally mixed in the scenario 2. The impact of partial mixing between different groups is lower, especially for AOD. The comparison between the scenarios 3 and 2 (left middle panel of Figures 5.2 and 5.3) shows the impact

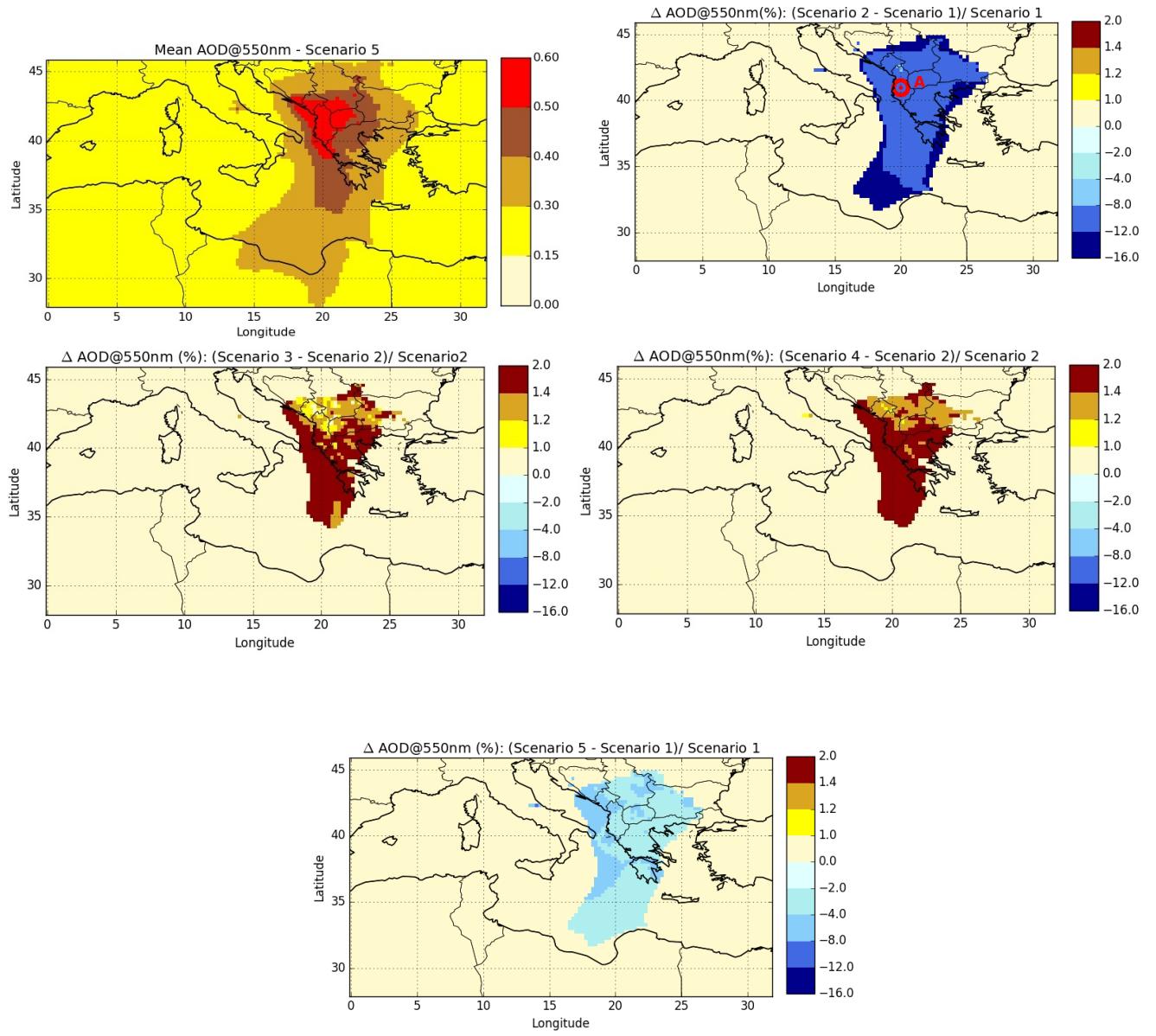


Figure 5.2: Mean AOD at 550 nm (left upper panel) from scenario 5 (Majdi et al., 2018) and sensitivity of AOD at 550 nm to the mixing-state scenario (right upper panel: relative difference between scenarios 2 and 1, left middle panel: relative difference between scenarios 3 and 2, and right middle panel: relative difference between scenarios 4 and 2), to the core-shell representation (lower panel: relative difference between scenario 5 and scenario 1) over the Euro-Mediterranean region between 20 and 31 July 2007. The red point A (in upper left panel) represents the location where the extinction coefficient (β_{ext}) is evaluated for each scenario.

of considering the mixing of groups other than dust. This mixing leads to a slight increase of AOD by +1.8% in the fire plume, up to +1.4% in the fire region, and to a decrease of SSA of up to -4%. The impact of assuming that BC and hydrophobic organic compounds are mixed and that inorganics are mixed hydrophilic organic compounds is similar to the impact of considering

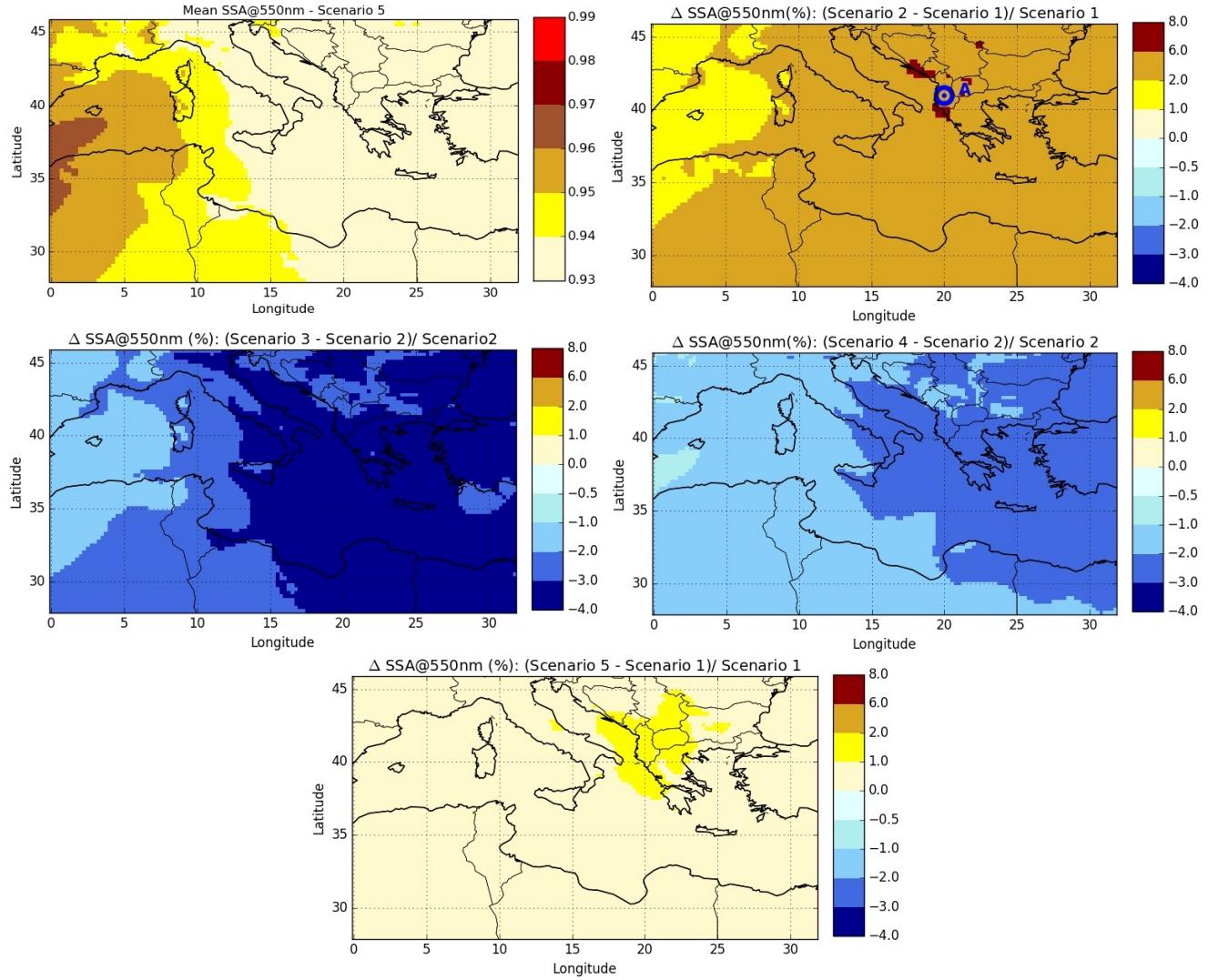


Figure 5.3: Mean SSA at 550 nm (left upper panel) from scenario 5 (Majdi et al., 2018) and sensitivity of SSA at 550 nm to the mixing-state scenario (right upper panel: relative difference between scenarios 2 and 1, left middle panel: relative difference between scenarios 3 and 2, and right middle panel: relative difference between scenarios 4 and 2), to the core-shell representation (lower panel: relative difference between scenario 5 and scenario 1) over the Euro-Mediterranean region between 20 and 31 July 2007. The blue point A (in upper left panel) represents the location where the backscattering coefficient (β_{sca}) is evaluated for each scenario.

the mixing of groups other than dust (right middle panel of Figures 5.2 and 5.3). It is between +1.4% and +1.8% for AOD and up to -3% for SSA. The partial mixing of groups other than dust has a low influence on both AOD and SSA. However, this influence may be under-estimated here, because water absorbed by organics is not modelled. Zhu et al. (2016a) showed clearly that AOD differences are strongly sensitive to differences in aerosol water concentrations. They found that the mixing state can lead to differences in water concentrations of about 80%, leading in turn to difference in AOD of about 72%.

The impact of the core treatment of BC is shown in the lower panels of Figures 5.2 and 5.3 for AOD and SSA respectively. This impact is lower than the impact of the mixing state. Considering BC as core instead of homogeneous leads an decrease of AOD between -2 and -4% in the fire region

and up to -8% in the fire plume. Similar results were found above Greater Paris by Zhu et al. (2016a), who show that using the core rather than the homogeneous treatment of BC leads to lower differences for AOD than the mixing-state hypothesis.

5.4.2 Local impact

To explain these differences in AOD and SSA values between the different scenarios, we study how the extinction coefficient (β_{ext}) varies between the scenarios, and how it is influenced by the particle composition. The variations of the backscattering coefficient (β_{sca}) is similar to those of the extinction coefficient and it is therefore not shown. Figures 5.4 shows that β_{ext} and β_{sca} respectively for each scenario at point A where fires occurred, at midday, on 25 July 2007 at the fire peak and on 31 July 2007 at the end of the fire episode. The extinction and scattering coefficients are shown at the vertical level between 1000 m and 1500 m where fire emissions are injected. The coefficients are integrated over the five diameter bins, but the contribution of the different particle types is shown (each particle type is made of one or several groups depending on the scenarios).

On both days (25 and 31 July 2007), β_{ext} of the scenarios using the internal-mixing approach, is higher than β_{ext} of the scenarios using the external-mixing approach. On 25 July 2007, as shown by the β_{ext} of the external-mixing scenario (scenario 2), dust is the group influencing the most the AOD and SSA, followed by hydrophobic organics, inorganics, BC and hydrophilic organics. On 31 July 2007, the influence of dust is lower, but the influence of the other groups are higher, especially for hydrophobic organics, BC and anthropogenic inorganics. This is due to the emission by fires of BC and precursors of hydrophobic organics and inorganics (ammonia).

As for AOD, the highest β_{ext} values are found in scenario 1 where particles are internally mixed and the treatment of BC is homogeneously. Because BC is the highest light-absorbing compound (highest imaginary part in the complexe refractive index needed in the Mie calculation), considering BC mixed with other particles, leads to higher absorption efficiency of particles and higher β_{ext} , as shown by the difference in β_{ext} between scenarios 2 and 1, and between scenarios 2 and 3. Similarly, considering BC homogeneously mixed in the particles leads to higher β_{ext} , as shown by the difference in β_{ext} between scenarios 5 and 1. The partial mixing of groups other than dust has a low influence on β_{ext} on both days. On 25 July, where fire emissions are high, the highest differences between the scenarios are observed for scenarios 1 and 5, and they are due to the core treatment of BC. On 31 July, the highest differences between the scenarios are observed for scenarios 1 and 2, and they are due to the mixing state of particles and dust in particular.

5.5 Conclusion

A sensitivity analysis was conducted to estimate the impact of the aerosol mixing state on aerosol optical properties (AOD and SSA) over the Euro-Mediterranean region during the severe fire event in Balkans (from 20 to 31 July 2007). Aerosol concentrations were computed using the air-quality model Polyphemus, and different assumptions (leading to different scenarios) on the mixing state of particles and treatment of BC were made when computing the optical properties. The computed AOD compared well to background AERONET surface observations, with high correlations and low errors. The bias differ depending on the scenarios: the AOD was underestimated by up to 7% in the scenarios where the particles were partially or externally mixed, and it was overestimated by up to 8% in the scenarios where the particles are internally mixed.

The mixing state of dust and the treatment of BC in particles strongly influence optical properties. Because BC is the highest absorbing compound, AODs are lower when BC is assumed to be at the core or particles than when it is homogeneously mixed. Similarly, AODs are lower when BC and dust are externally mixed, i.e. when they are in different particles than the other compounds, then when they are internally mixed. The impact of the mixing-state assumption (internal or external) on AOD is higher than the impact of the treatment of BC in particles (core or homogeneous). It reaches 8–12% over the fire region and 16% in the fire plume for the mixing-state assumption, and -4% over the fire regions and -8% in the fire plume for the BC treatment assumption. Similar results are found for SSA. The impact of the aerosol mixing-state on SSA (up to -8.5%) is higher than the impact of core-shell treatment (lower than 2%). This shows that the choice of the mixing-state approach is of major importance for AOD modeling. The influence of the mixing state is mostly due to dust in this work. The mixing state of compounds other than dust has a limited impact on optical properties. It is lower than 2% for AODs and lower than 4% for SSAs. However, this influence may be under-estimated here, because water absorbed by organics is not modelled. Zhu et al. (2016a) showed clearly that the mixing-state influence on AOD is mostly due to its influence on aerosol water concentrations.

Although this work improves our understanding of the influence of the mixing state of aerosols from wildfires on their optical properties, strong assumptions on the mixing state are made. Compounds in particles are either considered to be externally mixed, internally mixed or partially mixed depending on the compounds affinities. A more detailed representation would be useful to evaluate more realistically the impact of the mixing state. This could be done using a air-quality model where particle size and composition are discretised as in Zhu et al. (2016b) or Matsui et al. (2018), and where the water absorbed by the different types of particles is explicitly computed.

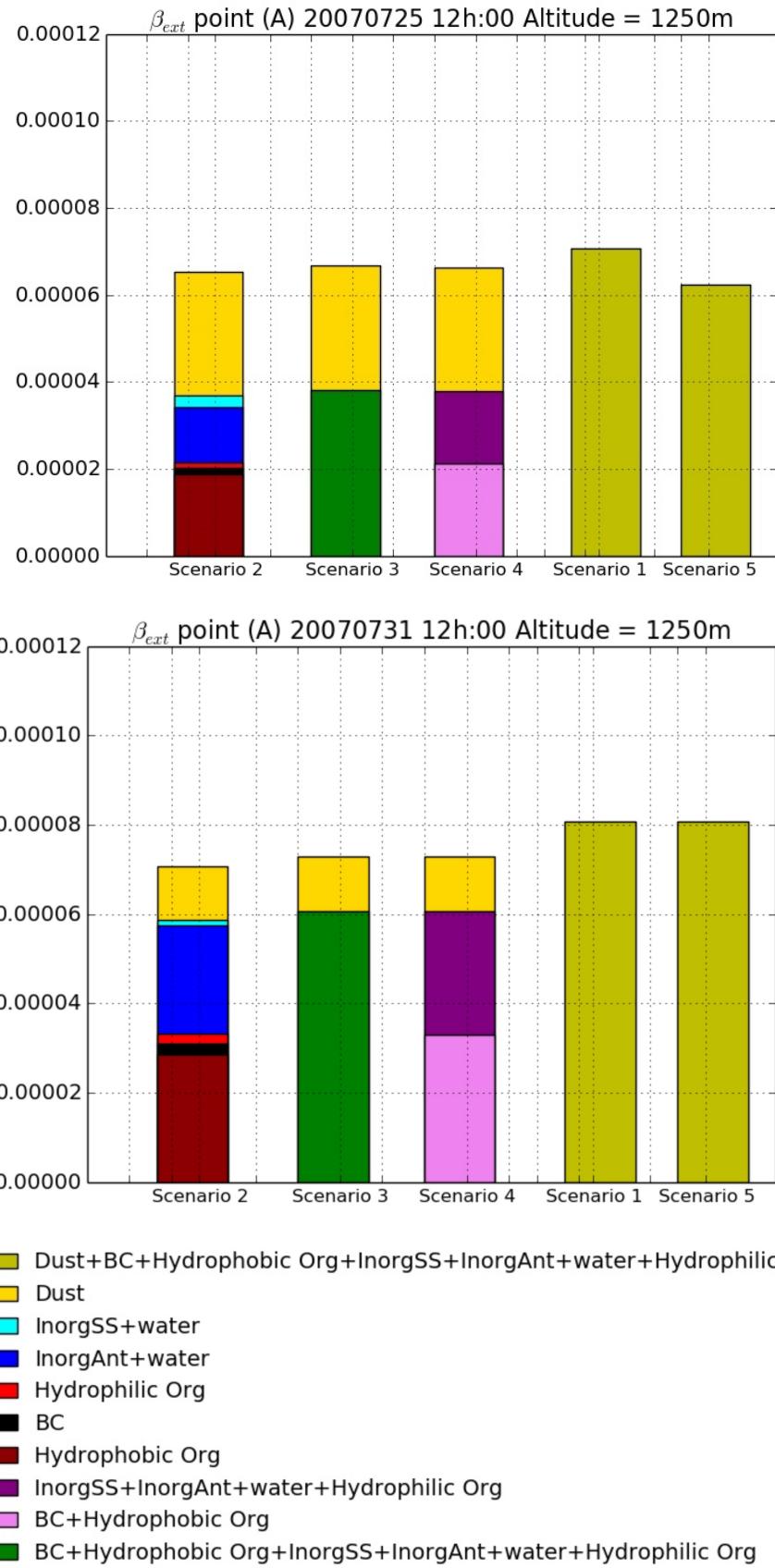


Figure 5.4: Extinction coefficient (β_{ext}) for the different scenarios and particle types on 25 July 2007 (upper panel) and 31 July 2007 (lower panel) at midday and at the vertical level of 1250 m at point A.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Sommaire

6.1 Conclusions	127
6.2 Perspectives	130
6.2.1 Minimiser les incertitudes sur les émissions de feux	130
6.2.2 Prendre en compte de la variabilité diurne des émissions feux	130
6.2.3 Mieux caractériser les hauteurs d'injection des émissions de feux	130
6.2.4 Limiter les incertitudes sur le vieillissement des COFISV	131
6.2.5 Limiter les incertitudes liées au développement des mécanismes chimiques des précurseurs et améliorer les propriétés des AOS	131
6.2.6 Meilleure estimation de l'impact radiatif direct des aérosols	131

6.1 Conclusions

L'objectif de cette thèse était d'analyser les incertitudes sur la modélisation de la qualité de l'air associées à l'intégration des feux de végétation dans les modèles de chimie-transport (MCT) en évaluant la capacité de deux MCT (Polyphemus et CHIMERE) à simuler l'impact des feux de végétation sur les concentrations particulières ($PM_{2.5}$ et PM_{10}) ainsi que leurs propriétés optiques (notamment l'épaisseur optique AOD à 550 nm). L'analyse des incertitudes a porté en particulier sur la formation des aérosols organiques secondaires (AOS), la hauteur d'injection des feux, et l'état de mélange des aérosols; trois paramètres majeurs, pour le calcul de l'impact des feux de biomasse sur les concentrations de $PM_{2.5}$ à la surface et de l'AOD. Il faut cependant également garder à l'esprit les fortes incertitudes sur le calcul des émissions (environ 100% sur les émissions journalières), notamment sur les superficies brûlées et leur variabilité temporelle, dans l'interprétation des résultats. Pour cela, des simulations ont été réalisées en se basant sur les émissions par les feux calculées par le modèle APIFLAME pour le cas de l'été 2007, qui a été marqué par deux épisodes intenses de feux dans la région euro-méditerranéenne notamment aux Balkans (20-31 juillet, 24-30 août 2007) et en Grèce (24-30 août 2007). Les principaux précurseurs responsables de la formation d'aérosols organiques secondaires pendant ces deux épisodes de feux ont été identifiés, et leurs contributions aux concentrations d'aérosols organiques ont été quantifiées. Pour réduire les incertitudes sur la formation d'AOS, le modèle permettant la formation des AOS à partir des composés organiques volatils (COV) a été modifié.

Dans une première partie, les performances des deux modèles ont été évaluées par comparaison aux observations disponibles pendant l'été étudié. Cet évaluation est limitée par le manque d'observations de surface près des régions des feux (durant l'été simulé, uniquement deux stations

des huit stations AIRBASE et trois des six stations AERONET sont affectées par les feux et sont donc utilisées dans cette évaluation), qui a été cependant partiellement comblé par des comparaisons aux observations satellitaires d'AOD MODIS. Cette évaluation montre d'une part les bonnes capacités des modèles à simuler les concentrations de PM_{2,5} et l'AOD à 550 nm, et d'une autre part l'importance de prendre en compte les émissions par les feux dans les modèles et ce malgré les incertitudes. Durant les deux épisodes étudiés et près des régions de feux (Balkans, Europe de l'Est, Grèce et Algérie), les feux contribuent jusqu'à 90% aux concentrations de PM_{2,5} simulées en surface et 80% aux valeurs d'AOD. Les aérosols organiques (AO) sont alors les principaux constituants de PM_{2,5} (47 à 85%) avec une contribution significative des composés volatils intermédiaires, semi-volatils et faiblement volatils (COFISV) (46% à 80%). Pendant le premier épisode, les concentrations des PM_{2,5} sont en accord avec les observations AIRBASE et reproduisent bien les pics de PM_{2,5}, avec des corrélations élevées et de faibles biais. Néanmoins, pendant le deuxième épisode de feux, la simulation n'incluant pas les émissions de COISV sous-estime les concentrations en PM_{2,5} et les valeurs d'AOD, suggérant l'importance de la prise en compte des émissions des COSV ainsi que leur processus de vieillissement. Par comparaison aux observations satellitaires, les simulations dans lesquelles les COISV sont pris en compte surestiment les valeurs d'AOD près des régions de feux (10 à 30%). Ceci pourrait être due à la prise en compte dans les émissions APIFLAME de particules fines primaires non identifiées par le biais d'une espèce inerte fictive (PPM_{fine}), intégrée aux simulations. Ces PPM_{fine} pourraient être des COISV. L'étude de sensibilité à la hauteur d'injection et à la formation d'AOS à partir des COFISV montre que l'AOD est particulièrement sensible aux émissions de COFISV (avec une sensibilité pouvant atteindre 40%), tandis que les concentrations de PM_{2,5} en surface sont sensibles aux hauteurs d'injection (jusqu'à 50% de sensibilité). L'incertitude maximale sur les concentrations de PM_{2,5} en surface et l'AOD associée à ces deux paramètres est évaluée. Des incertitudes maximales supérieures à 75% et entre 36-45% sont observées respectivement pour les concentrations de PM_{2,5} à la surface et pour l'AOD dans les régions affectées par les feux. Par ailleurs, le nombre simulé du dépassement quotidien des recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les PM_{2,5} atteint 30 jours dans les régions de feux et approximativement 10 jours dans les panaches de feux, ce qui est légèrement sous-estimé par rapport aux observations disponibles. La dispersion maximale sur cet indicateur est également importante, avec σ atteignant 15 jours.

Vue la contribution significative des AO issus des feux de forêts aux concentrations des aérosols dans l'atmosphère Méditerranéenne, la deuxième partie s'intéresse à la modélisation de la formation des AO à partir des émissions de feux, à la compréhension de leurs principaux précurseurs (COV et COFISV) et à la contribution des aérosols organiques primaires (AOP). Pour ce faire, en premier lieu, nous avons développé un nouveau mécanisme de formation d'AOS appelé H²O_{aro}. Il est basé sur le mécanisme H²O et décrit le vieillissement des COV émis par les feux et précurseurs d'AO, en se basant sur les mesures expérimentales, pour de faibles et forts régimes de NO_x. Ce mécanisme prend en compte l'oxydation de chaque précurseur et la représente avec un nombre limité d'espèces supplémentaires aux propriétés spécifiques. Les données expérimentales des expériences en chambre permettent de déterminer les rendements ainsi que les propriétés des produits d'oxydation, en utilisant le modèle de partitionnement gaz-particule par absorption (Pankow, 1994; Odum et al., 1996a). Pour chaque COV et pour chaque régime de NO_x étudié, les résultats expérimentaux en rendements d'AOS (Y_{AOS}) et masses d'aérosols organiques formées (M_{AO}) sont ajustés avec un modèle à une ou deux espèces supplémentaires, en utilisant la méthode des moindres carrés et en traçant la courbe d'Odum (Y_{AOS} en fonction de M_{AO}). Les coefficients stoechiométriques des espèces supplémentaires, leur pression de vapeur saturante ainsi que leur constante de partage gaz-particule, sont déterminés à partir de la régression des résultats expérimentaux et la courbe d'Odum. Les candidats aux espèces supplémentaires (produits d'oxydation) sont ensuite estimés à

partir de la littérature. La pression de vapeur saturante théorique et la constante de partage sont estimées pour chaque candidat en utilisant la méthode empirique “méthode de contribution de groupes” proposée par SIMPOL.1 (Pankow et al., 2001). Les espèces supplémentaires sont choisies de manière à ce que leurs pressions de vapeur saturante théoriques soient proches de celles déterminées expérimentalement à partir de la courbe d’Odum. Les COV précurseurs d’AOS et émis par la combustion de biomasse ont été et identifiés par Bruns et al. (2016). Parmi ceux-ci, les COV intégrés au modèle, ont été choisis en se basant sur leurs facteurs d’émission et leurs rendements en AOS. Les COV ajoutés dans ce mécanisme sont : phénol, catéchol, crésol, benzène, toluène, xylène, naphtalène, methylnaphtalène, syringol, guaiacol, furane et les composés assignés et non assignés ayant au moins 6 atomes de carbones ($USC > 6$). Le mécanisme H^2O_{aro} a ensuite été implémenté dans le MCT Polypheus/Polair3D qui a été utilisé pour simuler les concentrations d’AOS sur la région euro-méditerranéenne pendant l’été 2007. En outre, nous avons estimé les émissions de COFISV en phase gazeuse de deux manières différentes : à partir des émissions d’aérosols organiques primaires (AOP) en utilisant un facteur 1,5 ou à partir d’une fraction des émissions de gaz organiques non méthaniques (GONM) en utilisant un facteur de 0,36 calculé à partir de l’inventaire des émissions feux. Nous avons aussi testé l’impact de deux schémas d’oxydation qui décrivent le vieillissement des COFISV émis par les feux : oxydation à une seule étape et oxydation à plusieurs étapes. Tout d’abord, nous avons constaté que la plus grande part des concentrations d’AO en phase particulaire se forme à partir des COFISV. Ils sont environ 10 fois plus importants que les concentrations d’AO formés à partir des COV. Ces dernières représentent cependant 30% des concentrations d’AO à proximité des régions de feux et sont produites principalement par le phénol, le benzène et le catéchol (47%), les composés $USC > 6$ (23%) et le toluène et le xylène (12%). Des études de sensibilité à l’impact des deux paramètres impliqués dans la modélisation du vieillissement des COV (l’enthalpie de vaporisation de l’AOS produit et du mécanisme chimique de formation d’AOS) et des deux méthodes d’estimation des COFISV à partir des AOP ou à partir des GONM, ainsi que leur vieillissement (oxydation à une seule étape et un schéma d’oxydation à plusieurs étapes d’oxydation) montrent que les concentrations de $PM_{2.5}$ sont plus sensibles à la méthode d’estimation des émissions gazeuse de COFISV. L’impact de la méthode d’estimation des émissions de COFISV (à partir des émissions de GONM plutôt que d’AOP) sur les concentrations de $PM_{2.5}$ atteint -30% dans les Balkans, 16% en Grèce et entre -8 et -16% dans le panache de feux. La prise en compte des AOS formées à partir des COV préalablement sélectionnés augmente légèrement les concentrations en $PM_{2.5}$ jusqu’à 24% dans les Balkans et 10% dans le panache de feux. Cependant, une grande partie de la concentration des AO formés à partir de l’oxydation des COV est en phase gazeuse. Selon la représentation du partage gaz/particule, qui est influencé notamment par la viscosité des particules, ils pourraient donc participer à l’AO particulaire de manière plus significative que simulée dans cette thèse.

La troisième partie se consacre à l’influence de l’état de mélange et la composition de l’aérosol sur les propriétés optiques. Une analyse de sensibilité a été réalisée pour estimer l’impact de l’état de mélange des aérosols issus des feux de biomasse sur les propriétés optiques (notamment l’épaisseur optique (AOD) et l’albédo de simple diffusion (SSA)) dans la région euro-méditerranéenne pendant l’épisode sévère de feux aux Balkans entre le 20 et le 31 Juillet 2007. Pour ce faire, différentes hypothèses sur l’état de mélange des particules et sur la représentation du carbone suie (BC) (noyau ou homogène) ont été considérées lors du calcul des propriétés optiques. Une évaluation statistique montre de bonnes performances du modèle à simuler l’AOD par comparaison aux observations AERONET (corrélations élevées et faibles erreurs). Cependant les valeurs d’AOD sont sous-estimées quand les particules sont partiellement mélangées ou en mélange externe. Cette étude montre l’influence significative de l’état de mélange des poussières minérales et du traitement du BC dans les particules sur les propriétés optiques des aérosols. L’impact des hypothèses sur l’état

de mélange (interne ou externe) sur l'AOD est plus grand que l'impact de la représentation de BC dans les particules (en noyau ou mélangé de manière homogène avec les autres composés). De plus, les valeurs d'AOD sont plus basses quand BC et les poussières minérales sont en mélange externe. En effet, l'impact de l'état de mélange sur l'AOD peut aller jusqu'à 8 à 12% au-dessus des régions de feux et 16% dans les panaches de feux. Cependant, l'influence de l'hypothèse concernant le traitement de BC est de -4% au-dessus de la région feux et -8% dans le panache de feux. Un impact similaire est trouvé pour le SSA. En effet, l'impact de l'état de mélange sur le SSA est de -8,5% dans la région de feux. Cependant, l'impact de la représentation de BC est plus faible (moins de 2%). L'impact de l'état de mélange est dû principalement aux poussières minérales. L'état de mélange des autres composés est limité (moins de 2% pour l'AOD et 4% pour SSA). Cependant, l'influence de l'état de mélange des autres composés notamment des organiques peut être sous-estimée, car l'eau absorbée par les organiques n'est pas modélisée dans cette étude.

6.2 Perspectives

Les travaux futurs devraient porter sur plusieurs axes de recherche en vue d'améliorer la représentation et la modélisation des aérosols issus des feux de végétations dans les MCT. Parmi ces axes, on cite: les incertitudes sur les émissions de feux, la variabilité diurne des émissions feux et leur profils d'injection, les incertitudes sur le vieillissement des COFISV, les mécanismes chimiques de formation d'AOS et leurs propriétés et l'état de mélange des aérosols.

6.2.1 Minimiser les incertitudes sur les émissions de feux

Réduire les incertitudes sur les émissions par les feux (qui sont de l'ordre de 100% (Turquety et al., 2014) consiste à minimiser les incertitudes à la fois à la surface brûlée, à la densité du carbone et à la fraction de végétation brûlée (incertitudes pouvant aller jusqu'à environ 100%). Les incertitudes sur le type de végétation brûlée sont de l'ordre de 75%. Ces dernières peuvent avoir un impact significatif sur la densité du carbone émis. Ces incertitudes sont engendrées par un manque de contraintes sur les caractéristiques des feux. Les incertitudes sur les émissions de feux pourraient être réduites par l'analyse de campagnes de terrain avec la caractérisation des types de végétation attribués à chaque feu et la prise en compte des phases de combustion ("flaming" et "smouldering").

6.2.2 Prendre en compte de la variabilité diurne des émissions feux

La version de l'inventaire APIFLAME utilisée dans cette thèse ne prenait pas en compte la variabilité diurne des émissions de feux. Cependant, l'intensité des feux et les émissions associées peuvent varier très fortement pendant une journée. Par exemple Réa et al. (2016) montrent que, considérer la variabilité diurne en appliquant un profil diurne ajusté sur les observations de concentration de surface a un impact déterminant près des régions de feux (plus important que l'altitude d'injection pour le cas d'étude présenté, un épisode de feux de bush en Australie). Ce paramètre a été intégré au modèle APIFLAME ces derniers mois en considérant les observations d'intensité des feux détectées par satellite géostationnaire (SEVIRI pour l'Afrique et l'Europe).

6.2.3 Mieux caractériser les hauteurs d'injection des émissions de feux

L'étude d'incertitude sur l'altitude d'injection met en évidence son importance proche des zones de feux pour la simulation des concentrations de surface. Elle montre cependant un faible impact sur l'AOD simulé et donc sur la quantité intégrée. Cela veut dire que l'altitude d'injection a peu d'influence sur le transport du panache de feux dans notre cas. Cependant, Gonzi et al.

(2015) ont montré que l'impact de l'altitude d'injection sur la quantité intégrée totale de CO ne devient significative que si l'altitude d'injection est modifiée selon l'intensité du feux, d'où l'intérêt d'implémenter dans les MCT un modèle de pyro-convection (e.g. Freitas et al. (2007); Rio et al. (2010); Sofiev et al. (2012)), utilisant les conditions météorologiques et la puissance radiative des feux (FRP) pour chaque feu.

6.2.4 Limiter les incertitudes sur le vieillissement des COFISV

Les COFISV issus des feux de végétations, sont considérés comme les précurseurs importants impliqués dans la formation des AOS. Les émissions de ces composés ainsi que leur vieillissement sont récemment pris en compte dans les MCT. Les émissions gazeuses des COFISV sont très incertaines. En effet, notre étude a montré que les concentrations de PM_{2.5} sont significativement sensibles à la méthode d'estimation des émissions gazeuses de COFISV et à leur distribution en volatilité. De plus, le processus de vieillissement des COFISV est entaché par des incertitudes liées aux propriétés physico-chimiques des espèces primaires et secondaires formées. Plus d'études expérimentales sont alors nécessaires afin de réduire ces incertitudes.

6.2.5 Limiter les incertitudes liées au développement des mécanismes chimiques des précurseurs et améliorer les propriétés des AOS

Le développement de mécanisme chimique utilisant le modèle gaz-particule par absorption (Pankow, 1994; Odum et al., 1996a) s'appuie sur des résultats expérimentaux dans les chambres de combustion. Ces résultats sont obtenus sous des conditions expérimentales peu réalistes et insuffisamment représentatives des conditions atmosphériques moyennes, vu l'utilisation de concentrations élevées en précurseurs, le maintien d'un temps long de réactions et la présence de phénomènes d'absorption ou dépôt des composés organiques sur les parois des chambres de combustion. Toutes ces conditions peuvent mener à une sous-estimation des rendements expérimentaux des AOS formés. De plus, les propriétés des AOS formés influencent la concentration des AO, par exemple, considérer des particules semi-solides ou/et visqueuses pourraient favoriser le partitionnement des AOS issus de l'oxydation des COV dans la phase particulaire (Kim et al., 2018). Il est donc nécessaire de détailler finement l'influence des propriétés physico-chimiques des AOS formés sur la concentration de AO.

6.2.6 Meilleure estimation de l'impact radiatif direct des aérosols

Afin de mieux estimer l'impact radiatif direct des aérosols émis des feux de biomasse, il est important d'améliorer le calcul des propriétés optiques des aérosols (notamment l'épaisseur optique, l'albédo de simple diffusion,). Nous avons montré dans le chapitre 5 que le calcul de ces propriétés dépend non seulement de la distribution en taille des particules mais fortement de l'état de mélange des particules. Pour pouvoir représenter l'état de mélange de manière précise, il doit être pris en compte pendant la simulation de qualité de l'air avec le MCT. Ceci est possible en utilisant le modèle SCRAM (Zhu et al., 2015) dans le MCT, et en suivant ainsi l'évolution dynamique des aérosols et de leur état de mélange.

Appendix: Modeling organic aerosol concentrations and properties during winter 2014 in the northwestern Mediterranean region

Mounir Chrit, Karine Sartelet, Jean Sciare, Marwa Majdi, José Nicolas, Jean-Eudes Petit, and François Dulac

Atmos. Chem. Phys. Discuss., doi:10.5194/acp-2018-149

Bibliography

- Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crounse, J. D., and Wennberg, P.: Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, doi:10.5194/acp-11-4039-2011, 2011.
- Alvarado, M. and Prinn, R.: Formation of ozone and growth of aerosols in young smoke plumes from biomass burning: Three-dimensional Eulerian studies, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 114, doi: 10.1029/2008JD011186-2009, 2009.
- Alvarado, M., Lonsdale, C. R., Yokelson, R., Akagi, S., Coe, H., Craven, J., Fischer, E., McMeeking, G., Seinfeld, J., Soni, T., Taylor, J., Weise, D., and Wold, C.: Investigating the links between ozone and organic aerosol chemistry in a biomass burning plume from a prescribed fire in California chaparral, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6667–6688, doi:10.5194/acp-15-6667-2015, 2015.
- Amiridis, V., Giannakaki, E., Balis, D. S., Gerasopoulos, E., Pytharoulis, I., Zanis, P., Kazadzis, S., Melas, D., and Zerefos, C.: Smoke injection heights from agricultural burning in Eastern Europe as seen by CALIPSO, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11 567–11 576, doi:10.5194/acp-10-11567-2010, 2010.
- Andreae, M. O. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 995–966, doi:10.1029/2000GB001382, 2001.
- Anttila, P., Stefanovska, A., and Nestorovska-Krsteska, A.: Characterisation of extreme air pollution episodes in an urban valley in the Balkan Peninsula, *Air. Qual. Atmos. Health.*, 9, 129, doi:10.1007/s11869-015-0326-7, 2016.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.*, 103, 4605–4638, doi:10.1021/cr0206420, 2003.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmos. Environ.*, 37, 197–219, doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1, 2003.
- Atkinson, R., Fuller, G., Anderson, H., Harrison, R., and Armstrong, B.: Urban ambient particle metrics and health: a time-series analysis, *Epidemiology*, 21, 501–1, doi: 10.1097/EDE.0b013e3181debc88, 2010.
- Aumont, B., Szopa, S., and Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Environ.*, 5, 2497–2517, doi:10.5194/acp-5-2497-2005, 2005.

Barbosa, P., Camia, A., Kucera, J., Liberta, G., Palumbo, I., San-Miguel-Ayanz, J., and Schmuck, G.: Assessment of forest fire impacts and emissions in the European Union based on the European Forest Fire Information System, in:, *Developments in Environmental Science*, edited by: Bytnerowicz, A., Arbaugh, M., Riebau, A., and Andersen, C., 8, 197–208, doi:10.1016/S1474-8177(08)00008-9, 2009.

Barnaba, F., Angelini, F., Curci, G., and Gobbi, G. P.: An important fingerprint of wildfires on the European aerosol load, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10 487–10 501, doi:10.5194/acp-11-10487-2011, 2011.

Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honore, C., Liousse, C., and Rouil, L.: Aerosol modeling with CHIMERE - Preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, 38, 2803–2817, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.02.034, 2004.

Bessagnet, B., Menut, L., Aymoz, G., Chepfer, H., and Vautard, R.: Modeling dust emissions and transport within Europe: the Ukraine March 2007 event, *J. Geophys. Res.*, 113, doi: 10.1029/2007JD009541, 2008.

Bey, I., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Logan, J. A., Field, B. D., Fiore, A. M., Li, Q., Liu, H. Y., Mickley, L. J., and Schultz, M. G.: Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 106, 23 073–23 096, doi:10.1029/2001JD000807, 2001.

Bian, Q., Jathar, S., Kodros, J., Barsanti, K., Hatch, L., May, A., Kreidenweis, S., and Pierc, J.: Secondary organic aerosol formation in biomass-burning plumes: theoretical analysis of lab studies and ambient plumes, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5459–5475, doi:10.5194/acp-17-5459-2017, 2017.

Boiyo, R., Kumar, K. R., and Zhao, T.: Statistical intercomparison and validation of multisensory aerosol optical depth retrievals over three AERONET sites in Kenya,, *Atmos. Res.*, 197, 277–288, doi:10.1016/j.atmosres.2017.07.012, 2017.

Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Karcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171-2013, 2013.

Boselli, A., Caggiano, R., Cornacchia, C., Madonna, F., Macchiato, M., Mona, L., Pappalardo, G., and Trippetta, S.: Multiyear sun-photometer measurements for aerosol characterization in a Central Mediterranean site, *Atmos. Res.*, 104, 98–110, doi:10.1016/j.atmosres.2011.08.002, 2012.

Bovchaliuk, A.: The spatial variability of PM_{2.5} over Europe using satellite POLDER-3/PARASOL data, *Adv. astron. space phys.*, 3, 102–108, 2013.

Boylan, J. and Russel, A.: PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three dimensional air quality models, *Atmos. Environ.*, 40, 4946–4959, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.09.087, 2006.

Brasseur, G. P., Hauglustaine, D. A., Walters, S., Rasch, P. J., Muller, J.-F., Granier, C., and Tie, X. X.: MOZART: a globalchemical transport model for ozone and related chemical tracers, Part 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, 103, 28 265–28 289, doi:10.1029/98JD02397, 1998.

- Briant, R., Tuccella, P., Deroubaix, A., Khvorostyanov, D., Menut, L., Mailler, S., and Turquety, S.: Aerosol-radiation interaction modelling using online coupling between the WRF 3.7.1 meteorological model and the CHIMERE 2016 chemistry-transport model, through the OASIS3-MCT coupler, *Geosci. Model Dev.*, 10, 927–944, doi:10.5194/gmd-10-927-2017, 2017.
- Brunns, E., El Haddad, I., Lowik, J., Kilic, D., Klein, F., Baltensperger, U., and Prévôt, A.: Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion, *Sci. Rep.*, doi:10.1038/srep27881-2016, 2016.
- Calvert, J., Atkinson, R., Becker, K., Kamens, R., Seinfeld, J., Wallington, T., and Yarwood, G.: The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Oxford University Press, 2002.
- Cao, J., Shen, Z., Chow, J., Watson, J., Lee, S., Tie, X., Ho, K.F. adn Wang, G., and Han, Y.: Winter and summer PM_{2.5} chemical compositions in fourteen Chinese cities, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 62, 1214, doi:10.1080/10962247.2012.70119, 2012.
- Cappa, C. and Jimenez, J.: Quantitative estimates of the volatility of ambient organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5409–5424, doi:10.5194/acp-10-5409-2010, 2010.
- Carlton, A., Pinder, R., Bhave, P., and Pouliot, G.: What extent can biogenic SOA be controlled, *Environ. Sci. Techno.*, 9, 3376–80, doi:10.1021/es903506b, 2010a.
- Carlton, A. G., Bhave, P. V., Napelenok, S. L., Edney, E. O., Sarwar, G., Pinder, R. W., Pouliot, G. A., and Houyoux, M.: Model representation of secondary organic aerosol in CMAQv4.7, *Env. Sci. Technol.*, 44, 8553–8560, doi:10.1021/es100636q, 2010b.
- Carter, W. P. L.: Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for the VOC reactivity assessment, Final report to the California Air Resources Board under contracts 92-329 and 95-308, Center of Environmental Research and Technology, Riverside, 2000.
- Chan, A. W. H., Kautzman, K. E., Chhabra, P. S., Surratt, J. D., Chan, M. N., Crounse, J. D., kAijrten, A., Wennberg, P. O., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkynaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3049–3060, doi: 10.5194/acp-9-3049-2009, 2009.
- Chandra, S., Satheesh, S. K., and Srinivasan, J.: Can the state of mixing of black carbon aerosols explain the mystery of excess atmospheric absorption?, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L19 109, doi: 10.1029/2004GL020662, 2004.
- Chen, Y., Li, Q., Randerson, J. T., Lyons, E., Kahn, R., Nelson, D., and Diner, D.: The sensitivity of CO and aerosol transport to the temporal and vertical distribution of North American boreal fire emissionsx, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6559–6580, doi:10.5194/acp-9-6559-2009, 2009.
- Chhabra, P., Ng, N., Canagaratna, M., Corrigan, A., Russell, L., Worsnop, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J.: Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8827–8845, doi:10.5194/acp-11-8827-2011, 2011.
- Chrit, M., Sartelet, K., Sciare, J., Pey, J., Marchand, N., Couvidat, F., Sellegrí, K., and Beekmann, M.: Modelling organic aerosol concentrations and properties during ChArMEx summer campaigns of 2012 and 2013 in the western Mediterranean region, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 12 509–12 531, doi:10.5194/acp-17-12509-2017, 2017.

- Chrit, M., Sartelet, K., Sciare, J., Nicolas, J., Marchand, N., Freney, E., Sellegri, K., Beekmann, M., and Dulac, F.: Aerosol sources in the western Mediterranean during summertime: a model-based approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 9631–9659, doi:10.5194/acp-18-9631-2018, 2018.
- Chu, D. A., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., and Holben, B. N.: Remote sensing of smoke from MODIS airborne simulator during the SCAR-B experiment, *J. Geophys. Res.*, 103, 31979–31988, doi:doi.org/10.1029/98JD01148, 1998.
- Chylek, P. and Coakley, J.: Aerosols and Climate, *Science*, 183, 75–77, 1974.
- Ciarelli, G. and El Hadad, I., Bruns, E., Aksoyoglu, S., Mohler, O., Baltensperger, U., and Prevot, A.: Constraining a hybrid volatility basis set model for aging wood burning emissions using smog chamber experiments, *Geosci. Model Dev.*, 10, 2303–2320, doi:10.5194/gmd-10-2303-2017, 2017.
- Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., and Wenger, J. C.: Rate coefficients for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with 2-Methoxyphenol (guaiacol) and related compounds, *J. Phys. Chem. A.*, 114, 11 645–11 650, doi:10.1021/jp1071023, 2010a.
- Coheur, P.-F., Clarisse, L., Turquety, S., Hurtmans, D., and Clerbaux, C.: IASI measurements of reactive trace species in biomass burning plumes, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5655–5667, doi:10.5194/acp-9-5655-2009, 2009.
- Couvidat, F. and Sartelet, K.: The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach, *Geosci. Model Dev.*, 8, 1111–1138, doi:10.5194/gmd-8-1111-2015, 2015.
- Couvidat, F., Debry, E., Sartelet, K., and Seigneur, C.: A hydrophilic/hydrophobic organic (H^2O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.*, 117, D10304, doi:10.1029/211JDO17274, 2012.
- Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C., Marchand, N., and Sciare, J.: Modeling secondary organic aerosol in an urban area: Application to Paris, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 983–996, doi:10.5194/acp-13-983-2013, 2013.
- Dall’Osto, M., Harrison, R. M., Highwood, E. J., O’Dowd, C., Ceburnis, D., Querol, X., and Achterberg, E. P.: Variation of the mixing state of Saharan dust particles with atmospheric transport, *Atmos. Environ.*, 44, 3135–3146, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.030, 2010.
- Damoah, R., Spichtinger, N., Servranckx, R., Fromm, M., Eloranta, E. W., Razenkov, I. A., James, P., Shulski, M., Forster, C., and Stohl, A.: A case study of pyro-convection using transport model and remote sensing data, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 173–185, doi:10.5194/acp-6-173-2006, 2006.
- Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., and Kanakidou, M.: Sensitivity of tropospheric loads and lifetimes of short lived pollutants to fire emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 3543–3563, doi:10.5194/acp-15-3543-2015, 2015.
- Dawson, M., Xu, J., Griffin, R. J., and Dabdub, D.: Development of aroCACM/MPMPO 1.0: a model to simulate secondary organic from aromatic precursors in regional models, *Geos. Model Dev.*, 9, 2143–2151, doi:10.5194/gmd-9-2143-2016, 2016.
- Deboudt, K., Flament, P., Cholé, M., Gloter, A., Sobanska, S., and Colliex, C.: Mixing state of aerosols and direct observation of carbonaceous and marine coatings on African dust by individual particle analysis, *J. Geophys. Res.*, 115, D24207, doi:10.1029/2010JD013921, 2010.

Debry, É., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., and Tombette, M.: Technical Note: A new SIze REsolved Aerosol Model (SIREAM), *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1537–1547, doi: 10.5194/acp.7-1537-2007, 2007.

Dechapanya, W., Eusebi, A., Y., K., and Allen, D. T.: Secondary organic aerosol formation from aromatic precursors. 1. Mechanisms for individual hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3662–3670, doi:10.1021/es0209058, 2003.

Deng, X., Tie, X., Wu, D., Zhou, X., Tan, H., Li, F., and Jiang, C.: Long-term Trend of Visibility and its Characterizations in the Pearl River Delta Region (PRD), China., *Atmos. Environ.*, 42, 1424–1435., doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.025, 2008.

Dergaoui, H., Sartelet, K. N., Debry, E., and Seigneur, C.: Modeling coagulation of externally mixed particles: Sectional approach for both size and chemical composition, *J. Aerosol Sci.*, 58, 17–32, doi:10.1016/j.jaerosci.2012.11.007, 2013.

Dey, S., Tripathi, S. N., and Mishra, S. K.: Probable mixing state of aerosols in the Indo-Gangetic Basin, northern India, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L03 808, doi:10.1029/2007GL032622, 2008.

Donahue, N., Hartz, K., Chuong, B., Presto, A., Stanier, C., Rosenhorn, T., Robinson, A., and Pandis, S.: Critical factors determining the variation in SOA yields from terpene ozonolysis: a combined experimental and computational study, *Farady Discuss*, 130, 295–309, doi: 10.1039/B417369D, 2005.

Donahue, N., Epstein, S. A., and Pandis, S. N. and Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3303–3318, doi: 10.5194/acp-11-3303-2011, 2011., 2011.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., and Pandis, S. N.: Coupled partitioning, di-lution and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2635–2643, doi: 10.1021/es052297c, 2006.

Donahue, N. M., Chuang, W., Epstein, S. A., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Robinson, A. L., Adams, P. J., and Pandis, S. N.: Why do organic aerosols exist Understanding aerosol lifetimes using the two-dimensional volatility basis set, *Environ. Chem.*, 10, 151–157, doi:10.1071/EN13022, 2013, 2013.

Duhanian, N. and Roustan, Y.: Below-cloud wet scavenging coefficients for atmospheric gases and particulates, *Atmos. Environ.*, 17, 7201–7217, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.09.002, 2011.

Eck, T. F., Holben, B. N., Reid, J. S., Dubovik, O., Smirnov, A., O'Neill, N. T., Slutsker, I., and Kinne, S.: Wavelength dependence of the optical depth of biomassburning urban, and desert dust aerosols, *J. Geophys. Res.*, 104, 31333–31349, doi:1999JD900923, 1999.

El Haddad, I., D'Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, A., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., , and Marchand, N.: Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7875–7894, doi:10.5194/acp-13-7875-2013, 2013.

Eldering, A. and Cass, G.: Source-oriented model for air pollutant effects on visibility, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101, 19 343–19 369, doi:10.1029/95JD02928-1996, 1996.

Elias, T., Silva, A. M., Belo, N., Pereira, S., Formenti, P., Helas, G., and Wagner, F.: Aerosol extinction in a remote continental region of the Iberian Peninsula during summer, *J. Geophys. Res.*, 111, D14204, doi:10.1029/2005JD006610, 2006.

Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P., Lamarque, J., Pfister, G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., D. Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughecum, S., and Kloster, S.: Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geosci. Model Dev.*, 3, 43–67, doi:10.5194/gmd-3-43-2010, 2010.

Epstein, S., Blair, S. L., and Nizkorodov, S. A.: Direct Photolysis of α -Pinene Ozonolysis Secondary Organic Aerosol: Effect on Particle Mass and Peroxide Content, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 11251–11258, doi:10.1021/es502350u, 2014.

Fountoukis, C., Racherla, P., Denier van der Gon, H., Polymeneas, P., Charalampidis, P., Pilinis, C. and Wiedensohler, A., Dall’Osto, M., O’Dowd, C., and Pandis, S.: Evaluation of a three-dimensional chemical transport model (PMCAMx) in the European domain during the EU-CAARI May 2008 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10331–10347, doi:10.5194/acp-11-10331-2011, 2011.

Fountoukis, C., Megaritis, A. G., Skyllakou, K., Charalampidis, P. E., Pilinis, C., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Canonaco, F., Mohr, C., Prevot, A. S. H., Allan, J. D., Poulain, L., Petaja, T., Tiitta, P., Carbone, S., Kiendler-Scharr, A., Nemitz, E., O’Dowd, C., and Swietlicki, E. Pandis, S. N.: Organic aerosol concentration and composition over Europe: insights from composition of regional model predictions with aerosol mass spectrometer factor analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 9061–9076, doi:10.5194/acp-14-9061-2014, 2014.

Freitas, S. R., Longo, K. M., Chatfield, R., Latham, D., Silva Dias, M. A. F., Andreae, M. O., Prins, E., Santos, J. C., Gielow, R., , and Carvalho Jr., J. A.: Including the sub-grid scale plume rise of vegetation fires in low resolution atmospheric transport models, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3385–3398, doi:10.5194/acp-7-3385-2007, 2007.

Freney, E., Sellegrí, K., Chrit, M., Adachi, K., Brito, J., Waked, A., Borbon, A., Colomb, A., Dupuy, R., Pichon, J.-M., Bouvier, L., Delon, C., Jambert, C., Durand, P., Bourianne, T., Gaimoz, C., Triquet, S., Féron, A., Beekmann, M., Dulac, F., and Sartelet, K.: Aerosol composition and the contribution of SOA formation over Mediterranean forests, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7041–7056, doi:10.5194/acp-18-7041-2018, 2018.

Friedl, M. A., Sulla-Menashe, D., Tan, B., Schneider, A., Ramankutty, N., and Sibley, A. and Huang, X.: MODIS Collection 5 global land cover: Algorithm refinements and characterization of new datasets, *Remote Sens. Environ.*, 114, 168–182, doi:10.1016/j.rse.2009.08.016, 2010, 2010.

Fromm, M. D. and Servranckx, R.: Transport of forest fire smoke above the tropopause by supercell convection, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1542, doi:10.1029/2002GL016820, 2003.

Garcia-Menendez, F., Hu, Y., and Odman, M.: Simulating smoke transport from wildland fires with a regional-scale air quality model: Sensitivity to spatiotemporal allocation of fire emissions, *j.scitotenv.*, 493, 544–553, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.108, 2014.

Gauthier, P.-J., Le Cloarec, M.-F., and Condomines, M.: Degassing processes at Stromboli volcano inferred from short-lived disequilibria in volcanic gases, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 102, 1–19, doi: S0377-0273(00)00179-7, 2000.

- Gelbard, F. and Seinfeld, J. H.: Simulation of multicomponent aerosol dynamics, *J. Colloid Interface Sci.*, 78, 485–501, doi:10.1016/0021-9797(80)90587-1, 1980.
- Gerasopoulos, E., Amiridis, V., Kazadzis, S., Kokkalis, P., Eleftheratos, K., Andreae, M., Andreae, T., El-Askary, H., and Zerefos, C.: Three-year ground based measurements of aerosol optical depth over the Eastern Mediterranean: the urban environment of Athens, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2145–2159, doi:10.5194/acp-11-2145-2011, 2011.
- Gery, M. W., Whitten, G. Z., Killus, J. P., and Dodge, M. C.: A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. res.*, 94, 12,925–12,956, doi:10.1029/JD094iD10p12925, 1989.
- Giglio, L., Loboda, T., Roy, D. P., Quayle, B., and Justice, C. O.: An active-fire based burned area mapping algorithm for the MODIS sensor An active-fire based burned area mapping algorithm for the MODIS sensor, *Remote Sens. Environ.*, 113, 408–420, doi:10.1016/j.rse.2008.10.006, 2009.
- Giglio, L., Randerson, J., Van der werf, G., Kasibhatla, P., Collatz, G., Morton, D., and DeFries, R.: Assessing variability and long-term trends in burned area by merging multiple satellite fire products, *Biogeosciences*, 7, 1171–1186, doi:Biogeosciences,7,1171-1186,2010, 2010.
- Gkikas, A., Hatzianastassiou, N., Mihalopoulos, N., Katsoulis, V., Kazadzis, S., Pey, J., Querol, X., and Torres, O.: Numerical modelling of regional scale transport and photochemistry directly together with meteorological processes, *Atmos. Environ.*, 34, 3585–3598, doi:10.1016/S1352-2310(00)00114-X, 2000.
- Gkikas, A., Hatzianastassiou, N., Mihalopoulos, N., Katsoulis, V., Kazadzis, S., Pey, J., Querol, X., and Torres, O.: The regime of intense desert dust episodes in the Mediterranean based on contemporary satellite observations and ground measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 12135–12 154, doi:10.5194/acp-13-12135-2013, 2013.
- Gobbi, G., Barnaba, F., and Ammannat, L.: Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM₁₀ record of Rome, Italy, *Atmos. Environ.*, 41, 261–275, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.08.036, 2007.
- Gómez, E., Borras, E., Viidanoja, J., and Hjorth, J.: Unsaturated dicarbonyl products from OH-initiated photo-oxidation of furan, 2-methylfuran and 3-methylfuran, *Atmos. Environ.*, 43, 1603–1612, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.12.019-2008, 2008.
- Gómez-Amo, J. L., Estellés, V., Segura, S., Marcos, C., Esteve, A. R., Pedrós, R., Utrillas, M. P., and Martínez-Lozano, J. A.: Analysis of a strong wildfire event over Valencia (Spain) during Summer 2012 - Part 1: Aerosol microphysics and optical properties, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 22 639–22 685, doi:10.5194/acpd-13-22639-2013, 2013.
- Gonzi, S., Palmer, P. I., Paugam, R., Wooster, M., and Deeter, M. N.: Quantifying pyroconvective injection heights using observations of fire energy: sensitivity of spaceborne observations of carbon monoxide, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4339–4355, doi:10.5194/acp-15-4339-2015, 2015.
- Grieshop, A., Logue, J., Donahue, N., and A.L., R.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires. 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1263–1277, doi:10.5194/acp-9-1263-2009, 2009.
- Griffin, R. J., Nguyen, K., Dabdub, D., and Seinfeld, J. H.: A coupled hydrophobic-hydrophilic model for predicting secondary organic aerosol formation, *J. Atmos. Chem.*, 44, 171–190, doi: 10.1023/A:1022436813699, 2003.

Grosjean, D.: Atmospheric Fate of Toxic Aromatic Compounds, *Sci. Total Environ.*, 100, 367–414, 1990.

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, doi:10.5194/acp-6-3181-2006, 2006.

Gurci, G., Hogrefe, C., Bianconi, R., Im, U., Balzarini, A., Baró, R., Brunner, D., Forkel, R., Giordano, L., Hirtl, M., Honzak, L., Jiménez-Guerrero, P., Knote, C., Langer, M., Makar, P., Pirovano, G., Pérez, J., San José, R., Syrakov, D., Tuccella, P., Werhahn, J., Wolke, R., Zabkar, R., Zhang, J., and Galmarini, S.: Uncertainties of simulated aerosol optical properties induced by assumptions on aerosol physical and chemical properties: An AQMEII-2 perspective, *Atmos. Environ.*, 115, 541–55, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.009, 2015.

Guth, J., Josse, B., Marécal, V., Joly, M., and Hamer, P.: First implementation of secondary inorganic aerosols in the MOCAGE version R2.15.0 chemistry transport model, *Geosci. Model Dev.*, 9, 137–160, doi:0.5194/gmd-9-137-2016, 2015.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., and al.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issue, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.

Hand, K., Carlson, R., and Chyba, C.: Energy, Chemical Disequilibrium, and Geological Constraints on Europa, *Astrobiology*, 7, doi:10.1089/ast.2007.0156-2007, 2007.

Hansen, J., Sato, H., Ruedy, R., Lacis, A., Asamoah, K., Beckford, K., Borenstein, S., Brown, E., Cairns, B., Carlson, B., Curran, B., de Castro, S., Druyan, L., Etwarrow, P., Ferede, T., Fox, M., Gaffen, D., Glascoe, J., Gordon, H., Hollandsworth, S., Jiang, X., Johnson, C., Lawrence, N., Lean, J., Lerner, J., Lo, K., Logan, J., Luckett, A., McCormick, M., McPeters, R., Miller, R. L., Minnis, P., Ramberran, I., Russell, G., Russell, P., Stone, P., Tegen, I., Thomas, S., Thomason, L., Thompson, A., Wilder, J., Willson, R., and Zawodn, J.: forcings and chaos in interannual to decadal climate change, *J. Geophys. Res.*, 102, 25 679–25 720, doi:10.1029/97JD01495, 1997.

Haywood, J. and Boucher, O.: Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, *Rev. Geophys.*, 38, 513–543, doi:10.1029/1999RG000078, 2000.

Healy, R., Sciare, J., Poulain, L., Kamili, K., Merkel, M., M uller, T., Wiedensohler, A., Eckhardt, S., Stohl, A., Sarda-Estève, R., McGillicuddy, E., O'Connor, I., Sodeau, J., and Wenger, J.: Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a European megacity: Paris, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1681–1700, doi:10.5194/acp-12-1681-2012, 2012.

Hernandez, C., Drobinski, P., and Turquety, S.: How much does weather control fire size and intensity in the Mediterranean region?, *Ann. Geophys.*, 33, 931–939, doi:10.5194/angeo-33-931-2015, 2015.

Hess, M., Koepke, P., and Schult, I.: Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 79, 831–844, doi:10.1175/1520-0477(1998)079<0831, 1998.

Hildebrandt, M., Trigo, R. M., da Camara, C. C., Pereira, J., and Leite, S. M.: High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2973–2986, doi:10.5194/acp-9-2973-2009, 2009.

Hodnebrog, Ø., Solberg, S., Stordal, F., Svendby, T. M., Simpson, D., Gauss, M., Hilboll, A., Pfister, G. G., Turquety, S., Richter, A., Burrows, J. P., and van der Gon, H. A. C. D.: Impact of forest fires, biogenic emissions and high temperatures on the elevated Eastern Mediterranean ozone levels during the hot summer of 2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8727–8750, doi:10.5194/acp-12-8727-2012, 2012.

Hodzic, A., Madronich, S., Bohn, B., Massie, S., Menut, L., and Wiedinmyer, C.: Wildfire particulate matter in Europe during summer 2003: meso-scale modeling of smoke emissions, transport and radiative effects, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4043–4064, doi:10.5194/acp-7-4043-2007, 2007.

Hodzic, A., Madronich, S., Kasibhatla, P. S., Tyndall, G., Aumont, B., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., and Orlando, J.: Organic photolysis reactions in tropospheric aerosols: effect on secondary organic aerosol formation and lifetime, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9253–9269, doi:10.5194/acp-15-9253-2015, 2015.

Hodzic, A., Kasibhatla, P., Jo, D., Cappa, C., Jimenez, J. L., Rokjin, S., and Park, J.: Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget: stronger production, faster removal, shorter lifetime, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 7917–7941, doi:10.5194/acp-16-7917-2016, 2016.

Holben, B., Eck, T., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J., Kaufman, Y., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I., and Smirnov, A.: AERONET : A federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Remote Sens. Environ.*, 66, 1–16, doi:10.1016/S0034-4257(98)00031-5, 1998.

Holben, B., Tanre, D., Smirnov, A., Eck, T. F., Slutsker, I., Abuhassan, N., Newcomb, W. W., Schafer, J., Chatenet, B., Lavenu, F., Kaufman, Y. J., Vande Castle, J., Setzer, A., Markham, B., Clark, D., Frouin, R., Halthore, R., Karnieli, A., O'Neill, N. T., Pietras, C., Pinker, R. T., Voss, K., and Zibordi, G.: An emerging ground-based aerosol climatology: Aerosol Optical Depth from AERONET, *J. Geophys. Res.*, 106, 12 067–12 097, doi:10.1029/2001JD900014, 2001.

Huffman, J., Docherty, K., Mohr, C., Cubison, M., Ulbrich, I., Ziedmann, P., Onach, T. B., and Jimenez, J. L.: Chemically resolved volatility measurements of organic aerosol from different sources, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 5351–5357, doi:10.1021/Es803539d, 2009.

IPCC: Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley], 2013.

Israelevich, P. L., Levin, Z., Joseph, J. H., and Ganor, E.: Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index, *J. Geophys. Res.*, 107, 4572, doi:10.1029/2001JD002011, 2002.

Jacobson, M.: Control of fossil fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107, ACH 16–1–ACH 16–22, doi:10.1029/2001JD001376, 2002.

Jacobson, M., Turco, R., and Jensen, E.J.and Toon, O.: Modeling coagulation among particles of different composition and size, *Atmos. Env.*, 28, 1327–1338, doi:10.1016/1352-2310(94)90280-1, 1994.

Jacobson, M., Hansson, H., Noone, K. J., and Charlson, R.: Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science, *Rev. Geophys.*, 38, 267–294, doi:10.1029/1998RG000045, 2000.

Jacobson, M. Z.: Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 2001.

Jang, M., Czoschke, N. M., and Northcross, A. L.: Atmospheric Organic Aerosol Production by Heterogeneous Acid Catalyzed Reactions, *Chem. Phys. Chem.*, 5, 1646–1661, doi: 10.1002/cphc.200301077, 2004.

Jathar, S., Woody, M., Pye, H., Baker, K. R., and Robinson, A.: Chemical transport model simulations of organic aerosol in southern California: model evaluation and gasoline and diesel source contributions, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 4305–4318, doi:10.5194/acp-17-4305-2017, 2017.

Jathar, S. H., Gordon, T. D., Hennigan, C. J., Pye, H. O. T., Pouliot, G., Adams, J., Donahue, N. M., and A. L. Robinson, A. L.: Unspeciated organic emissions from combustion sources and their influence on the secondary organic aerosol budget in the United States, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, doi:10.1073/pnas.0412007, 2014.

Jenkin, M. E., Saunders, S. M., and Pilling, M. J.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, 31, 81–104, doi: 10.1016/S1352-2310(96)00105-7, 1997.

Jiang, X., Narcisse, T., Long, J., Shijie, L., Yongfu, X., and Lin, D.: Secondary organic aerosol formation from photooxidation of furan: effects of NO_x level and humidity, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2018-477, 2018.

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. M., Ehn, M., Kulmala, J. M., Tomlinson, D. R., Collins, M. J., Cubison, E., Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y. and Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L. R., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D. and Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., William, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, doi:10.1126/science.1180353, 2009.

Johnston, F., Henderson, S., Chen, Y., Randerson, J., Marlier, M. and DeFries, R., Kinney, P., Bowman, D., and Brauer, M.: Estimated Global Mortality Attributable to Smoke from Landscape Fires, *Environ. Health Perspect.*, 120, 695–701, doi:10.1289/ehp.1104422-2012, 2012.

JRC: Forest fires in Europe 2007. Report No 8, Tech. rep., EC Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Ispra, Italy, 2008.

Kaiser, J., Heil, A., Benedetti, A., Chubarova, N., Jones, L., Morcrette, J.-J., Razinger, M., Schultz, M., Suttie, M., and van der werf, G.: Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power, *Biogeosciences*, 9, 527–554, doi:10.5194/bg-9-527-2012, 2012.

Kanakidou, M. and Tsigaridis, K.: Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.*, 5, 9243–9254, doi:10.1029/1999JD901148, 2000.

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., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, doi:10.1680/acp.2005-5-1053, 2005.

Karl, T., Harley, P., Emmons, L., Thornton, B., Guenther, A., Basu, C., and Turnipseed, A. and Jardine, K.: Efficient atmospheric cleansing of oxidized organic trace gases by vegetation, *Science*, 330, 816–819, doi:10.1126/science.1192534, 2010.

Kasischke, E., Verbyla, D., Rupp, T. S., McGuire, A.D. and Murphy, K. A., Jandt, R., Barnes, J. L., Hoy, E. E., Duffy, P. A., Calef, M., and Turetsky, M. R.: Alaska's changing fire regime implications for the vulnerability of its borealforests, *Can. j. For. Res.*, 40, 1313–1324, doi: 10.1139/X10-098, 2010.

Kaskaoutis, D., Kambezidis, H., Nastos, P., and Kosmopoulos, P.: Study on an intense dust storm over Greece, *Atmos. Environ.*, 42, 6884–6896, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.05.017, 2008.

Kaskaoutis, D., Kharol, S. K., Sifakis, N., Nastos, P., Sharma, A. R., Badarinath, K., and Kambezidis, H.: Satellite monitoring of the biomass-burning aerosols during the wild-fires of August 2007 in Greece: Climate implications, *Atmos. Environ.*, 45, 716–726, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.043, 2011.

Kautzman, K. E., Surratt, J. D., Chan, M. N., Chan, A. W. H., Hersey, S. P., Chhabra, P. S., Dalleska, N. F., Wennberg, P. O., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Chemical Composition of Gas- and Aerosol-Phase Products from the Photooxidation of Naphthalene, *J. Phys. Chem.*, 114, 913–934, doi:10.1021/jp908530s, 2010.

Khalizov, A., Xue, H., and Zhang, R.: Enhanced light absorption and scattering by carbon soot aerosols internally mixed with sulfuric acid, *J. Phys. Chem.*, 113, 1066–1074, doi: 10.1021/jp807531n, 2009.

Kim, Y., Couvidat, F., Sartelet, K., and Seigneur, C.: Comparison of Different Gas-Phase Mechanisms and Aerosol Modules for Simulating Particulate Matter Formation, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 61:11, 1218–1226, doi:10.1080/10473289.2011.603999, 2011a.

Kim, Y., Couvidat, F., Sartelet, K., and Seigneur, C.: Comparison of different gas-phase mechanisms and aerosol modules for simulating particulate matter formation, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 61, 1218–1226, 2011b.

Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C., Charron, A., Besombes, J. L., and Jaffrezo, J. L.: Effect of measurement protocol on organic aerosol measurements of exhaust emissions from gasoline and diesel vehicles., *Atmos. Environ.*, 140, 176–187, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.045., 2016.

Kim, Y., Sartelet, K., and Couvidat, F.: Modeling the effect of non-ideality, dynamic mass transfer and viscosity on SOA formation in a 3-D air quality model, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 17, doi:10.5194/acp-2018-177, 2018.

King, M., Kaufman, Y., Tanré, D., and Nakajim, T.: Remote Sensing of Tropospheric Aerosols from Space: Past, Present, and Future, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 80, 2229–2259, 1999.

Kleeman, M. J. and Cass, G. R.: A 3D Eulerian source-oriented model for an externally mixed aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4834–4848, doi:10.1021/es010886m, 2001.

Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Eldering, A.: Modeling the airborne particle complex as a source-oriented external mixture, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102, 21 355–21 372, doi:10.1029/97JD01261, 1997.

Kleinman, L. I.: Low and high NO_x tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 99, 16 831–16 837, doi:10.1029/94JD01028, 1994.

Klingmuller, K., Steil, B., Br uh, C., and Tost, H. and Lelieveld, J.: Sensitivity of aerosol radiative effects to different mixing assumptions in the AEROPT 1.0 submodel of the EMAC atmospheric-chemistry-climate model, *Geosci. Model Dev.*, 7, 2503–2516, doi:10.5194/gmd-7-2503-2014, 2014.

Knote, C., Hodzic, A., and Jimenez, J. L.: The effect of dry and wet deposition of condensable vapors on secondary organic aerosols concentrations over the continental US, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 1–18, doi:10.5194/acp-15-1-2015, 2015.

Koehler, K., DeMott, P., Kreidenweis, S., Popovicheva, O., Petters, M., Carrico, C., Kireev, E., Khokhlova, T., and Shonija, N.: Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 36, 7906–20, doi:10.1039/b905334b, 2009.

Konovalov, I. B., Beekmann, M., Berezin, E. V., Petetin, H., Mielonen, T., Kuznetsova, I. N., and Andreae, M. O.: The role of semi-volatile organic compounds in the mesoscale evolution of biomass burning aerosol: a modeling case study of the 2010 mega-fire event in Russia, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 13 269–13 297, doi:10.5194/acp-15-13269-2015, 2015.

Koo, B., Knipping, E., and Yarwood, G.: 1.5-Dimensional volatility basis set approach for modeling organic aerosol in CAMx and CMAQ, *Atmospheric Environment*, 95, 158–164, doi:10.2016/j.atmosenv.2014.06.31, 2014.

Korontzi, S., McCarty, J., Loboda, T., Kumar, S., and Justice, C.: Global distribution of agricultural fires in croplands from 3 years of Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) data, *Global Biogeochem. Cy.*, 20, doi:10.1029/2005GB002529, 2006., 2006.

Krinner, G., Viovy, N., de Noblet-Ducoudre, N., Ogee, J., Polcher, J., Friedlingstein, P., Ciais, P., Sitch, S., and Prentice, I.: A dynamic global vegetation model for studies of the coupled atmosphere-biosphere system, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 19, doi:10.1029/2003GB002199, 2005.

Kroll, J., Donahue, N.M. and Jimenez, J., Kessler, S. H., Canagaratna, M., Wilson, K., Altieri, K., Mazzoleni, L., Wozniak, A., Bluhm, H., Mysak, E., Smith, J., Kolb, C., and Worsnop, D.: Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol, *Nat. Chem.*, 3, 133–9, doi:10.1038/nchem.948, 2011.

Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593–3624, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003, 2008.

Krzyzanowski, M. and Cohen, A.: Update of WHO air quality guidelines, *Air. Qual. Atmos. Health.*, 1, 7–13, doi:10.1007/s11869-008-0008-9, 2008.

Lack, D. A., Langridge, J. M., Bahreini, R., Cappa, C. D., Middlebrook, A. M., and Schwarz, J.: Brown carbon and internal mixing in biomass burning particles, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109, 14 802–14 807, doi:10.1073/pnas.1206575109, 2012.

Latham, D.: A one-dimensional plume predictor and cloud model for fire and smoke managers, General Technical Report INT-GTR-314, Intermountain Research Station, USDA Forest Service, 1994.

Lauraguais, A., Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., and Seydi, A.: Rate constant and secondary organic aerosol yields for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with sy- ringol (2,6-dimethoxyphenol), *Atmos. Environ.*, 55, 48–48, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.027, 2012.

Lauraguais, A., Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., Deboudt, K., Fourmentin, M., and Choel, M.: Atmospheric reactivity of hydroxyl radicals with guaiacol (2-methoxyphenol), a biomass burning emitted compound: Secondary organic aerosol formation and gas-phase oxidation products, *Atmos. Environ.*, 86, 155–163, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.074, 2014.

Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Korrman, 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., and Ziereis, H.: Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794, doi:10.1126/science.1075457, 2002.

Lesins, G., Chylek, P., and Lohmann, U.: A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, 107, 4094, doi:10.1029/2001JD000973, 2002.

Li, B., Yuan, H., Feng, N., and Tao, S.: Comparing MODIS and AERONET aerosol optical depth over China, *Int. J. Remote Sens.*, 30, 6519–6529, doi:10.1080/01431160903111069, 2009.

Li, Y. P., Elbern, H., Lu, K. D., Friese, E., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Wang, X. S., Wahner, A., and Zhang, Y. H. Z.: Updated aerosol module and its application to simulate secondary organic aerosols during IMPACT campaign May 2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 6289–6304, doi:10.5194/acp-13-6289-2013, 2015.

Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., and Boscolo, R., eds.: Mediterranean Climate Variability, chap. I: The Mediterranean Climate: An overview of the main characteristics and issues, pp. 1–26, Elsevier, 2006.

Lipsky, E. and Robinson, A.: Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 155–162, doi:10.1021/Es050319P, 2006.

Liu, Z., Vaughan, M., Winker, D., Kittaka, C., Getzewich, B., Kuehn, R., Omar, A., Powell, K., Trepte, C., and Hostetler, C.: The CALIPSO lidar cloud and aerosol discrimination: Version 2 algorithm and initial assessment of performance, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 26, 1198–1213, doi:10.1175/2009JTECHA1229.1, 2009.

Lu, J. and Bowman, F.: A detailed aerosol mixing state model for investigating interactions between mixing state, semivolatile partitioning, and coagulation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4033–4046, doi:10.5194/acp-10-4033-2010, 2010.

Maignan, F., Bréon, F., Fédèle, E., and Bouvier, M.: Polarized reflectances of natural surfaces: Spaceborne measurements and analytical modeling, *Remote Sens. Environ.*, 113, 2642–2650, doi:10.1016/j.rse.2009.07.022, 2009.

Maignan, F., Bréon, F.-M., Chevallier, F., Viovy, N., Ciais, P., Garrec, C., Trules, J., and Mancip, M.: Evaluation of a Global Vegetation Model using time series of satellite vegetation indices, *Geosci. Model Dev.*, 4, doi:10.5194/gmd-4-1103-2011, 2011.

Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., Briant, R., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette, A., Letinois, L., and Meleux, F.: CHIMERE-2016: From urban to hemispheric chemistry-transport modeling, *Geosci. Model Dev.*, doi:0.5194/gmd-2016-196, 2016.

Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., R., B., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette, A., Letinois, L., KosMarkakis, K., and Meleux, F.: CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling, *Geosci. Model Dev.*, 10, 2397–2423, doi:10.5194/gmd-10-2397-2017, 2017.

Majdi, M., Turquety, S., Sartelet, K., Legorgeu, C., Menut, L., and Kim, Y.: Impact of wildfires on particulate matter in the Euro-Mediterranean in 2007: sensitivity to the parameterization of emissions in air quality models, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2018-309, 2018.

Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, É., Korsakissok, I., Wu, L. and Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., and Foudhil, H.: Technical Note: The air quality modeling system Polypheus, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5479–5487, doi:10.5194/acp-7-6459-2007, 2007.

Malm, W.: Introduction to Visibility, Air Resources Division, National Park Service, Cooperative Institute for Research in the Atmosphere (CIRA), NPS Visibility Program, Colorado State University, Fort Collins, CO, 1999.

Marson, S., Trentmann, J., Winterrath, T., Yokelson, R., Christian, T., Carlson, L., Warner, W., Wolfe, L., and Andreae, M.: Intercomparison of Two Box Models of the Chemical Evolution in Biomass-Burning Smoke Plumes, *Environ. Sci. Technol.*, 55, 273–297, doi:10.1007/s10874-006-9039-5-2006, 2006.

Matsui, H., Heien, E., Aubert, J., Aurnou, J. M., Avery, M., Brown, B., Buffet, B. A., Busse, F., Christensen, U. R., Davies, C. J., Featherstone, N., Gastine, T., Glatzmaier, G. A., Gubbins, D., Guermond, J., Hayashi, Y., Hollerbach, R., Hwang, L., Jackson, A., Jones, C. A., Jiang, W. adn Kellogg, L. H., Kuang, W., Landeau, M., Marti, P., Olson, P., Ribeiro, A., Sasaki, Y., Schaeffer, N., Simitev, R. D., Sheyko, A., Silva, L., Stanley, S., Takahashi, F., Takehiro, S., Wicht, J., and Willis, A. P.: Performance benchmarks for a next generation numerical dynamo model, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5, 1586–1607, doi:10.1002/2015GC006159, 2016.

Matsui, H., Hamilton, D., and Mahowald, N. M.: Black carbon radiative effects highly sensitive to emitted particle size when resolving mixing-state diversity, *Nat. Commun.*, 9, 2041–1723, doi:10.1038/s41467-018-05635-1, 2018.

Maxwell Garnett, J. C.: Colours in metal glasses and metal films, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser.*, 3, 385–420, 1904.

May, A. A., Levin, E., Hennigan, C. J., Riipinen, I., Lee, T., Collett Jr., J., Jimenez, J. L., Kreidenweis, S. M., and Robinson, A. L.: Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: 3. Biomass burning, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 327–338, doi:10.1002/jgrd.50828, 2013.

Meier, J., Tegen, I., Heinold, B., and Wolke, R.: Direct and semi direct radiative effects of absorbing aerosols in Europe: Results from a regional model, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L09802, doi:10.1029/2012GL050994, 2012, 2012.

Menut, L., Perez Garcia-Pando, C., Haustein, K., Bessagnet, B., Prigent, C., and Alfaro, S.: Relative impact of roughness and soil texture on mineral dust emission fluxes modeling, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 6505–6520, doi:10.1002/jgrd.50313, 2013.

Middleton, P., Stockwell, W., and Carter, W.: Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmos. Environ.*, 24, 1107–1133, doi:10.1016/0960-1686(90)9007-Z, 1990.

Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys. Leipzig*, 330, 377–445, doi:10.1002/andp.19083300302, 1908.

Miller, K.: term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women, *New England Journal of Medicine*, 356, doi:10.1056/NEJMoa054409, 2007.

Mims, S., Kahn, R., Moroney, C., Gaitley, B., Nelson, D., and Garay, M.: MISR stereo heights of grassland fire smoke plumes in AustraliA, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 48, 25–35, doi:10.1109/TGRS.2009.2027114, 2010.

Mishchenko, M., Goegdzhayev, I., Cairns, B., Rossow, W., and Lacis, A.: Aerosol retrievals over the ocean by use of channels 1 and 2 AVHRR data: sensitivity analysis and preliminary results, *Appl. Opt.*, 38, 73257341, doi:0003-6935/99/367325-17, 1999.

Monahan, E. C.: In The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, chap. The ocean as a source of atmospheric particles, pp. 129–163, Kluwer Academic Publishers, 1986.

Monks, P., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R., Carslaw, K., Cooper, O., Dentener, F., Fowler, D., Frakou, E., Frost, G., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I., Jenkin, M., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M., Lee, J., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J., O'Dowd, C., Palmer, P., Parrish, D., Petzold, A., Platt, U., P Oschl, U., Prévôt, A., Reeves, C., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegrí, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., Van der Werf, G., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, C., and von Glasow, R.: Atmospheric composition change - global and regional air quality, *Atmos. Environ.*, 43, 5268–5350, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.021, 2009.

Moulin, C., Dulac, F., Lambert, C. E., Chazette, P., Jankowiak, I., Chatenet, B., and Lavenu, F.: Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103, 13 137–13 144, doi:100.1029/98JD00171, 2016.

Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Chiapello, I., Morcrette, J. J., Solmon, F., Szopa, S., Dulac, F., Collins, W., Ghan, S., Horowitz, L. W., Lamarque, J. F., Lee, Y. H., Naik, V., Nagashima, T., Shindell, D., and Skeie, R.: A 4-D climatology (1979-2009) of the monthly tropospheric aerosol optical depth distribution over the Mediterranean region from a comparative evaluation and blending of remote sensing and model products, *Atmospheric Meas. Tech.*, 6, 1287–1314, doi:10.5194/amt-6-1287-2013, 2013.

Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Michou, M., Sevault, F., Driouech, F., Meloni, D., di Sarra, A., Di Biagio, C., Formenti, P., Sicard, M., LÉon, J.-F., and Bouin, M.-N.: Dust aerosol radiative effects during summer 2012 simulated with a coupled regional aerosol–atmosphere-ocean model over the Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 3303–3326, doi:10.5194/acp-15-3303-2015, 2015.

Naehler, L., Brauer, M., Lipsett, M., Zelikoff, J., Simpson, D., Koenig, J., and Smith, R.: Woodsmoke Health Effects: A Review, *Inhalation Toxicol.*, 19, 67–106, doi: 10.1080/08958370600985875, 2006.

Nakao, S., Clark, C., Tang, P., Sato, K., and Cocker, D.: Secondary Organic Aerosol formation from phenolic compounds in the absence of NO_x, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2025–2055, doi: 10.5194/acp-11-2025-2011, 2011.

Nenes, A., Pilinis, C., and Pandis, S.: ISORROPIA: A new thermodynamic model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols, *Aquatic Geochem.*, 4, 123–152, 1998.

Nenes, A., Pandis, S., and Pilinis, C.: Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models, *Atmos. Environ.*, 33, 1553–1560, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00352-5, 1999.

Ng, N., Kroll, J., Chan, W., Chabara, P., Flagan, R., and Seinfeld, J.: Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3909–3922, doi:10.5194/acp-7-3909-2007, 2007.

Odum, J., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R., and Seinfeld, J.: Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yield, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580–2585, doi: 10.1021/es950943-1996a, 1996a.

Olariu, R., Barnes, I., Bejan, I., Arsene, C., Vione, D. and Klotz, B., and Becker, K.: FT-IR Product Study of the Reactions of NO₃ Radicals With ortho-, meta and para-Cresol, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 7729–7738, doi:10.1021/es401096w-2013, 2013.

Oppenheimer, C.: Climatic, environmental and human consequences of the largest known historic eruption: Tambora volcano (Indonesia), *SAGE journals*, 27, 230–259, doi: 10.1191/0309133303pp379, 2003.

Oshima, N., Koike, M., Zhang, Y., Kondo, Y., Moteki, N., Takegawa, N., and Miyazaki, Y.: Aging of black carbon in outflow from anthropogenic sources using a mixing state resolved model: Model development and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 114, D06 210, doi:10.1029/2008JD010680, 2009.

Pankow, J.: An absorption model of gas/particle partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 28A, 189–193, doi:10.1016/1352-2310(94)90094-9, 1994.

Pankow, J. and Asher, W.: A simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2773–2796, doi:10.5194/acp-8-2773-2008, 2008.

Pankow, J. F., Seinfeld, J. H., Asher, W. E., and Erdakos, G. B.: Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the α -pinene, β -pinene, sabinene, δ^3 -carene and cyclohexene/ozone systems, *Environmental Sci. and Tech.*, 35, 1164–1172, doi:10.1021/es001321d, 2001.

Pascal, M., Corso, M., Chanel, O., Declercq, C., Badaloni, C., Cesaroni, G., Henschel, S., Meister, K., Haluza, D., Martin-Olmedo, P., Medinaa, S., and on behalf of the Aphekomp group: Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekomp project, *Sci. Total Environ.*, 449, 390–400, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.077, 2013.

Passant, N.: Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, aEA Technology, 2002.

Péré, J. C., Bessagnet, B., Mallet, M., Waquet, F., Chiapello, I., Minvielle, F., and Pont, V. and Menut, L.: Direct radiative effect of the Russian wildfires and its impact on air temperature and atmospheric dynamics during August 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1999–2013, doi:10.5194/acp-14-1999-2014, 2014.

Pereira, M., Trigo, R. M., da Camara, C. C., Pereira, J., and Leite, S. M.: Synoptic patterns associated with large summer forest fires in Portugal, *Agric. For. Meteorol.*, 129, 11–25, doi:10.1016/j.agrformet.2004.12.007, 2005.

Pilinis, C., Pandis, S., and Seinfeld, J.: Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100, 18 739–18 754, doi:10.1029/95JD02119-1995, 1995.

Pinho, P. G., Pio, C. A., Carter, W. P. L., and Jenkin, M. E.: Evaluation of α - and β -pinene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3.1, using environmental chamber data, *J. Atmos. Chem.*, 57, 171–202, doi:10.1007/s10874-007-9071-0, 2007.

Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., and Thurston, K. I. G. D.: Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *JAMA*, 287 (9), 1132–1141, 2002.

Poukpou, A., Markakis, K., Liora, N., Giannaros, T., Zanis, P., Im, U., Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., Kaiser, J., Melas, D., Kanakidou, M., Karacostas, T., and Zerefos, C.: A modeling study of the impact of the 2007 Greek forest fires on the gaseous pollutant levels in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Res.*, 149, 1–17, doi:10.1016/j.atmosres.2014.05.015, 2014.

Pun, B. K., Seigneur, C., and Lohman, K.: Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4722–4731, doi:10.1021/es0522736, 2006.

Putaud, J.-P., Dingenaen, R. V., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H., Harrison, R., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousam, A., Kuhlbusch, T., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaumc, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., and Raes, F.: A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 44, 1308–1320, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011, 2010.

Pye, H. O. T., Appel, K. W., Napelenok, S. L., Foley, K. M., Hogrefe, C., Luecken, D. J., Bash, J. O., Roselle, S. J., Pleim, J. E., Foroutan, H., Hutzell, W. T., Pouliot, G. A., Sarwar, G., Fahey, K. M., Gantt, B., Gilliam, R. C., Heath, N. K., Kang, D., Mathur, R., Schwede, D. B., Spero, T. L., Wong, D. C., and Young, J. O.: Description and evaluation of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 5.1, *Geosci. Model Dev.*, 10, 1703–1732, doi:10.5194/gmd-10-1703-2017, 2017.

Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pereza, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallo, G., and Kleanthous, S.: African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean Basin, *Atmos. Environ.*, 43, 4266–4277, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.06.013, 2009.

Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J., and Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*, 34, 4215–4240, doi:10.1016/S1352-2310(00)00239-9, 2000.

Rao, S., Galmarini, S., and Puckett, K.: Air quality model evaluation international initiative (AQMEII), *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 92, 23–30, doi:10.1175/2010BAMS3069.1, 2011.

Réa, G.: Impact des feux de végétation sur la pollution particulaire en région Euro-Méditerranéenne et en Australie, Thèse de Doctorat, université Pierre et Marie Curie, 2015.

Réa, G., Turquety, S., Menut, L., Briant, R., Mailler, S., and Siour, G.: Source contributions to 2012 summertime aerosols in the Euro-Mediterranean region, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8013–8036, doi:10.5194/acp-15-8013-2015, 2015.

Réa, G., Paton-Walsh, C., Turquety, S., Cope, M., and Griffith, D.: Impact of the New South Wales fires during October 2013 on regional air quality in eastern Australia, *Atmos. Environ.*, 131, 150–163, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.034, 2016.

Real, E. and Sartelet, K.: Modeling of photolysis rates over Europe: impact on chemical gaseous species and aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1711–1727, doi:10.5194/acp-11-1711-2011, 2011.

Remer, L. A., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Mattoo, S., Chu, D. A., Martins, J. V., Li, R.-R., Ichoku, C., Levy, R. C., Kleidman, R. G., Eck, T. F., Vermote, E., and Holben, B. N.: The MODIS Aerosol Algorithm, Products and Validation, Special Section, *J. Atmospheric Sci.*, 62, 947–973, doi:10.1175/JAS33851, 2005.

Rémy, S., Veira, A., Paugam, R., Sofiev, M., Kaiser, J. W., Marenco, F., Burton, S. P., Benedetti, A., Engelen, R. J., Ferrare, R., and Hair, J. W.: Two global climatologies of daily fire emission injection heights since 2003, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2016, 1–42, doi:10.5194/acp-2015-1048, 2016.

Rémy, S., Veira, A., Paugam, R., Sofiev, M., Kaiser, J. W., Marenco, F., Burton, S. P. and Benedetti, A., Engelen, R. J., Ferrare, R., and Hair, J. W.: Two global data sets of daily fire emission injection heights since 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 2921–2942, doi:10.5194/acp-17-2921-201, 2017.

R'holi, Y., Clarisse, L., Clerbaux, C., Hurtmans, D., Duflot, V., Turquety, S., Ngadi, Y., and Coheur, P., F.: Exceptional emissions of NH₃ and HCOOH in the 2010 Russian wildfires, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4171–4181, doi:10.5194/acp-13-4171-2013, 2013.

Riemer, N., West, M., Zaveri, R. A., and Easter, R. C.: Simulating the evolution of soot mixing state with a particle-resolved aerosol model, *J. Geophys. Res.*, 114, D09 202, doi: 10.1029/2008JD011073, 2009.

Rio, C., Hourdin, F., and Chédin, A.: Numerical simulation of tropospheric injection of biomass burning products by pyro-thermal plumes, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3463–3478, doi:10.5194/acp-10-3463-2010, 2010.

- Robinson, A. L., Donahue, N., Shrivastava, M., Weitkamp, E., Sage, A., Grieshop, A., Lane, T., Pierce, J., and Pandis, S.: Rethinking organic aerosols; Semivolatile emissions and photochemical ageing, *Science*, 315, 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, 2007.
- Roda, F., Bellot, J., Avila, A., Escarre, A., Pitiol, J., and Terradas, J.: Saharan dust and the atmospheric inputs of elements and alkalinity to Mediterranean ecosystems, *Water Air Soil Pollut.*, 66, 277–288, doi:100.1029/98JD00171, 1993.
- Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., Debry, E., and Sportisse, B.: Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system. Part II: Model sensitivity analysis for 2001, *Atmos. Env.*, 44, 4219–4229, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.005, 2010.
- San-Miguel-Ayanz, J., Moreno, J. M., and Camia, A.: Analysis of large fires in European Mediterranean landscapes- lessons learned and perspectives, *For. Ecol. Manag.*, 294, 11–22, doi: 10.1016/j.foreco.2012.10.050, 2013.
- Sartelet, K., Debry, É., Fahey, K., Roustan, Y., Tombette, M., and Sportisse, B.: Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America, *Atmos. Environ.*, 41, 6116–6131, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.024., 2007.
- Sartelet, K., Couvidat, F., Seigneur, C., and Roustan, Y.: Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America, *Atmos. Environ.*, 53, 131–141, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.10.046, 2012.
- Sartelet, K., Legorgeu, C., Lugon, L., Maanane, Y., and Musson-Genon, L.: Representation of aerosol optical properties using a chemistry transport model to improve solar irradiance modelling., *Solar En.*, in press, 2018a.
- Sartelet, K., Zhu, S., Moukhtar, S., André, M., André, J., Gros, V., Favez, O., Brasseur, A., and Redaelli, M.: Emission of intermediate, semi and low volatile organic compounds from traffic and their impact on secondary organic aerosol concentrations over Greater Paris., *Atmos. Env.*, 180, 126–137, doi:10.1016/j.atmosenv.2018.02.031, 2018b.
- Satheesh, S. K., Srinivasan, J., and Moorthy, K. K.: Spatial and temporal heterogeneity in aerosol properties and radiative forcing over Bay of Bengal: Sources and role of aerosol transport, *J. Geophys. Res.*, 111, D08 202, doi:10.1029/2005JD006374, 2006.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atmos. Environ.*, 31, 1249–1249, doi:10.1016/S1352-2310(97)85197, 1997.
- Saunders, S. M., Pascoe, S., Johnson, A. P., Pilling, M. J., and Jenkin, M. E.: Development and preliminary test results of an expert system for the automatic generation of tropospheric VOC degradation mechanism, *Atmos. Environ.*, 37, 1723–1735, doi:10.1016/S1352-2310(03)00072-4, 2003.
- Sayer, A., Hsu, N., Bettenhausen, C., and Jeong, M.: Validation and uncertainty estimates for MODIS Collection: "Deep Blue" aerosol data, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 7864–7873, doi: 10.1002/jgrd.50600, 2013, 2013.
- Schaap, M., Apituley, A., Timmermans, R. M. A., Koelemeijer, R. B. A., and de Leeuw, G.: Exploring the relation between aerosol optical depth and PM_{2.5} at Cabauw, the Netherlands, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 909–925, doi:10.5194/acp-9-909-2009, 2009.

Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S., and Ebel, A.: Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system, *J. Geophys. res.*, 106, 28,275–28,293, doi:10.1029/2001JD000384, 2001.

Schere, K., Flemming, J., Vautard, R., and Chemel, C.: Trace Gas/Aerosolconcentrations and their impacts on continental-scale AQMEII modelling subregions, *Atmos. Environ.*, 53, 38, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.09.043, 2012.

Schneider, J.: Physics and Chemistry of Aerosols. Chapter 1 Introduction to the Atmospheric Aerosol., 2013.

Schwantes, R., Schilling, A., McVay, R., Lignell, H., Coggon, M., Zhang, X., Wennberg, P., and Seinfeld, J.: Formation of highly oxygenated low-volatility products from cresol oxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 3454–3474, doi:10.5194/acp-17-3453-2017, 2017.

Seiler, W. and Crutzen, P.: Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning, *Clim. Change*, 2, 207–247, doi:10.1007/BF00137988, 1980, 1980.

Seinfeld, J. and Pandis, S.: *Atmos. chem. phys.: From air pollution to climate change*, 1997.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2006.

Sheehan, P. and Bowman, F.: Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2129–2135, doi:10.1021/es001547g, 2001.

Shrivastava, M., Fast, J., Easter, R., Gustafson Jr., W. I., Zaveri, R. A., Jimenez, J., Saide, P., and Hodzic, A.: Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach, *Atmos. chem. phys.*, 11, 6639–6662, doi: 10.5194/acp-11-6639-2011, 2011.

Shrivastava, M. K., Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S., and Robinson, A. L.: Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D18301, doi:10.1029/2007jd009735, 2008, 2008.

Sillman, S., Logan, J. A., and Wofsy, S.: The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *J. Geophys. Res.*, 95, 1837–1851, doi: 10.1016/j.agrformet.2004.12.007, 1990.

Sofiev, M., Ermakova, T., and Vankevich, R.: Evaluation of the smoke-injection height from wild-land fires using remote-sensing data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1995–2006, doi:10.5194/acp-12-1995-2012, 2012.

Sportisse, B.: *Pollution atmosphérique. Des processus à la modélisation, Ingénierie et développement durable*, Springer., 2008.

Stanier, C., Pathak, R., and Pandis, S.: Measurements of the volatility of aerosols from α -piene ozonolysis, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2756–2763, doi:10.1021/es0519280, 2007.

Stein, A. F.: Verification of the NOAA Smoke Forecasting System: Model Sensitivity to the Injection Height, *Weather Forecast.*, 24, 379–394, doi:1.1175/2008WAF2222166.1, 2009.

Stockwell, C. E., Veres, P., Williams, J., and Yokelson, R.: Characterization of biomass burning emissions from cooking fires, peat, crop residue, and other fuels with high-resolution proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 845–865, doi:10.5194/acp-15-845-2015, 2015.

Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 25 847–25 879, doi:10.1029/97JD00849, 1997.

Stohl, A., Berg, T., Burkhardt, J. F., Fjæraa, A. M., Forster, C., Herber, A., Hov, Ø., Lunder, C., McMillan, W. W., Oltmans, S., Shiobara, M., Simpson, D., Solberg, S., Stebel, K., Strom, J., Tørseth, K., Treffeisen, R., Virkkunen, K., and Yttri, K. E.: Arctic smoke - record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 511–534, doi:10.5194/acp-7-511-2007, 2007.

Strader, R., Lurmann, F., and Pandis, S. N.: Analysis of a strong wildfire event over Valencia (Spain) during Summer 2012 - Part 1: Aerosol microphysics and optical properties, *Atmos. Environ.*, 33, 4849–4863, doi:10.1016/S1352-2310(99)00310-6, 1999.

Stroppiana, D., Brivio, P. A., Grégoire, J.-M., Liousse, C., Guillaume, B., Granier, C., Mieville, A., Chin, M., Pétron, G., Meier, J., Tegen, I., Heinold, B., and Wolke, R.: Comparison of global inventories of CO emissions from biomass burning derived from remotely sensed data, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 12 173–12 189, doi:10.5194/acp-10-12173-2010, 2010.

Stull, R. B.: Chemical transformation modules for eulerian acid deposition models,, Kluwer Academic Publishers, 1988.

Szopa, S., Aumont, B., and Madronich, S.: Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HO_x-NO_x-VOC chemistry simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2519–2538, doi:680-7324/acp/2005-5-2519, 2005.

Tombette, M., Chazette, P., Sportisse, B., and Roustan, Y.: Simulation of aerosol optical properties over Europe with a 3-D size-resolved aerosol model: Comparisons with AERONET data, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7115–7132, doi:10.5194/acp-8-7115-2008, 2008.

Tosca, M. G., Randerson, J. T. and Zender, C. S., Nelson, D. L., Diner, D. J., and Logan, J. A.: Dynamics of fire plumes and smoke clouds associated with peat and deforestation fires in Indonesia, *J. Geophys. Res.*, 116, d08 207, doi:10.1029/2010JD015148, 2011.

Tsimpidi, A., Karydis, V., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, M., Jimenez, J., and Pandis, S.: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 525–546, doi:10.5194/acp-10-525-2010, 2010.

Turquety, S., Logan, J., Jacob, D., Hudman, R., Leung, F., Heald, C., Yantosca, R. M., Wu, S., Emmons, L. K., Edwards, D., and Sachse, G.: Inventory of boreal fire emissions for North America in 2004: the importance of peat burning and pyro-convective injection, *J. Geophys. Res.*, 112, doi:10.1029/2006JD007281, 2007.

Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., Coheur, P.-F., Clerbaux, C., Josset, D., and Tsamalidis, C.: Tracking the emission and transport of pollution from wildfires using the IASI CO retrievals: analysis of the summer 2007 Greek fires, *Atmos. Chem. and Phys.*, 9, 4897–4913, doi:10.5194/acp-9-4897-2009, 2009.

Turquety, S., Menut, L., Bessagnet, B., Anav, A., Viovy, N., Maignan, F., and Wooster, M.: APIFLAME v1.0: high resolution fire emission model and application to the Euro-Mediterranean region, *Geosci. Model Dev.*, 7, 587–612, doi:10.5194/gmd-7-587-2014, 2014.

Twomey, S.: The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds, *J. Atmos. Sci.*, 34, 1149–1154, doi:10.1175/1520-0469, 1977.

Urbanski, S. P., Hao, W. M., and B., N.: The wildland fire emission inventory: western United States emission estimates and an evaluation of uncertainty, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12973–13 000, doi:10.5194/acp-11-12973-2011, 2011.

Val Martin, M., Logan, J. A., Kahn, R. A., Leung, F.-Y., Nelson, D. L., and Diner, D. J.: Smoke injection heights from fires in North America: analysis of 5 years of satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1491–1510, doi:10.5194/acp-10-1491-2010, 2010.

Val Martin, M., Kahn, R. A., Logan, J. A., Paugam, R., Wooster, M., and Ichoku, C.: Space-based observational constraints for 1-D fire smoke plume-rise models, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, n/a–n/a, doi:10.1029/2012JD018370, 2012.

Van Damme, M., Clarisse, L., Hurtmans, D., Ngadi, Y., Clerbaux, C., Dolman, A., Erisman, J., and Coheur, P.: Global distribution, time series and error characterization of atmospheric ammonia (NH_3) from IASI satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2905–2922, doi:10.5194/acp-14-2905-2014, 2014.

Van der Werf, G., Randerson, J., Giglio, L., Leeuwen, T., Chen, Y., Rogers, B., Mu, M., Marle, M. E. v., Morton, D., Collatz, G., Yokelson, R. J., and Kasibhatla, P.: Global fire emissions estimates during 1997–2016, *Earth Syst. Sci. Data*, 9, 697–720, doi:10.5194/essd-9-697-2017, 2017.

Van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R. S., Jin, Y., and van Leeuwen, T. T.: Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1707–11 735, doi:10.5194/acp-10-11707-2010, 2010.

Wang, H., Long, L., Kumar, A., Wang, W., Schemm, J.-K. E., Zhao, M., Vecchi, G., LaRow, T., Lim, Y.-K., Schubert, S., Shaevitz, D., Camargo, S., Henderson, N., Kim, D., Jonas, J., and Walsh, K.: How well do global climate models simulate the variability of Atlantic tropical cyclones associated with ENSO, *J. Climat.*, 27, 5673–5692, doi:10.1175/JCLI-D-13-00625.1, 2014.

Wesely, M.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23, 1293–1304, doi:10.1016/0004-6981(89)90153-4, 1989.

Whitburn, S., Van Damme, M., Clarisse, L., Hurtmans, D., Clerbaux, C., and Coheur, P.-F.: IASI-derived NH_3 enhancement ratios relative to CO for the tropical biomass burning regions, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 12 239–12 252, doi:10.5194/acp-17-12239-2017, 2017.

Whitby, E. R. and McMurry, P. H.: Modal aerosol dynamics modeling, *Aerosol Sci. Technol.*, 27, 673–688, doi:10.1080/02786829708965504, 1997.

Wild, O., Zhu, X., and Prather, M.: Accurate simulation of in- and below-cloud photolysis in tropospheric chemical models, *J. Atmos. Chem.*, 37, 245–282, doi:10.1023/A:1006415919030, 2000.

- Woody, M., Baker, K. P., Jimenez, J. L., Koo, B., and Pye, H.: Understanding sources of organic aerosol during CalNex-2010 using the CMAQ-VBS, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4081–4100, doi: 10.5194/acp-16-4081-2016, 2016.
- Wu, Y., de Graaf, M., and Menenti, M.: The impact of aerosol vertical distribution on aerosol optical depth retrieval using CALIPSO and MODIS data: Case study over dust and smoke regions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 122, 8801–8815, doi:10.1002/2016JD026355, 2017.
- Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M., and Whitten, G.: Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05 Final report to the US EPA, 2005.
- Yee, L., Kautzman, K., Loza, C., Schilling, K., Coggon, M., Chhabra, P., Chan, M., Chan, A., Hersey, S., Crounse, J., Wennberg, P., Flagan, R., and Seinfeld, J.: Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8019–8043, doi:10.5194/acp-13-8019-2013, 2013.
- Yokelson, R., Burling, I., Gilman, J., Warneke, C., Stockwell, C., De Gouw, J., Akagi, S., Urbanski, S., Veres, P., Roberts, J., Kuster, W. C., Reardon, J., Griffith, D. W. T., Johnson, T. J., Hosseini, S., Miller, J. W., Cocker, D., Jung, H., and Weise, D. R.: Coupling field and laboratory measurements to estimate the emission factors of identified and unidentified trace gases for prescribed fires, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 89–116, doi:10.5194/acp-13-89-2013, 2013.
- Yuan, C., Lee, C., Liu, S., Chang, J., Yuan, C., and Yang, H.: Correlation of atmospheric visibility with chemical composition of Kaohsiung aerosols, *Atmos. Res.*, 82, 663, doi: 10.1016/j.atmosres.2006.02.027, 2006.
- Zhang, Y., Huang, J., Pa dn Henze, D., and Seinfeld, J.: Role of isoprene in secondary organic aerosol foramtion on a regional scale, *J. Geophys. Res.*, 112, D20 207, doi:10.1029/2007JD008675, 2007.
- Zhu, S., Sartelet, K., and Seigneur, C.: A size-composition resolved aerosol model for simulating the dynamics of externally mixed particles: SCRAM (v 1.0), *Geosci. Model Dev.*, 8, 1595–1612, doi:10.5194/gmd-8-1595-2015, 2015.
- Zhu, S., Sartelet, K., Healy, R., and Wenger, J.: Simulation of particle diversity and mixing state over Greater Paris: A model- measurement inter-comparison, *Farad. Disc.*, 189, 547–566, doi:10.1039/C5fd00175g, 2016a.
- Zhu, S., Sartelet, K., Zhang, Y., and Nenes, A.: Three-dimensional modelling of the mixing state of particles over Greater Paris, *J. Geophys. Res.*, 121, doi:10.1002/2015JD024241, 2016b.