

Modélisation des particules dans l'atmosphère ambiante

Christian SEIGNEUR*, Emmanuelle COHEN-SOLAL**

Introduction

Réglementations sur les concentrations en particules atmosphériques

Des réglementations visant à limiter les concentrations atmosphériques en particules (PM) ont été définies dans de nombreux pays. Historiquement, les particules atmosphériques ont été réglementées en tant que fumées noires ou quantité totale en suspension. Plus récemment, des pays ont introduit la notion de particules susceptibles d'être inhalées, définies comme les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm (PM_{10}), et la notion de particules plus fines, de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$). Il faut noter que les PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ sont appelées particules fines et très fines, respectivement, en Europe, alors qu'en Amérique du Nord, les particules fines sont les $\text{PM}_{2,5}$ et les particules ultrafines sont les $\text{PM}_{0,1}$.

Il existe des effets possibles des PM sur la santé, la visibilité atmosphérique, les perturbations du bilan radiatif atmosphérique et la dégradation des bâtiments et des monuments. Certaines réglementations ont été développées afin de répondre à certains de ces effets. Nous résumons dans le tableau 1, p. 256, les réglementations existantes sur les PM en France, en Union européenne et en Amérique du Nord, et discutons quelques points importants s'y rapportant.

France

Actuellement, la réglementation porte sur les PM_{10} et les fumées noires. Les concentrations en PM_{10} sont mesurées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air soit par prélèvement sur filtre avec mesure gravimétrique associée, soit à l'aide d'appareils TEOM (Tapered Element Oscillating Micro balance). Les prélèvements sur filtre demandent

un moyennage sur plusieurs heures (normalement 24 heures) tandis que les mesures TEOM sont en continu. Ces deux méthodes donnent des résultats qui parfois diffèrent à cause de conditions de prélèvement différentes ; ces différences peuvent être réduites dans une certaine mesure en contrôlant les conditions de prélèvement [1]. Les fumées noires sont réglementées par la norme NF X43-005.

Union européenne

La directive européenne 1999/30/CE du 22 avril 1999 [2] définit deux phases pour la réglementation des PM_{10} dans l'air. La première phase s'étend du 1-01-2001 au 1-01-2005, la deuxième, du 1-01-2005 au 1-01-2010. Les valeurs seuil (voir Tableau 1, p. 256) doivent être atteintes progressivement à l'échéance de chaque phase.

Une révision de la directive est prévue fin 2003 et devrait modifier les réglementations sur les PM. Les valeurs limites des PM_{10} pourront être modifiées, des valeurs seuil pour les $\text{PM}_{2,5}$ pourront être introduites pour la première fois, voire la distinction entre composants primaires et secondaires prise en compte.

La norme EN 12341 décrit une méthode de mesure par pesée de filtres sur lesquels on a prélevé par gravimétrie des PM_{10} : il s'agit donc d'une mesure intégrée dans le temps. Il ne semble pas exister de norme sur la détermination en continu des teneurs en PM_{10} .

États-Unis

L'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis (EPA, Environmental Protection Agency) a promulgué de nouveaux seuils réglementaires de concentrations de PM en 1997. Ces seuils réglementent les concentrations moyennes sur 24 heures et les moyennes annuelles en $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} (voir Tableau 1). Les concentrations sont mesurées par une méthode gravimétrique sur un filtre soumis à des conditions standard de température (de 15 à 30 °C) et d'humidité relative (de 30 à 40 % qui peut descendre à 20 % dans le cas où l'humidité relative dans l'air ambiant est inférieure à 30 %) :

Les seuils s'appliquent suivant les cas à tous les sites, à une moyenne sur les sites, ou à certains

* Atmospheric & Environmental Research, Inc. 2682 Bishop Drive, Suite 120, San Ramon, Californie, 94583 États-Unis. Tél. : 01 42 17 07 12/06 77 05 70 81. E-mail : seigneur@aer.com.

** Renault, 1, avenue du Golf, 78288 Guyancourt Cedex, France. Tél. : 01 30 03 25 14. E-mail : emmanuelle.cohen-solal@renault.com.

Tableau 1.
Réglementations sur les particules atmosphériques en France et en Amérique du Nord.

	Fumées noires		PM ₁₀		PM _{2,5}	
	Valeur journalière	Valeur annuelle	Valeur journalière	Valeur annuelle	Valeur journalière	Valeur annuelle
FRANCE						
Valeurs guides	100-150 µg/m ³	40-60 µg/m ^{3(a)}		30 µg/m ³	—	—
Valeurs limites	250 µg/m ³ (P98) 80 µg/m ³ (P50) ^(b) 130 µg/m ³ (P50, hiver) ^(b)		125 µg/m ³ (seuil d'alerte)		—	—
UNION EUROPÉENNE						
Phase 1 (d'ici à 2005)	—	—	50 µg/m ³ (P90) ^(b)	40 µg/m ³		
Phase 2 (d'ici à 2010)	—	—	50 µg/m ³ (P98) ^(b)	20 µg/m ³		
ÉTATS-UNIS	—	—	150 µg/m ³ (moyenne arithmétique du P99 ^(b) annuel sur 3 ans)	50 µg/m ³ (moyenne arithmétique des valeurs annuelles sur 3 ans)	65 µg/m ³ (moyenne arithmétique du P98 ^(b) annuel sur 3 ans)	15 µg/m ³ (moyenne arithmétique des valeurs annuelles sur 3 ans)
CANADA	—	—	—	—	30 µg/m ³ (moyenne arithmétique du P98 ^(b) annuel sur 3 ans)	

(a) année tropique (1^{er} avril au 31 mars).

(b) Px : percentile x.

types de sites (dédiés à l'exposition des populations, par exemple). Une révision de ces seuils aura peut-être lieu en 2003.

L'EPA a également promulgué une réglementation sur la visibilité dans les parcs nationaux et espaces naturels (espaces de classe I). Elle porte sur une amélioration de la visibilité des jours les 20 % les pires vis-à-vis de la visibilité tout en maintenant la qualité des 20 % les meilleurs. La visibilité est dans ce cas établie en fonction d'un coefficient d'extinction lui-même calculé à partir des concentrations en composants des PM sur 24 heures [sulfates, nitrates, ammonium, « black carbon » (aussi appelé « elemental carbon » ou suie), carbone organique, autres espèces chimiques). C'est à notre connaissance, la seule réglementation qui aborde aussi précisément la composition des PM. Il faut cependant noter que si les concentrations limites des PM_{2,5} portent sur les concentrations massiques totales, les réseaux de surveillance des PM_{2,5} en Amérique du Nord doivent mesurer leur composition chimique afin de pouvoir déterminer les composants principaux et permettre de définir ainsi des stratégies de réduction des émissions qui tiennent compte de ces composants.

Canada

La valeur seuil utilisée au Canada concerne seulement les concentrations de PM_{2,5} mesurées sur 24 heures. Cette valeur seuil doit être atteinte d'ici 2010. La méthode de mesure n'a pas encore été spécifiée mais devrait l'être au début de l'année 2003.

Composés primaires et secondaires

Une particule atmosphérique contient un composant primaire qui a été émis dans l'atmosphère en tant que particule solide ou liquide et un ou plusieurs composants secondaires qui ont été formés dans l'atmosphère par la conversion de gaz en matière particulaire. Cette conversion peut avoir lieu par nucléation (création d'une nouvelle particule) ou par condensation (formation des composants secondaires sur une particule existant déjà).

Les particules primaires peuvent inclure, par exemple, des composés telluriques, du sel de mer, et des produits de combustion (suie, espèces organiques, métaux). Les composés particuliers secondaires comprennent principalement les sulfates

formés par l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) et du diméthylsulfure (DMS), les nitrates formés par l'oxydation des oxydes d'azote (NO_x), l'ammonium qui s'associe aux sulfates et nitrates et provient de la condensation de l'ammoniac (NH_3), et des composés organiques formés par l'oxydation de composés organiques volatils (COV) de sources anthropiques ou biogéniques. Puisque ces procédés d'oxydation dépendent des concentrations d'espèces oxydantes telles que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les radicaux hydroxyles (OH), il est nécessaire de simuler aussi les réactions entre les NO_x , COV et le monoxyde de carbone (CO) qui gouvernent la formation de ces oxydants.

Les réactions chimiques qui produisent des composés particuliers secondaires peuvent avoir lieu en phase gazeuse ou aqueuse (c'est-à-dire dans les nuages ou les brouillards), ou de façon hétérogène sur la surface des particules.

La modélisation mathématique des particules doit traiter aussi bien les particules primaires que les gaz qui mènent à la formation de produits particuliers secondaires.

La problématique PM et le transport routier

Le transport routier contribue à la fois à l'émission de particules primaires et à l'émission de composés gazeux susceptibles de se transformer en produits secondaires particuliers.

Actuellement, la réglementation et les efforts des constructeurs automobiles contribuent à limiter les émissions des nouveaux véhicules. En effet, les émissions de CO, d'hydrocarbures imbrûlés ou évaporés, de NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$), de PM ainsi que de fumées diesel doivent être inférieures à des seuils réglementaires imposés, différents suivant les pays. Ces contrôles sont réalisés sur des véhicules neufs suivant des procédures standardisées (conditions de température, cycles de conduite, etc.). C'est une condition pour autoriser la commercialisation d'un véhicule, si bien que ces aspects sont assurés par les constructeurs automobiles dès la conception des moteurs et véhicules. Il faut noter que ces réglementations ne permettent ni de prévoir les émissions effectives d'un véhicule dans la rue qui dépendent du type de trafic, du carburant utilisé, de l'entretien du véhicule, voire des pratiques de conduite de son conducteur, etc., ni de prévoir leur effet sur la qualité de l'air ambiant. Au cours de l'utilisation du véhicule après sa vente, des contrôles techniques sont effectués à divers moments de sa vie, sous la responsabilité du propriétaire. Mais dans ce cadre la liste des polluants suivis est bien plus restreinte (en France : CO et opacités des fumées diesel ; en Grèce : les hydrocarbures et le CO, etc.).

Il existe des estimations des émissions in situ en composés réglementés par diverses sources. Pour la France, le Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA)

publie chaque année des inventaires des émissions de polluants atmosphériques au titre de divers programmes liés à la qualité de l'air. Les derniers chiffres donnent la situation pour 2000 [3].

En ce qui concerne les précurseurs de composés secondaires, la contribution du trafic est généralement en baisse entre 1990 et 2000. En 10 ans, la contribution du transport routier au SO_2 est passé de 10 % à 3 % dans un contexte de diminution de moitié des émissions totales de SO_2 , grâce à la diminution du taux de soufre dans les carburants. Pour les NO_x , le transport routier demeure le principal contributeur, mais avec une contribution qui est passée de 57 % en 1990 à 51 % en 2000 (grâce à la généralisation des systèmes de dépollution par catalyse) dans un contexte de baisse des émissions totales en NO_x de près de 25 %. En ce qui concerne les COV non méthaniques, les transports routiers contribuent de moins en moins à leurs émissions puisque l'on passe d'une contribution de 32 % en 1990 à 18 % en 2000, à nouveau dans un contexte de diminution de plus de 26 % de la quantité totale de COV anthropiques et biotiques (ou 31 % pour les COV anthropiques seulement). La contribution du transport s'est trouvée améliorée par l'introduction de techniques de réduction drastique des évaporations du réservoir et des circuits d'alimentation du moteur des véhicules essence ainsi que par l'augmentation du parc diesel. Par ailleurs, le transport est toujours le principal contributeur aux émissions de CO mais avec une contribution qui passe de 56 % en 1990 à 37 % en 2000 et, qui plus est, dans un contexte de baisse de moitié des émissions totales de CO pendant la décennie. L'exception à ces diminutions est le cas de l'ammoniac puisque la part du transport tend à augmenter en raison de l'usage des pots catalytiques dont la chimie entraîne la formation de NH_3 et ce dans un contexte de (faible) hausse des émissions. Ce résultat doit être relativisé par le fait qu'en France l'ammoniac demeure encore largement émis par l'agriculture (98 % en 1990, 96 % en 2000).

La détermination des émissions de particules primaires est encore entachée d'une incertitude très élevée. Néanmoins, le CITEPA a estimé que le transport contribue à un peu plus de 11 % des particules totales, à 19 % des PM_{10} , et à 24 % des $\text{PM}_{2,5}$ [3].

La connaissance des seules émissions du transport routier, ainsi que des perspectives de diminution de celles-ci, ne permettrait pas mieux de prévoir a priori leur impact sur les concentrations atmosphériques en PM ou en ozone, l'une et l'autre étant fortement dépendantes d'interactions chimiques avec des éléments provenant d'autres sources (industrielles, résidentielles, agricoles, naturelles...). La connaissance de l'impact des sources d'émission sur les concentrations et les compositions des PM est pourtant fondamentale afin d'assurer une stratégie de contrôle des émissions la plus efficace possible.

L'utilisation de modèles numériques représentant les principales étapes de la production de particules

(composés primaires et secondaires) est, par conséquent, nécessaire si l'on veut réaliser des études d'impact et conduire des études prospectives afin de définir les stratégies optimales pour la maîtrise des émissions.

Modélisation des particules

Les principaux procédés qui gouvernent les concentrations des particules dans l'atmosphère ambiante sont résumés dans la figure 1. Nous discutons ci-dessous ces procédés dans le contexte de la simulation des particules atmosphériques.

Émissions

Un inventaire d'émissions pour la simulation des particules doit inclure bien sûr les particules primaires, mais aussi tous les composés chimiques gazeux qui peuvent mener à la formation de composés condensables ou d'oxydants. Ces composés gazeux comprennent les polluants suivants : NO_x , COV, SO_2 , SO_3 (ou H_2SO_4), CO et NH_3 . Une spéciation chimique est nécessaire pour les NO_x (NO et NO_2) et les COV (alcane, alcène, composés aromatiques, isoprène, monoterpènes, composés biogéniques oxygénés, aldéhydes, etc.). Un inventaire d'émissions des particules primaires doit séparer les $\text{PM}_{2.5}$ et les PM_{10} et fournir, dans la mesure du possible, une

spéciation chimique (par exemple, sulfates, suie, composés organiques et autres).

Météorologie

En raison de l'importance des processus humides pour la chimie des composants particuliers secondaires, la description des conditions météorologiques doit absolument prendre en compte les nuages, les brouillards et les précipitations.

Les modèles météorologiques qui peuvent fournir les champs tridimensionnels (3D) des vents, des températures, de la pression, de la vapeur d'eau, des nuages et des précipitations nécessaires aux simulations de la qualité de l'air sont diagnostiques ou pronostiques. Les modèles diagnostiques créent les champs météorologiques à partir d'interpolations de données météorologiques. Ces interpolations peuvent être totalement objectives ou peuvent utiliser des contraintes qui permettent, par exemple, d'assurer la conservation de la masse ou de prendre en compte l'effet du relief. Les modèles pronostiques utilisent les équations fondamentales de la conservation de la masse, de la chaleur et de la quantité de mouvement. Certains modèles pronostiques utilisent l'hypothèse d'une atmosphère hydrostatique qui permet de négliger les accélérations verticales par rapport à la force de gravité. Cette hypothèse n'est pas valable pour la simulation de phénomènes à des échelles spatiales

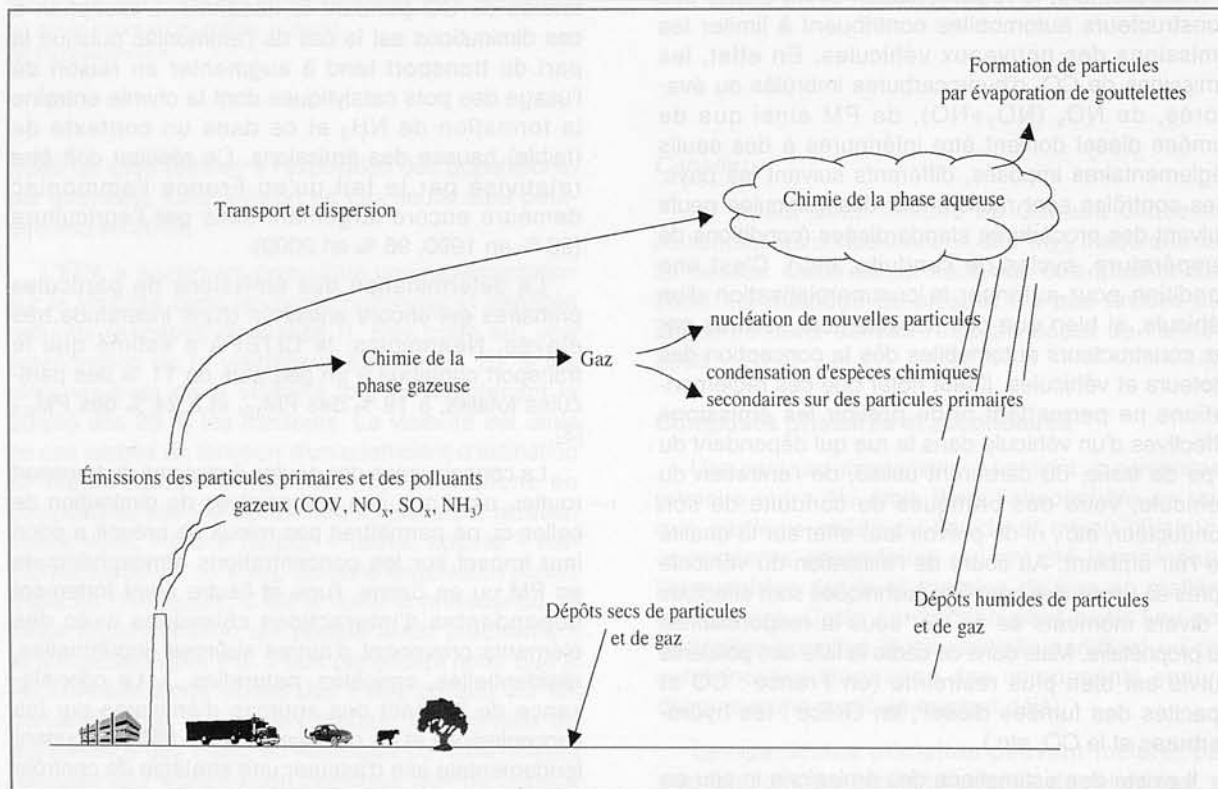


Figure 1.

Description schématique des principaux phénomènes qui gouvernent les concentrations ambiantes de particules atmosphériques.

finies (moins de 5 à 10 km) tels que l'effet de nuages convectifs, les régions à fort relief et les zones côtières avec brises de mer. Dans ces cas, il est préférable d'utiliser des modèles non hydrostatiques. La précision des modèles pronostiques peut être considérablement améliorée par l'utilisation de techniques d'assimilation de données expérimentales [4].

En général, les modèles diagnostiques sont utilisés pour des conditions météorologiques relativement simples (faible relief, absence de fronts, etc.) et où les données météorologiques sont suffisantes pour représenter la région étudiée. Cependant, les modèles pronostiques sont de plus en plus utilisés car la pollution par les particules atmosphériques couvre des régions assez vastes et demande souvent la caractérisation de plusieurs saisons avec des météorologies complexes.

La simulation des nuages et brouillards est très importante car certaines espèces condensables (sulfates, nitrates et certains composés organiques) sont formées plus rapidement en présence de gouttelettes. Le rayonnement solaire est également modifié par la présence de nuages. Enfin, les précipitations peuvent réduire considérablement les concentrations de particules soit par activation en gouttelettes dans les nuages, soit par lessivage sous les nuages qui précipitent sous forme de pluie. Malheureusement, les modèles météorologiques ont généralement beaucoup de difficultés à prédire les emplacements et périodes exacts où les nuages se trouvent et où les précipitations se produisent, surtout dans des conditions complexes (en région montagneuse, par exemple).

Transport et dispersion

Les phénomènes de transport des polluants atmosphériques sont généralement décomposés en deux types : ceux qui peuvent être représentés par les champs de vent moyen et ceux qui doivent être représentés en tant que fluctuations turbulentes autour de ces valeurs moyennes.

Dans les modèles de qualité de l'air, le transport associé au champ de vent moyen est généralement décomposé en deux termes : un transport advectif (3D) qui est résolu par la maille du modèle et un transport convectif (par exemple en présence de cumulus) qui est traité à une résolution inférieure à la maille du modèle, en mode sous-maille, de façon paramétrique. La simulation du transport advectif crée des problèmes numériques car l'équation mène à la diffusion numérique et dans certains cas à des phénomènes d'oscillations. Des algorithmes ont été développés pour minimiser cette diffusion numérique et ces oscillations mais leur performance doit être étudiée pour une grande variété de conditions afin de s'assurer de leur précision.

La simulation de la turbulence atmosphérique est un problème extrêmement difficile car son aspect aléatoire est simplifié au moyen d'algorithmes qui sont par nécessité souvent déterministes. Dans de

nombreux modèles 3D, la « fermeture » de l'équation de transport turbulent est résolue au premier ordre (K-diffusion). Une fermeture d'un ordre plus élevé, telle que le permet l'utilisation d'algorithmes représentant l'énergie cinétique turbulente (TKE), est employée dans quelques modèles. Une autre méthodologie utilisée pour des conditions atmosphériques instables est le mélange convectif asymétrique dans lequel le transport vertical des polluants est effectué entre des couches du modèle qui ne sont pas nécessairement adjacentes.

Transformations chimiques

Simuler la formation des espèces chimiques condensables demande de prendre en compte les réactions de la phase gazeuse qui forment des oxydants et des produits condensables, les réactions de la phase aqueuse qui forment des composés qui peuvent passer en phase particulaire après l'évaporation des gouttelettes de nuage ou brouillard, et les réactions hétérogènes qui prennent place à la surface des particules.

Chimie de la phase gazeuse

Les réactions de la phase gazeuse qui doivent être simulées dans un modèle de particules comprennent les réactions qui mènent à la formation d'espèces oxydantes telles que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux hydroxyles (OH) et les radicaux nitrates (NO_3), ainsi que les réactions qui mènent à l'oxydation du SO_2 en sulfates, des NO_x en nitrates et des COV en composés organiques condensables.

Les oxydants sont formés quand les NO_x et COV réagissent en présence de rayonnement solaire. Plusieurs mécanismes chimiques ont été développés pour simuler ce genre de réactions. Ils diffèrent principalement par leur façon de traiter la chimie des COV qui demande quelques simplifications en raison du très grand nombre de COV et de leurs produits.

La formation des espèces minérales condensables est bien connue (voir Figure 2, p. 260). Pendant la journée, les radicaux OH peuvent oxyder SO_2 et NO_2 en acide sulfurique (H_2SO_4) et en acide nitrique (HNO_3) respectivement (ces réactions peuvent aussi avoir lieu la nuit sous certaines conditions mais avec une cinétique beaucoup plus lente). De nuit, la réaction de NO_2 avec O_3 forme des radicaux NO_3 (ces radicaux sont détruits par photolyse très rapidement pendant la journée suivante). Les radicaux NO_3 réagissent avec NO_2 pour former N_2O_5 qui peut soit se décomposer en ses précurseurs, soit être hydrolysé en HNO_3 . Les radicaux NO_3 peuvent aussi réagir avec certains COV pour former HNO_3 .

La formation des espèces organiques condensables est beaucoup plus complexe et, par conséquent, moins bien connue. Les COV précurseurs peuvent être anthropiques aussi bien que biogéniques. Parmi les COV anthropiques, les alcanes, alcènes et aldéhydes à longues chaînes et les composés aroma-

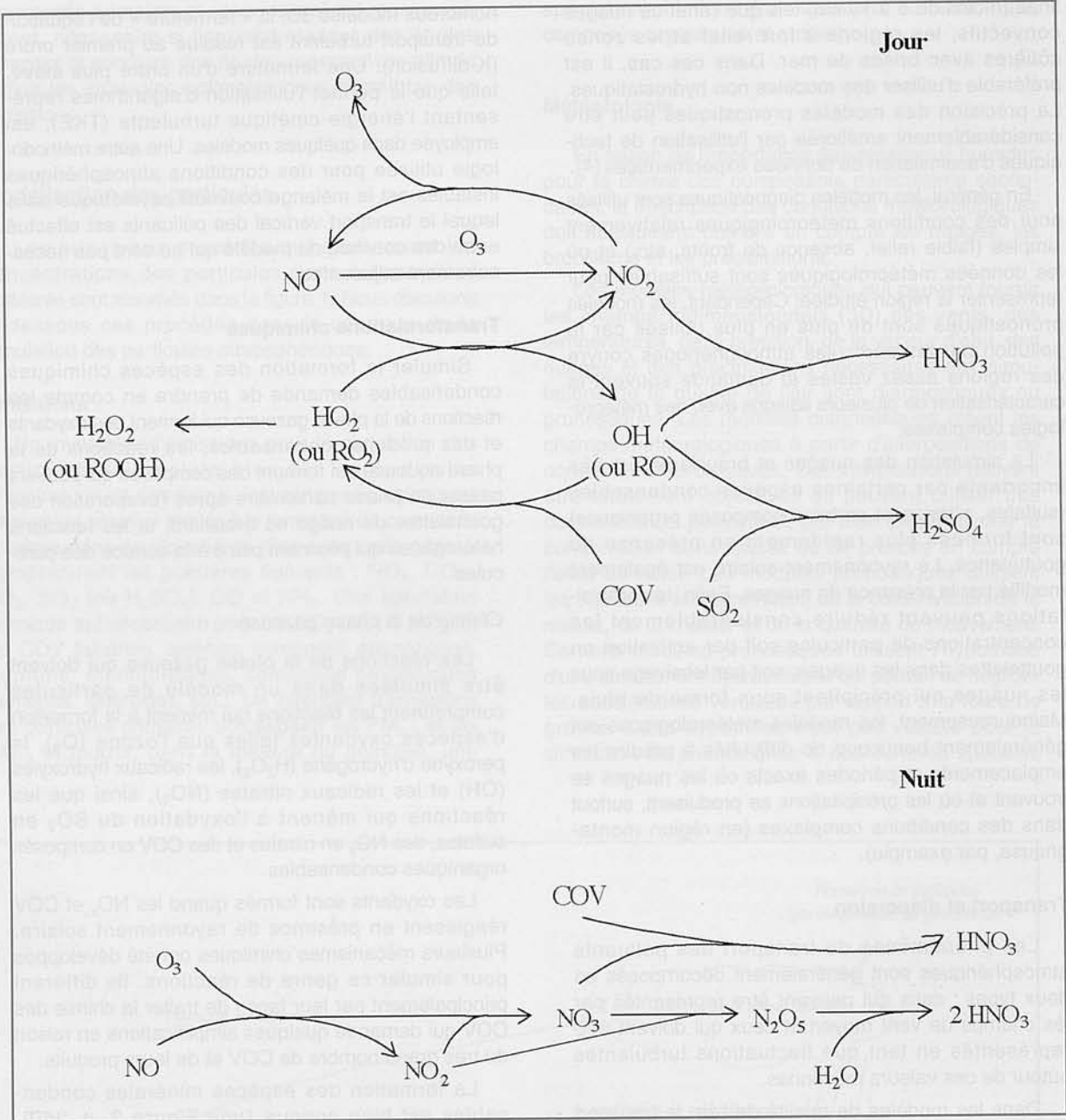


Figure 2.
Description simplifiée de la formation en phase gazeuse
de H_2SO_4 et de HNO_3 .

tiques peuvent donner lieu à des produits condensables. Parmi les COV biogéniques, les terpènes, sesquiterpènes et certains composés oxygénés produisent des espèces condensables. En revanche, l'isoprène et le méthylbuténol (MBO) qui sont des précurseurs d' O_3 ne produisent pas d'aérosols. Les COV sont oxydés principalement par les radicaux OH de jour et par les radicaux NO_3 de nuit et, dans le cas des alcènes et terpènes, par O_3 .

Chimie de la phase aqueuse

L'oxydation du SO_2 en sulfates est beaucoup plus rapide en phase aqueuse qu'en phase gazeuse. Elle

a lieu principalement par réaction du SO_2 dissous (sulfite et bisulfite) avec O_3 , H_2O_2 et O_2 (cette dernière réaction étant catalysée par le fer et le manganèse). En présence de gouttelettes, l'hydrolyse de N_2O_5 en nitrate est accélérée et les radicaux NO_3 peuvent être convertis en ions nitrates. D'autres réactions minérales peuvent aussi être importantes sous certaines conditions [5]. Des auteurs ont suggéré que la formation d'espèces organiques condensables se produit aussi dans la phase aqueuse [6, 7].

La chimie de la phase aqueuse influence aussi la formation des oxydants. L'effet des nuages sur la formation de l' O_3 fut d'abord identifié par Seigneur et

Saxena [8] et a été étudié par d'autres groupes depuis [9, 10].

Les particules de sel marin et de poussières telluriques peuvent avoir une influence importante sur la chimie des gouttelettes, car 1) elles peuvent modifier le pH des gouttelettes (et, par conséquent, la cinétique de certaines réactions) et 2) leurs composants (chlore, métaux lourds) peuvent aussi contribuer à l'oxydation du SO_2 .

Réactions hétérogènes

Dans certaines régions du globe, les concentrations de poussières peuvent être très élevées (de l'ordre de plusieurs centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ces poussières peuvent alors influencer la formation des oxydants et des acides [11, 12]. Par exemple, le transport de sable du Sahara vers le sud de l'Europe peut être une source suffisante de poussières pour modifier la cinétique de certaines réactions. Les réactions hétérogènes importantes comprennent la neutralisation du SO_2 par les poussières calcaires, la combinaison de radicaux HO_2 pour former H_2O_2 , la transformation du NO_2 en HNO_2 et HNO_3 , la conversion de radicaux NO_3 en HNO_3 , et l'hydrolyse de N_2O_5 en HNO_3 [10, 11].

Équilibres gaz/particules

Les espèces condensables sont distribuées entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon leur propriétés thermodynamiques, la composition chimique des particules, la température ambiante et l'humidité relative. Pour les particules $\text{PM}_{2.5}$, l'équilibre gaz/particules est atteint assez rapidement. En revanche, pour les particules plus grosses, la diffusion entre la phase gazeuse et la surface des particules est trop lente pour qu'on fasse l'hypothèse d'équilibre instantané et elle doit être prise en compte.

La conversion de molécules gazeuses en phase particulaire a lieu soit par nucléation (c'est-à-dire formation d'une nouvelle particule), soit par condensation (augmentation de la masse d'une particule existante). La nucléation n'est importante que pour des espèces qui ont une pression de vapeur saturante extrêmement faible (par exemple H_2SO_4) et encore, seulement dans le cas où le taux de production de la vapeur est très élevé et l'atmosphère assez propre. Sinon la condensation sur les particules ambiantes prévaut.

Composés minéraux

H_2SO_4 a une pression de vapeur saturante tellement faible qu'il est essentiellement en phase particulaire. Là, il peut être neutralisé par NH_3 et former des sels d'ammonium (voir Tableau 2a, p. 262). Ces sels sont déliquescents et absorbent l'eau quand l'humidité croît. HNO_3 , par contre, a une pression de vapeur saturante assez élevée et ne passe en phase particulaire que par dissolution dans des particules

aqueuses ou par réaction avec un composé gazeux, NH_3 , ou des composés particuliers (sel de mer, poussières calcaires) (voir Tableau 2b, p. 262).

Les équilibres gaz/particules des composés minéraux sont calculés soit en minimisant l'énergie de Gibbs du système, soit en résolvant les équations des équilibres chimiques. Les modèles thermodynamiques les plus simples ne traitent que sulfate, nitrate, ammonium, et eau, alors que les modèles les plus avancés traitent aussi sodium, potassium, calcium, magnésium, chlore et carbonate (c'est-à-dire, le sel de mer et les poussières telluriques).

Composés organiques

Les composés organiques peuvent passer en phase particulaire par nucléation (si leur pression de vapeur saturante est très faible), par condensation (quand leur pression partielle dépasse leur pression de vapeur saturante), par adsorption sur la surface de certaines particules (suies), par absorption dans des particules organiques, et enfin par dissolution dans des particules aqueuses. Les processus prédominants dans les changements de phase dépendent de la nature du composé organique en jeu.

Granulométrie

Les phénomènes qui gouvernent la granulométrie des particules comprennent la nucléation (formation de nouvelles particules ultrafines), la coagulation (collision et agglomération de deux particules pour former une nouvelle particule) et les conversions gaz/particules telles que condensation (passage en phase particulaire) et évaporation (passage en phase gazeuse). De plus, des transformations intraparticulaires telles que des changements de phase (solide/liquide) modifient la masse volumique des particules et, indirectement, leur dynamique et leur granulométrie.

La nucléation de nouvelles particules augmente la masse et le nombre des particules. Les phénomènes qui mènent à la nucléation sont encore assez mal connus. Woo et al. [13] ont mesuré la nucléation de particules et ont identifié trois régimes principaux selon la taille des nouvelles particules. Un de ces régimes (particules de diamètre de 3 à 10 nm) a pu être associé à la nucléation de molécules de H_2SO_4 , NH_3 et H_2O [14], mais les deux autres régimes (de 10 à 30 nm et de 30 à 45 nm) restent pour l'instant mystérieux et, par conséquent, ne sont pas simulés. La coagulation ne change pas la masse particulaire mais décroît le nombre des particules et modifie le spectre des tailles vers des particules plus grosses. La coagulation est généralement assez lente pour qu'on néglige son effet sur les transformations des particules. Elle peut cependant être importante si l'on veut suivre l'évolution de particules primaires de composition différente à des échelles régionales.

Les phénomènes de condensation et d'évaporation ne changent pas le nombre de particules mais ils

Tableau 2a.
Neutralisation des sulfates particuliers.

Réaction	Sel
$H_2SO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4HSO_4$	Bisulfate d'ammonium
$NH_4HSO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$	Sulfate d'ammonium
$NH_4HSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_3H(SO_4)_2$	Letovicite

Tableau 2b.
Formation des nitrates particuliers.

Réaction(s)	Phénomène physico-chimique
$HNO_3(g) \rightarrow HNO_3(aq) \rightarrow H^+ + NO_3^-$	Dissolution en particules aqueuses
$HNO_3(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4NO_3(aq, s)$	Formation de nitrate d'ammonium
$HNO_3(g) + XCl(aq, s) \rightarrow HCl(g) + XNO_3(aq, s)$	Déplacement du chlorure d'un sel avec cation monovalent (X = Na, K)
$2 HNO_3(g) + YCl_2(aq, s) \rightarrow 2 HCl(g) + Y(NO_3)_2(aq, s)$	Déplacement du chlorure d'un sel avec cation divalent (Y = Mg, Ca)
$2 HNO_3(g) + X_2CO_3(aq, s) \rightarrow CO_2(g) + 2 XNO_3(aq, s) + H_2O$	Déplacement du carbonate d'un sel avec cation monovalent (X = Na, K)
$2 HNO_3(g) + YCO_3(aq, s) \rightarrow CO_2(g) + Y(NO_3)_2(aq, s) + H_2O$	Déplacement du carbonate d'un sel avec cation divalent (Y = Mg, Ca)

(g) : gazeux ; (aq) : aqueux ; (s) : solide.

modifient la masse particulaire ainsi que le spectre des tailles.

La composition chimique des particules varie en général selon leur taille. Par exemple, le nitrate d'ammonium qui est formé par la condensation des composés gazeux HNO_3 et NH_3 se trouve principalement dans les $PM_{2,5}$ alors que le nitrate de sodium qui se forme quand HNO_3 réagit avec les particules de sel marin se trouve principalement dans les particules plus grosses. De plus, des particules qui ont la même taille peuvent avoir des compositions chimiques différentes en raison d'origines (émissions) et d'évolutions (condensation) différentes.

Dépôts

Les particules disparaissent de l'atmosphère par dépôts secs ou humides. Ces phénomènes sont donc très importants car ils influencent fortement la durée de vie des particules atmosphériques et, par conséquent, leurs concentrations ambiantes.

Dépôts secs

Les dépôts secs ont lieu quand les gaz ou particules entrent en contact avec des surfaces (végétation, sol, bâtiments). Le phénomène peut être décomposé en trois étapes successives : un transport par mélange turbulent qui met les polluants gazeux

ou particulaires près de la surface, un transport par diffusion brownienne qui transfère les polluants sur la surface et, pour les gaz, une réaction ou adsorption sur la surface. Les grosses particules sont aussi influencées par la gravité, et la sédimentation de ces particules doit donc être prise en compte séparément [15]. La vitesse de dépôt des particules dépend fortement de leur taille. Les plus petites particules sont déposées rapidement par mouvements browniens et les plus grosses particules sont déposées rapidement par sédimentation. En revanche, les particules de diamètre entre 0,1 et 1 μm peuvent rester dans l'atmosphère pendant plusieurs jours avant d'être déposées.

Dépôts humides

Les précipitations (pluie, neige, grêle, dépôts occultes des nuages de montagne et brouillards) mènent aux dépôts humides des gaz solubles et des particules. Les particules peuvent entrer dans le nuage et servir de noyaux de condensation pour la formation de gouttelettes ou peuvent entrer en collision avec des gouttelettes soit dans le nuage, soit sous le nuage (gouttes de pluie). Ces phénomènes dépendent fortement de la taille des particules. Les particules de diamètre inférieur à 0,35 μm sont moins souvent activées en gouttelettes que les particules plus grosses. La collision avec les gouttelettes est aussi

plus fréquente avec les particules très petites (mouvements browniens) ou très grosses (inertie) et les particules de diamètre entre 0,1 et 1 μm sont déposées par les précipitations beaucoup plus lentement que les autres.

Les outils de simulation

La simulation des particules atmosphériques doit permettre de traiter des problèmes qui couvrent des échelles spatiales et temporelles considérables. D'une part, la durée de vie d'une particule fine dans l'atmosphère en l'absence de précipitation est de plus d'une semaine. Le transport à longue distance peut donc jouer un rôle important et il est nécessaire de pouvoir simuler des régions qui couvrent plusieurs centaines de kilomètres, voire plusieurs milliers de kilomètres. D'autre part, l'exposition à des concentrations élevées de particules peut avoir lieu près de certaines sources d'émissions telles que les voies routières et il est souhaitable de pouvoir aussi représenter cette pollution de proximité à des échelles de l'ordre de quelques mètres. Les réglementations qui ont été mentionnées en introduction couvrent des échelles de temps qui s'étendent de la journée à plusieurs années. De plus, l'étude de certains phénomènes particuliers demande une résolution beaucoup plus fine (une heure ou moins). Par conséquent, il faudrait pouvoir disposer de modèles susceptibles de fournir des données de sortie avec une résolution horaire, tout en simulant des périodes qui couvrent au minimum plusieurs jours et, si possible, une ou plusieurs années.

Nous proposons une méthodologie à deux vitesses pour simuler les particules atmosphériques. D'une part, des modèles 3D à maillage spatial peuvent être utilisés pour simuler la pollution de fond à des échelles spatiales qui couvrent des étendues de plusieurs milliers de kilomètres mais qui offrent une résolution horizontale (taille de la maille) de l'ordre du kilomètre ; ces modèles ont généralement un pas de temps horaire mais peuvent simuler des périodes allant de quelques jours jusqu'à une année. D'autre part, des modèles de dispersion de panache peuvent être utilisés pour simuler la pollution de proximité.

Pollution de fond

Il existe plusieurs types de modèles mathématiques qui permettent de simuler la pollution de fond. Les modèles eulériens (qui utilisent une maille fixe dans l'espace) et les modèles lagrangiens (qui suivent une trajectoire moyenne du vent) représentent les deux catégories principales de modèles. Seigneur et al. [16] ont recommandé l'utilisation de modèles eulériens pour la simulation des particules et nous analysons ci-dessous les caractéristiques principales des modèles de ce type actuellement disponibles. Notre discussion sera spécialisée dans les aspects qui sont spécifiques aux particules car ceux liés aux phénomènes de transport, de nuages et de dépôts ont été

traités auparavant pour les modèles qui simulent la formation de l'ozone [17] ou les pluies acides [18].

Les mécanismes chimiques

Les mécanismes chimiques utilisés pour simuler la pollution atmosphérique en phase gazeuse peuvent être catégorisés de la façon suivante.

- Mécanismes détaillés qui comprennent de l'ordre d'un millier d'espèces chimiques et plusieurs milliers de réactions (par exemple : MCM V2.0 avec 3 603 espèces et 10 500 réactions [19]).
- Mécanismes réduits qui utilisent les groupes organiques fonctionnels pour représenter la chimie des COV (par exemple : CBM-IV [20]).
- Mécanismes réduits qui utilisent des molécules représentatives de classes de COV telles que les alcanes à chaîne courte (par exemple : RADM2 [21] ; RACM [22] ; SAPRC [23] ; ReLACS [24]).
- Mécanismes réduits qui utilisent des molécules représentatives de classes de COV mais dont la représentation peut évoluer au cours de la simulation (« morphécules »).

Pour l'instant, seuls les mécanismes réduits qui utilisent des groupes organiques fonctionnels ou des molécules représentatives fixes sont utilisés dans les modèles 3D. Dodge [25] a présenté une excellente discussion de ces mécanismes pour la simulation de l'ozone et d'autres oxydants.

Pour la simulation des composés particuliers secondaires, ces mécanismes doivent être augmentés au moyen d'une réaction pour l'oxydation du SO_2 par les radicaux OH (voir Figure 2, p. 260) et de plusieurs réactions pour la formation de COV condensables. Deux méthodologies ont été utilisées pour représenter la chimie des COV condensables. D'une part, certains mécanismes utilisent une méthodologie empirique où des taux de formation de COV condensables sont appliqués sur les COV émis par les sources anthropiques et biogéniques. Ces taux de formation sont obtenus en général à partir d'expériences en laboratoire (par exemple : Odum et al. [26] ; Griffin et al. [27]). D'autre part, des mécanismes ont été développés, qui représentent les différentes étapes qui mènent des COV précurseurs aux COV condensables (par exemple : Griffin et al. [28]).

Plusieurs mécanismes existent pour simuler la chimie de la phase aqueuse. Ces mécanismes peuvent utiliser les quelques réactions principales qui oxydent le SO_2 en sulfate [29, 30] ou inclure de l'ordre d'une centaine de réactions prenant en compte la chimie des radicaux, des chlorures et du carbonate et leurs effets sur la formation des sulfates et nitrates [5, 31, 32].

Les réactions hétérogènes qui se produisent sur la surface des particules et des gouttelettes [10] ont aussi été incorporées dans certains modèles.

Les aérosols minéraux

La simulation de la formation des sulfates et nitrates particuliers nécessite le calcul de l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Les modèles qui utilisent la minimisation de l'énergie de Gibbs demandent de larges ressources de calcul et ne sont donc pas utilisés dans les modèles 3D. Ce sont donc des modèles qui résolvent les équations d'équilibres thermodynamiques qui sont utilisés. Certains de ces modèles utilisent des hypothèses simplificatrices qui permettent de réduire le nombre d'équilibres thermodynamiques à prendre en compte selon le régime chimique de l'atmosphère (par exemple, s'il n'y a pas suffisamment de NH_3 pour neutraliser H_2SO_4 , la formation de nitrate d'ammonium n'est pas prise en compte). Ces modèles tels que MARS-A [33], SEQUILIB [34] et ISORROPIA [35] ont des temps de calcul raisonnables qui rendent leur utilisation dans des modèles 3D assez facile. Ces modèles simulent sulfate, nitrate et ammonium et, dans le cas d'ISORROPIA et de SEQUILIB, le sodium et le chlore. En revanche, pour la simulation des espèces telluriques telles que potassium, calcium, magnésium et carbonate, il faut utiliser des modèles plus avancés tels que SCAPE2 [36] ou EQUISOLV II [37]. Ces deux modèles ont des besoins de calcul plus intenses et n'ont été utilisés jusqu'à présent que dans des modèles de type « recherche ». D'excellentes comparaisons de ces modèles sont présentées par Ansari et Pandis [38] et par Zhang et al. [39].

Ces modèles thermodynamiques calculent une situation d'équilibre multiphase. Cependant, pour les particules de diamètre de $1\text{ }\mu\text{m}$ ou plus, l'équilibre n'est pas atteint instantanément et il est nécessaire de prendre en compte le transfert des molécules entre la phase gazeuse et la surface de la particule. Ce calcul peut prendre beaucoup de temps s'il est fait de façon explicite [36] et des hypothèses simplificatrices (temps de transfert massique calculé seulement pour les particules de diamètre supérieur à $2,5\text{ }\mu\text{m}$, par exemple) sont recommandées pour les modèles 3D [40].

Les aérosols organiques

Il y a un grand nombre de composés organiques qui peuvent être présents en phase particulaire et, actuellement, seulement 10 à 20 % de la masse particulaire organique peut être identifiée de façon moléculaire. Par conséquent, il existe de grandes incertitudes sur la composition moléculaire des aérosols organiques.

Les modèles qui simulent les aérosols organiques utilisent les concentrations de COV condensables et d'autres caractéristiques (propriétés thermodynamiques, concentrations de particules) pour calculer les concentrations de COV en phase particulaire. Trois grandes catégories de modèles sont utilisées dans les modèles 3D.

Les premiers modèles d'aérosols organiques ont utilisé la pression de vapeur saturante des produits condensables pour calculer la fraction qui passait en phase particulaire. Cette méthodologie a été modifiée quand il est apparu que certains COV pouvaient passer en phase particulaire par absorption dans des particules organiques, même si leur pression de vapeur partielle était inférieure à leur pression de vapeur saturante. Des données expérimentales obtenues en laboratoire (voir plus haut) sont souvent utilisées pour paramétrer ces équilibres thermodynamiques entre phase gazeuse et phase particulaire organique. Développé plus récemment, le modèle MADRID prend aussi en compte le fait que certains COV sont solubles en phase aqueuse et peuvent, par conséquent, se condenser sur des particules minérales aqueuses. Ce modèle utilise une méthodologie fondée sur une représentation moléculaire des particules organiques [41] et il a été couplé avec le mécanisme chimique de Griffin et al. [28] qui fournit les produits condensables avec une résolution moléculaire explicite. Cependant, beaucoup d'efforts sont encore nécessaires car le nombre d'espèces organiques qui peuvent être en phase particulaire est très important et les propriétés thermodynamiques de ces espèces sont souvent très mal connues.

La granulométrie

La granulométrie des particules peut être simulée dans les modèles de deux manières : avec une représentation par des modes log-normaux (trois, en général) ou avec une représentation par sections (on peut trouver de 2 à 30 sections, en général). Zhang et al. [42] ont comparé les avantages et inconvénients de ces différentes méthodologies. Il est intéressant cependant de noter que la représentation des tailles avec seulement deux catégories ($\text{PM}_{2,5}$ et particules plus grosses) est suffisante pour aborder les questions réglementaires actuelles.

La plupart des modèles font l'hypothèse que les particules d'une même taille ont la même composition chimique (mélange interne). C'est bien sûr une simplification et il existe maintenant quelques modèles dans lesquels cette hypothèse a été levée et des particules avec mélange externe sont simulées [43, 44].

Les modèles qui utilisent une représentation modale calculent la masse, la surface et le nombre des particules conjointement. La plupart des modèles qui utilisent une représentation granulométrique par sections ne calculent que la masse car, si l'on utilise un diamètre fixe comme représentatif de chaque section, le nombre de particules ne peut pas être déduit correctement (il faut résoudre une autre équation). Il est possible cependant d'utiliser une représentation par sections avec des diamètres représentatifs variables [45] ; dans ce cas, le nombre de particules peut être calculé correctement.

Les modèles 3D

Le tableau 3, p. 266-268, récapitule les caractéristiques de 12 modèles (dont certains présentent plusieurs versions). Nous avons sélectionné les modèles les plus significatifs aux États-Unis et en Europe.

Certains modèles (CIT, UAM-AERO et UAM-AERO-LT) sont limités aux échelles urbaines car ils ne traitent pas la convection due aux nuages, qui peut être importante pour le transport des polluants à longue distance. Les autres modèles peuvent être appliqués à des échelles urbaines et régionales, et même, dans le cas de GATOR, à l'échelle globale. La plupart de ces modèles sont normalement appliqués pour des épisodes de quelques jours. REMSAD et UAM-AERO-LT, qui ont des traitements simplifiés de la chimie, sont des modèles prévus pour des simulations de longue périodes (plusieurs mois à un an). Il faut cependant noter que les modèles « épisodiques » (CMAQ et GATOR) commencent à être appliqués pour des périodes annuelles.

On remarque beaucoup de similitudes entre les modèles pour le traitement de la chimie de la phase gazeuse et des PM minérales. En ce qui concerne la chimie de la phase aqueuse, certains modèles (CIT, UAM-AERO et UAM-AERO-LT) ne la traitent pas et, parmi les modèles qui la traitent, les mécanismes varient entre 2 et 99 réactions. Le traitement des PM organiques présente aussi de grandes différences. Un modèle (REMSAD) traite les composés organiques secondaires comme une fraction des émissions des COV précurseurs. La plupart des autres modèles utilisent la théorie de l'absorption hydrophobe. Seuls deux modèles (CIT et CMAQ-MADRID) traitent les PM organiques hydrophiles et hydrophobes simultanément.

Le traitement de la granulométrie varie de simples traitements avec deux sections (les $PM_{2,5}$ et la différence entre PM_{10} et $PM_{2,5}$) à des représentations trimodales ou multisectionnelles.

Les régions d'application semblent être variées, mais historiquement la plupart des évaluations de modèles américains ont été faites en Californie. Il est bien sûr primordial que les modèles soient évalués sur le plus de domaines possibles afin d'établir leur crédibilité.

Pollution de proximité

Plusieurs modèles ont été développés pour simuler les concentrations de polluants atmosphériques près des voies routières. Actuellement, deux modèles sont surtout utilisés aux États-Unis et en France.

CALINE

CALINE a été développé par le ministère des Transports de Californie, États-Unis (CALTRANS). La version 3 est actuellement recommandée par l'US Environmental Protection Agency (EPA) et la version 4

est utilisée par le California Air Resources Board (ARB).

L'algorithme de base utilisé dans CALINE est l'équation de dispersion gaussienne. La voie routière est divisée en plusieurs brins et chaque brin est lui-même divisé en plusieurs segments. L'équation de dispersion est alors appliquée à chaque segment et les contributions de chaque segment aux concentrations sont sommées afin d'obtenir la concentration totale aux emplacements des récepteurs sélectionnés par l'utilisateur.

Pour la dispersion initiale des polluants au-dessus de la voie, une zone de mélange est définie pour représenter la zone où la dispersion des polluants est dominée par la turbulence engendrée par le trafic et par la chaleur issue des tuyaux d'échappement. En aval, les formules de dispersion de Pasquill-Gifford-Turner sont utilisées.

Des configurations spéciales telles que route surélevée, pont et route en dépression peuvent être prises en compte. La version 4 du modèle comporte aussi quelques améliorations telles que l'effet de falaises ou canyons sur les concentrations de polluants.

CALINE peut calculer des concentrations avec résolutions horaire et plus longues (par exemple, annuelle).

Ces calculs sont appliqués au CO, au NO et à des composés inertes gazeux ou particuliers au choix de l'utilisateur. On calcule certaines transformations chimiques pour le NO₂, mais les composés particuliers secondaires ne sont pas représentés : ainsi, seules les PM primaires peuvent être simulées par CALINE.

STREET

STREET a été développé par le ministère de l'Environnement du Land Bade-Wurtemberg, Allemagne. La version française a été développée par Kunz Technologie Transfer (KTT) et Targeting. La version actuelle est la version 4.0.

STREET utilise des champs de concentrations qui ont été précalculés avec un modèle 3D de mécanique des fluides (MISCAM). Ces calculs ont été réalisés pour 98 configurations de voies routières et 30 conditions météorologiques différentes. STREET utilise cette base de données pour calculer les concentrations qui correspondent à une situation particulière.

Actuellement, STREET calcule des concentrations annuelles avec, pour NO₂, les percentiles 50 et 98. En ce qui concerne les PM, à nouveau, seules les PM primaires sont prises en compte.

Simulations et mesures

L'application des outils de modélisation, soit pour faire de la prévision en temps quasi réel, soit pour faire de la prospective (c'est-à-dire étudier de façon comparative divers scénarios de gestion des émissions

Tableau 3.
Résumé des principales caractéristiques de modèles de qualité de l'air pour les PM.

Modèle	Domaines spatial et temporel	Chimie en phase gaz (mécanisme et nombre de réactions)	Chimie en phase aqueuse	PM minérales (module de thermodynamique et espèces)	PM organiques	Distribution en tailles (processus traités) ; hypothèse de composition	Applications et références
CIT	échelle urbaine, épisodes	CACM (361 réactions)	Sans	SCAPE2 (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , BC, autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (hydrophiles et hydrophobes)	Huit sections de 0,039 à 10 µm (nucléation, condensation, transfert cinétique de masse) ; Mélange interne	Californie, Japon (Griffin et al. [46])
EURAD	échelles urbaine à régionale, épisodes	RADM2 étendu (environ 160 réactions)	19 équilibres et 5 réactions pour l'oxydation de SO ₂ (Walcek et Taylor [29] (en option : 66 réactions de Möller et Mauersberger [47])	MARS-A (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, autres espèces) ou ISORROPIA (les mêmes et Na ⁺ , Cl ⁻)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (modèle SORGAM)	Modèle MADE : trois modes log-normaux (nucléation, condensation, coagulation, transfert massique hybride) ; Mélange interne	Europe (Schell et al. [48])
GATOR	échelles urbaine, régionale à globale, épisodes	CBM-X (CBM-IV étendu, plus de 200 réactions)	64 réactions	EQUISOLV II (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , BC, autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (10 espèces solubles et plusieurs espèces non volatiles)	Par section (nucléation, condensation, coagulation, transfert cinétique de masse) ; Mélange interne ou externe suivant les versions	Californie (Jacobson [49])
LOTOS	échelle régionale, épisodes à long terme	CBM-IV complété pour SO ₂ et HNO ₃ (environ 100 réactions)	Oxydation de SO ₂	MARS-A (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (modèle SORGAM)	Modèle MADE : trois modes log-normaux (nucléation, condensation, coagulation, transfert massique hybride) ; Mélange interne	Europe (van Loon et al. [50])
Meso-NH-C	échelles urbaine à régionale, épisodes	ReLACS (condensation de RACM, 128 réactions)	2 réactions (oxydation de SO ₂ par H ₂ O ₂ et O ₃)	Équilibre thermodynamique (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires	Deux modes log-normaux (nucléation, condensation, coagulation, transfert massique hybride) ; Mélange interne	Portugal, France (Tulet et al. [51] ; Crassier et al. [24])

Tableau 3 (suite).
Résumé des principales caractéristiques de modèles de qualité de l'air pour les PM.

Modèle	Domaines spatial et temporel	Chimie en phase gaz (mécanisme et nombre de réactions)	Chimie en phase aqueuse	PM minérales (module de thermodynamique et espèces)	PM organiques	Distribution en tailles (processus traités) ; hypothèse de composition	Applications et références
Models-3/CMAQ	échelles urbaine à régionale, épisodes à long terme	CBM-IV (93 réactions) ou RADM2 (158 réactions)	19 équilibres et 5 réactions pour l'oxydation de SO ₂ (Walcek et Taylor [29])	MARS-A (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (6 espèces hydrophobes)	Trois modes log-normaux (nucléation, condensation, coagulation) ; Mélange interne	Amérique du Nord (Byun et Ching [52])
Models-3/CMAQ version MADRID	échelles urbaine à régionale, épisodes et long terme	CBM-IV (93 réactions), RADM2 (158 réactions) ou CACM (361 réactions)	34 équilibres et 99 réactions pour SO ₂ et HNO ₃ (CMU)	ISORROPIA (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, Na ⁺ , Cl ⁻ , autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (MADRID 2 ou MADRID 1)	Modèle MADRID : sections (nucléation, condensation, transfert massique hybride) ; Mélange interne	(Pun et al. [53])
REMSAD version 6	échelle régionale, long terme	μCB4 (60 réactions) ou schéma paramétrique	3 réactions pour SO ₂ ou loi empirique (augmentation de l'oxydation de SO ₂ et NO ₂ en sulfate et nitrate)	MARS-A (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires en tant qu'émissions	Fines et grosses (condensation) ; Mélange interne	États-Unis (ICF Consulting [54])
SAQM-AERO	échelles urbaine à régionale, épisodes	CBM-IV complété (environ 90 réactions) ou SAPRC90 (environ 150 réactions)	Sans	SEUILIB (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, Na ⁺ , Cl ⁻ , autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (non volatils)	Par section (condensation, transfert massique hybride) ; Mélange interne	Californie Hong-Kong (Pai et al. [55])
STEM version III	échelle régionale, long terme	SAPRC (plusieurs versions, de 100 à 200 réactions environ) ou RACM (237 réactions)	Plusieurs codes détaillés	SCAPE2 (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , BC, autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires	Par section ou deux modes (nucléation, condensation, coagulation, transfert cinétique de masse)	États-Unis Asie de l'Est (Carmichael et al. [56])
UAM-AERO	échelle urbaine, épisode	CBM-IV étendu pour les PM organiques (environ 90 réactions) ou SAPRC90 (environ 150 réactions)	loi empirique (augmentation de l'oxydation de SO ₂ et NO ₂ en sulfate et nitrate) ou CMU (dans version CRC)	ISORROPIA (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, Na ⁺ , Cl ⁻ , autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (non volatils ou semi-volatils dans version CRC)	Par section de 0,01 à 10 ou 30 μm (nucléation, condensation, transfert massique hybride) ; Mélange interne	États-Unis Tokyo, Japon (Lurmann et al. [57])

Tableau 3 (fin).
Résumé des principales caractéristiques de modèles de qualité de l'air pour les PM.

Modèle	Domaines spatial et temporel	Chimie en phase gaz (mécanisme et nombre de réactions)	Chimie en phase aqueuse	PM minérales (module de thermodynamique et espèces)	PM organiques	Distribution en tailles (processus traités) ; hypothèse de composition	Applications et références
UAM-AERO-LT	échelle urbaine, long terme	CBM-IV étendu pour les PM organiques (environ 90 réactions)	loi empirique (augmentation de l'oxydation de SO ₂ et NO ₂ en sulfate et nitrate)	para-métrisation (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, Na ⁺ , Cl ⁻ , autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (2 espèces hydrophobes)	Deux sections de 0 à 2,5 µm et de 2,5 à 10 µm (condensation) ; Mélange interne	Californie (Lurmann [58])
URM	échelles urbaine à régionale, épisodes	SAPRC95 (entre 150 et 200 réactions) ou CBM-IV (~ 90 réactions)	2 réactions pour SO ₂ (RSM)	ISORROPIA (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ O, BC, Na ⁺ , Cl ⁻ , autres espèces)	Carbone organique primaire, composés organiques secondaires (non volatils)	Par sections (condensation) ; Mélange interne	États-Unis (Boylan et al. [59])

de polluants), demande tout d'abord d'établir la crédibilité de ces outils. Dans ce but, il est nécessaire d'évaluer les sorties des modèles en les comparant à des mesures des concentrations ambiantes des polluants principaux. Ce n'est qu'après s'être assuré de la précision d'un modèle que l'on peut l'utiliser pour des applications de prospective ou de prévision. Nous discutons ci-dessous la performance des modèles présentés dans les sections précédentes. Mais, auparavant, il est important de souligner les difficultés qui se présentent quand on compare la simulation et la mesure.

Différences entre simulations et mesures

Les modèles mathématiques de pollution atmosphérique calculent en général des grandeurs qui diffèrent de celles qui sont mesurées. Par conséquent, il sera souvent nécessaire de transformer les sorties des modèles pour les rendre plus compatibles avec les valeurs qu'elles doivent reproduire.

Les mesures en milieu ambiant de PM_{2,5} et PM₁₀ sont faites en général au moyen d'une tête d'échantillonnage qui sélectionne les particules par leur diamètre aérodynamique (c'est-à-dire le diamètre d'une particule sphérique de masse volumique unitaire, 1 g/cm³, qui se comporte de façon équivalente à la particule réelle pour les phénomènes de transport). Par contre, les modèles utilisent le diamètre de Stokes (c'est-à-dire le diamètre d'une particule sphérique qui se comporte de façon équivalente à la particule réelle). Le diamètre de Stokes est égal au diamètre aérodynamique divisé par la racine carrée de la masse volumique de la particule.

Certaines mesures de particules (PM_{2,5} et PM₁₀) sont faites par gravimétrie dans des conditions précises. Par exemple, les mesures gravimétriques des PM_{2,5} aux États-Unis doivent être faites à une température entre 15 et 30 °C et une humidité relative entre 30 et 40 % (avec une variance si l'humidité ambiante est basse). En revanche, les sorties d'un modèle donnent les concentrations de particules à la température et à l'humidité du modèle. Ces valeurs météorologiques (qui peuvent bien sûr être différentes de celles du milieu ambiant réel puisqu'elles sont souvent calculées par un modèle météorologique) ne correspondent pas, dans la plupart des cas, aux valeurs utilisées pour les mesures de gravimétrie dans les laboratoires. Des composés semi-volatils tels que le nitrate d'ammonium, certains composés particuliers organiques et, bien sûr, l'eau, vont être distribués entre la phase gazeuse et la phase particulaire de façon différente selon la température et l'humidité. Il est, par conséquent, important d'utiliser des valeurs cohérentes quand les simulations sont comparées aux mesures.

La granulométrie des particules est représentée dans un modèle soit par une représentation modale, soit par sections. Une telle représentation peut demander un ajustement afin de correspondre à la ségrégation des mesures selon la taille. Par exemple, pour une distribution modale, la queue inférieure de la distribution du mode des grosses particules sera dans le spectre des PM_{2,5} alors que la queue supérieure de la distribution du mode d'accumulation sera au-delà du spectre des PM_{2,5}. Il faut cependant aussi noter que la ségrégation des tailles lors du prélèvement des particules dans l'air ambiant est elle aussi incertaine (des particules plus grosses

sont mesurées et des particules plus fines ne le sont pas).

La comparaison de simulations et de mesures pour certaines espèces peut être difficile. Des composés particuliers semi-volatils tels que le nitrate d'ammonium et certains composés organiques ne sont pas toujours échantillonnés correctement sur les filtres et les valeurs mesurées ne correspondent pas toujours exactement à celles du milieu ambiant [60].

La répartition du carbone particulaire entre suie et carbone organique est incertaine car elle est fondée sur une définition opérationnelle de la mesure. De plus, la masse de carbone organique doit être transformée en masse de composés organiques au moyen d'un facteur correctif. La valeur de ce facteur correctif peut varier entre 1,2 et 2,2 selon la masse d'air échantillonnée [61]. Enfin, le modèle calcule les composés organiques séparément et permet de différencier les composés primaires des composés secondaires ainsi que les composés d'origine anthropique de ceux d'origine biogénique. À l'exception de quelques mesures spéciales (qui de toute façon n'identifient qu'une fraction de la masse organique), les mesures de particules ne fournissent aucune information quant à l'origine des composés organiques.

Enfin, il faut noter que les modèles 3D calculent des concentrations dans des mailles qui couvrent généralement plusieurs kilomètres carrés, alors que les mesures sont faites à des endroits précis. Ce moyennage du modèle ne peut être réduit qu'au prix d'une résolution spatiale beaucoup plus fine et souvent inaccessible à cause des temps de calcul qui deviennent trop élevés. Les mesures, quant à elles, peuvent être influencées par des sources voisines et par conséquent ne pas représenter parfaitement le volume moyen de la maille du modèle. Cette incommensurabilité entre le calcul et la mesure est donc souvent une source d'incertitude qui ne peut être éliminée. Elle peut être évaluée si plusieurs mesures sont disponibles dans une même maille. McNair et al. [62] ont ainsi estimé l'incertitude pour un polluant secondaire, l'ozone, à 30 % pour une maille de 5 km × 5 km à Los Angeles ; Seigneur et al. [63] ont estimé l'incertitude pour un composé primaire, le benzène, à un facteur de 2,5 pour une maille de 4 km × 4 km à New York. Bien sûr, l'utilisation d'une maille plus fine permet, dans une certaine mesure, de réduire cette incertitude.

Performance des modèles 3D

Seigneur [64] a évalué la précision que l'on pouvait attendre des modèles 3D pour le calcul des concentrations des particules atmosphériques. Pour les PM_{10} , la précision des concentrations ambiantes simulées dépend surtout de celle des inventaires d'émissions. Ceux-ci sont souvent assez incertains car des sources d'émissions, telles que l'érosion des sols, sont généralement assez mal connues. Pour

les $PM_{2.5}$, la fraction secondaire est souvent importante et les incertitudes existent autant pour les inventaires d'émissions des sources de PM primaires (suie, carbone organique, métaux lourds, etc.) que pour la formation des aérosols secondaires.

Les modèles actuels ont une précision de l'ordre de 30 à 50 % pour les $PM_{2.5}$ (erreur absolue normalisée moyenne). Cependant, des erreurs plus importantes (et qui peuvent se compenser entre elles) existent souvent pour des composés spécifiques des $PM_{2.5}$. En général, la précision sur les sulfates est de l'ordre de 50 % alors qu'elle dépasse souvent 60 % pour les nitrates (en partie à cause d'incertitudes sur les émissions de NH_3). Les erreurs sur les suies peuvent dépasser 50 %, surtout à cause des incertitudes sur les inventaires d'émissions (par exemple, émissions par le trafic routier). Les erreurs sur les composés organiques varient et résultent, d'une part, d'incertitudes dans les inventaires d'émissions aussi bien anthropiques (émissions de moteurs diesel, par exemple) que biogéniques (incendies de forêts, par exemple), et d'autre part, d'incertitudes dans la formation des aérosols secondaires (par exemple, inventaires des COV précurseurs anthropiques et biogéniques, chimie de la phase gazeuse, distribution entre phases gazeuse et particulaire). En général, les modèles donnent de meilleurs résultats pour la simulation d'épisodes de quelques jours que pour la simulation de longues périodes (un an, par exemple).

Les résultats donnés ci-dessus concernent le calcul des concentrations massiques de particules (c'est-à-dire, en $\mu g/m^3$) puisque cela correspond aux réglementations actuelles. Le calcul d'autres caractéristiques des particules (par exemple, le nombre de particules ultrafines, les concentrations en composés toxiques, l'acidité...) sera beaucoup moins précis car les modèles n'ont pas été testés pour de telles variables et, par conséquent, montreront très probablement des faiblesses.

Performance des modèles de proximité

Benson [65] a évalué le modèle CALINE (versions 3 et 4) à l'aide de données expérimentales obtenues au cours de cinq campagnes. La version 4 a donné des résultats légèrement meilleurs que ceux obtenus avec la version 3. CALINE peut assez bien reproduire les grandes tendances spatiales des concentrations (par exemple, gradient de concentration décroissant en s'éloignant de la voie routière) mais a davantage de difficultés à reproduire les profils temporels. Une comparaison des valeurs simulées avec des mesures a donné un coefficient de corrélation (r) de 0,87 pour la campagne de General Motors et de 0,51 pour la campagne de CALTRANS. CALINE a tendance à surestimer les concentrations moyennes quand la direction du vent est parallèle à la voie. Les simulations sont aussi moins bonnes par faibles vitesses de vent, ce qui est normal car les conditions météorologiques calmes sont généralement les plus difficiles à simuler. Ces

performances ont été établies sur la base des calculs intéressant le CO et non les PM. À l'heure actuelle, les performances des modèles de proximité pour les PM ne sont pas documentées.

Conclusion

Les réglementations sur les particules atmosphériques évoluent rapidement et sont de plus en plus ciblées sur les particules fines et très fines. Des réglementations sur les PM₁₀ existent déjà en Europe et en Amérique du Nord depuis un certain temps. Des réglementations sur les PM_{2,5} existent aussi aux États-Unis et au Canada et seront bientôt étudiées par l'Union européenne. Les réglementations sur les PM_{2,5} ont des conséquences importantes pour les stratégies de maîtrise des émissions de polluants car leurs concentrations ambiantes ne résultent pas seulement des émissions de particules dans l'atmosphère (les particules primaires) mais aussi de la conversion de certains gaz en matière particulaire (les composants secondaires des particules). Les précurseurs gazeux que sont le SO₂, les NO_x, les COV et le NH₃ devront donc faire partie intégrante de ces stratégies car la fraction secondaire peut, dans bien des cas, dominer les concentrations des PM_{2,5}.

Les stratégies qui seront déployées pour réduire les concentrations ambiantes des PM_{2,5} sont en général rendues assez complexes par le fait que des précurseurs gazeux peuvent avoir des effets contraires sur certains composants particuliers ainsi que dans certains cas sur l'ozone. Par conséquent, il est indispensable que les outils qui seront utilisés pour quantifier les relations entre PM_{2,5} et précurseurs particuliers et gazeux puissent simuler tous les procédés physico-chimiques pertinents. Ces procédés comprennent la météorologie (non seulement les vents, la turbulence et la température, mais aussi l'humidité, les nuages et brouillards et les précipitations), les émissions, les transformations chimiques (formation de composés condensables, par exemple) et physiques (conversion gaz/particules et granulométrie des particules), et les dépôts secs et humides. Il est important de noter que les ressources nécessaires à l'application de tels outils de simulation ne sont pas négligeables en raison de la complexité des procédés qui sont simulés et de l'ampleur des simulations requises. En effet, ces simulations doivent couvrir des domaines très étendus du fait que les particules fines ont des durées de vie longues (de l'ordre de plusieurs jours) en l'absence de précipitations. Elle doivent aussi représenter des périodes très longues si des réglementations sont promulguées pour des durées de l'ordre d'un an ou plus (comme c'est le cas, par exemple, aux États-Unis).

Une revue des modèles qui existent à l'heure actuelle en Europe et en Amérique du Nord a révélé que les formulations de base existent pour simuler la pollution de fond ainsi que la pollution de proximité. Il faut cependant noter que certains phénomènes sont encore assez mal représentés dans ces modèles.

Par exemple, la formation des composés organiques particuliers secondaires est encore assez mal connue. Les émissions des particules primaires sont souvent assez incertaines et leur spéciation chimique est mal caractérisée. Les émissions de certains précurseurs (par exemple, NH₃ et les COV biogéniques) sont bien souvent mal connues. La grande variabilité des échelles spatiales qui doivent être prises en compte impose un défi supplémentaire car certains procédés sont plus primordiaux à certaines échelles qu'à d'autres.

De nombreux progrès ont été accomplis au cours de ces dernières années pour simuler la pollution en PM₁₀ et en PM_{2,5}. Cependant, la précision que l'on peut attendre des meilleurs outils de simulation est encore limitée par l'état actuel de nos connaissances. Par exemple, plusieurs modèles peuvent maintenant simuler les concentrations des PM_{2,5} avec une précision de l'ordre de 50 %. Il faut néanmoins remarquer que les stratégies de contrôle des émissions devront cibler des composants particuliers des PM_{2,5} (composants primaires, sulfates, nitrates, composés organiques secondaires). Les outils de simulation doivent donc être capables de simuler ces composants individuels voire des traceurs de type métaux lourds avec suffisamment de précision. C'est le cas pour les sulfates mais, par contre, les incertitudes associées aux concentrations des nitrates et des composés organiques particuliers sont souvent très élevées. Par conséquent, il est très important d'évaluer la précision des modèles de particules atmosphériques au moyen de mesures spécialisées afin de s'assurer que cette précision est acceptable pour l'utilisation de ces modèles dans un contexte de prospective. Des campagnes de mesures seront donc nécessaires pour créer les bases de données qui permettront de valider la crédibilité des études de modélisation.

Remerciements

Nous tenons à remercier les scientifiques qui nous ont fourni des renseignements sur les modèles décrits dans ce document : Pr Mark Jacobson, Stanford University (GATOR), M. Fred Lurmann, Sonoma Technology, Inc. (SAQM-AERO, UAM-AERO et UAM-AERO-LT), Mme Sharon LeDuc, US Environmental Protection Agency (Models-3/CMAQ), Pr Greg Carmichael, University of Iowa (STEM-III), Dr Marteen van Loon, TNO (LOTOS), M. Wolfgang Kunz, Kisters France (STREET), M. Michael Brady, California Department of Transportation (CALINE), Pr Robert Rosset, Laboratoire d'Aérodynamique, Université Paul Sabatier, Toulouse III (Meso-NH-C), Dr Talat Odman, Georgia Institute of Technology (URM), M. Thomas Myers, ICF Consulting (REMSAD), Dr Heinz Hass, Ford (EURAD), et Pr Donald Dabdub, University of California at Irvine (CIT).

Nous remercions aussi M. Jean-Jacques Poirault (Renault), pour les informations concernant les réglementations européennes et françaises.

Références

1. Blanchard O, Mathé F. Enjeux de la surveillance de la pollution particulaire. Atmo 9-10 octobre 2001, Paris, France.
2. Directive 1999/30/CE du Conseil, du 22 avril 1999, relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant. Journal officiel des Communautés européennes, 29 juin 1999 ; L 163 : 41.
3. CITEPA. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, au Format UN/ECE/NFR. Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique, Paris, France 2001.
4. Seaman NL. Meteorological modeling for air-quality assessments. Atmos Environ 2000 ; 34 : 2231-59.
5. Zhang Y, Bischof CH, Easter RC, Wu PT. Sensitivity analysis of a mixed-phase chemical mechanism using automatic differentiation. J Geophys Res 1998 ; 103 : 18953-79.
6. Aumont B, Madronich S, Bey I, Tyndall GS. Contributions of secondary VOC to composition of aqueous atmospheric particles : A modeling approach. J Atmos Chem 2000 ; 35 : 59-77.
7. Pun B, Seigneur C, Grosjean D, Saxena P. Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere : A retrosynthetic analysis. J Atmos Chem 2000 ; 35 : 199-223.
8. Seigneur C, Saxena P. The impact of cloud chemistry on photochemical oxidant formation. Water Air Soil Pollut 1985 ; 24 : 419-29.
9. Monod A, Carlier P. Impact of clouds on the tropospheric ozone budget : Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. Atmos Environ 1999 ; 33 : 4431-46.
10. Jacob DJ. Heterogeneous chemistry and atmospheric ozone. Atmos Environ 2000 ; 34 : 2131-59.
11. Dentener FJ, Carmichael GR, Zhang Y, Lelieveld J, Crutzen PJ. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. J Geophys Res 1996 ; 101 : 22869-89.
12. Andreae MO, Crutzen PJ. Atmospheric aerosols : Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. Science 1997 ; 276 : 1052-8.
13. Woo KS, Chen DR, Pui DYH, McMurry PH. Measurement of Atlanta aerosol size distributions : observations of ultrafine particle events. Aerosol Sci Technol 2001 ; 34 : 75-87.
14. McMurry PH, Woo KS, Weber R, Chen DR, Pui DYH. Size distribution of 3 to 10 nm in atmospheric particles : implications for nucleation mechanisms. Phil Trans Royal Soc London 2000 ; A358 : 2625-42.
15. Venkatram A, Pleim J. The electrical analogy does not apply to modeling dry deposition of particles. Atmos Environ 1999 ; 33 : 3075-6.
16. Seigneur C, Pai P, Hopke P, Grosjean D. Modeling atmospheric particulate matter. Environ Sci Technol 1999 ; 33 : 80A-6A.
17. Russell A, Dennis R. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. Atmos Environ 2000 ; 34 : 2283-324.
18. Karamchandani P, Seigneur C, Zhang Y. Review of Air Quality Models for Acid Deposition, Report No. EPA-430R-02-001, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA 2002.
19. Derwent RG, Jenkin ME, Saunders SM, Pilling MJ. Characterization of the reactivities of volatile organic compounds using a master chemical mechanism. J Air Waste Manage Assoc 2001 ; 51 : 699-707.
20. Gery MW, Whitten GZ, Killus JP, Dodge MC. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. J Geophys Res 1989 ; 94 : 12925-56.
21. Stockwell WR, Middleton P, Chang JS. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. J Geophys Res 1990 ; 95 : 16343-67.
22. Stockwell WR, Kirchner F, Kuhn M, Seefeld S. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. J Geophys Res 1997 ; 102 : 25847-79.
23. Carter WPL, Luo D, Malkina IL. Environmental Chamber Studies for Development of an Updated Photochemical Mechanism for Reactivity Assessment, California Air Resources Board Contrat No. 92-345, Coordinating Research Council, Projet M-9, National Renewable Energy Laboratory, Contrat ZF-2-12252-07 1997.

24. Crassier V, Suhre K, Tulet P, Rosset R. Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 2633-44.
25. Dodge MC. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling : critical review. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 2103-30.
26. Odum JR, Jungkamp TPW, Griffin RJ, Forstner HJL, Flagan RC, Seinfeld JH. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environ Sci Technol* 1997 ; 31 : 1890-7.
27. Griffin RJ, Cocker III DR, Flagan RC, Seinfeld JH. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J Geophys Res* 1999 ; 104 : 3555-67.
28. Griffin RJ, Dabdub D, Seinfeld JH. Secondary organic aerosol : I. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *J Geophys Res* 2002, *sous presse*.
29. Walcek CJ, Taylor GR. A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds. *J Atmos Sci* 1986 ; 43 : 339-55.
30. Suhre K, Crassier V, Mari C, Rosset R, Johnson DW, Osborne S, Wood R, Andreae MO, Bandy B, Bates TS, Businger S, Gerbig C, Raes F, Rudolph J. Chemistry and aerosols in the marine boundary layer : 1-D modelling of the three ACE-2 Lagrangian experiments. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 5079-94.
31. Liu X, Mauersberger G, Möller D. The effects of cloud processes on the tropospheric photochemistry : An improvement of the EURAD model with a coupled gaseous and aqueous chemical mechanism. *Atmos Environ* 1997 ; 31 : 3119-35.
32. Strader R, Gurciullo C, Pandis S, Kumar N, Lurmann FW. Development of Gas-phase Chemistry, Secondary Organic Aerosol and Aqueous-phase Chemistry Modules for PM Modeling, Coordinating Research Council, Alpharetta, Georgia, USA 1998.
33. Binkowski FS, Shankar U. The regional particulate model 1. Model description and preliminary results. *J Geophys Res* 1995 ; 100 : 26191-209.
34. Pilinis C, Seinfeld JH. Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmos Environ* 1987 ; 32 : 2453-66.
35. Nenes A, Pilinis C, Pandis SN. Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models. *Atmos Environ* 1999 ; 33 : 1553-60.
36. Meng Z, Dabdub D, Seinfeld JH. Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *J Geophys Res* 1998 ; 103 : 3419-35.
37. Jacobson MZ. Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmos Environ* 1999 ; 33 : 3419-35.
38. Ansari AS, Pandis SN. An analysis of four models predicting the partitioning of semivolatile inorganic aerosol components. *Aerosol Sci Technol* 1999 ; 31 : 129-53.
39. Zhang Y, Seigneur C, Seinfeld JH, Jacobson M, Clegg SL, Binkowski FS. A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules : Similarities, differences, and their likely causes. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 117-37.
40. Calpaldo KP, Pilinis C, Pandis SN. A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 3617-27.
41. Pun B, Griffin RJ, Seigneur C, Seinfeld JH. Secondary organic aerosol : II. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *J Geophys Res* 2002, *sous presse*.
42. Zhang Y, Seigneur C, Seinfeld JH, Jacobson MZ, Binkowski F. A comparative review of algorithms used in air quality models. *Aerosol Sci Technol* 1999 ; 31 : 487-514.
43. Kleeman MJ, Cass GR. A 3D Eulerian source-oriented model for an externally mixed aerosol. *Environ Sci Technol* 2001 ; 35 : 4834-48.
44. Jacobson MZ. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 2001 ; 409 : 695-7.
45. Jacobson MZ, Turco RJ. Simulating condensational growth, evaporation, and coagulation of aerosols using a combined moving and stationary size grid. *Aerosol Sci Technol* 1995 ; 22 : 29-92.
46. Griffin RJ, Dabdub D, Kleeman MJ, Fraser MP, Cass GR, Seinfeld JH. Secondary organic aerosol : III. Urban/regional scale model of size- and composition-resolved aerosols. *J Geophys Res* 2002, *sous presse*.
47. Möller D, Mauersberger G. An aqueous phase reaction mechanism, in *Clouds : Models and Mechanisms* (EUROTRAC Special Publications), 77-93. ISS Garmisch-Partenkirchen, Allemagne.

48. Schell B, Ackermann IJ, Hass H, Binkowski FS, Ebel A. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *J Geophys Res* 2001 ; 103 : 28275-93.
49. Jacobson MZ. GATOR-GCMM : A global- through urban-scale air pollution and weather forecast model. 1. Model design and treatment of subgrid soil, vegetation, roads, rooftops, water, sea ice, and snow. *J Geophys Res* 2001 ; 106 : 5385-401.
50. van Loon M, Ackermann LJ, Schaap M, Builtjes PJH. Primary and secondary aerosol simulations using LOTOS. *J Aerosol Sci* 2000 ; 31 : 852-3.
51. Tulet P, Maalej A, Crassier V, Rosset R. An episode of photooxidant plume pollution over the Paris region. *Atmos Environ* 1999 ; 33 : 1651-62.
52. Byun DW, Ching JKS. Science algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system, EPA/600/R-99/030, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA 1999.
53. Pun B, Zhang Y, Vijayaraghavan K, Wu SY, Seigneur C, Seinfeld JH. Development and initial application of the model for aerosol dynamics, reaction, ionization and dissolution (MADRID), Regional Haze and Global Radiation Balance - Aerosol Measurements and Models : Closure, Reconciliation and Evaluation, 2-5 Octobre 2001, Bend, Oregon, USA 2001.
54. ICF Consulting. User's Guide to the Regional Modeling System for Aerosols and Deposition (REMSAD) Version 6, ICF Consulting, San Francisco, California, USA 2001.
55. Pai P, Vijayaraghavan K, Seigneur C. Particulate matter modeling in the Los Angeles Basin using SAQM-AERO. *J Air Waste Manage Assoc* 2000 ; 50 : 32-42.
56. Carmichael GR, Uno I, Phadnis MJ, Zhang Y, Sunwoo Y. Tropospheric ozone production and transport in the springtime in East Asia. *J Geophys Res* 1998 ; 103 : 10649-71.
57. Lurmann FW, Wexler AS, Pandis SN, Musarra S, Kumar N, Seinfeld JH. Modeling urban and regional aerosols : II. Application to California's South Coast Basin. *Atmos Environ* 1997 ; 31 : 2695-715.
58. Lurmann FW. Simplification of the UAMAERO model for seasonal and annual modeling : The UAMAERO-LT model, Final Report, South Coast Air Quality Management District, Diamond Bar, California, USA 2000.
59. Boylan JW, Odman MT, Wilkinson JG, Russell AG, Doty K, Norris W, McNider R. Development of a comprehensive multiscale "one-atmosphere" modeling system : application to the Southern Appalachian mountains. *Atmos Environ* 2002, *sous presse*.
60. McMurry PH. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 1959-99.
61. Turpin BJ, Lim HJ. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations : Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci Technol* 2001 ; 35 : 602-10.
62. McNair LA, Harley RA, Russell AG. Spatial inhomogeneity in pollutant concentrations and their implications for air quality model evaluation. *Atmos Environ* 1996 ; 30 : 4291-301.
63. Seigneur C, Pun B, Lohman K, Wu SY. Integrated Approach to Air Toxics Modeling, Report CRC No. A-42, Coordinating Research Council, Alpharetta, Georgia, USA 2002.
64. Seigneur C. Current status of air quality models for particulate matter. *J Air Waste Manage Assoc* 2001 ; 51 : 1508-21.
65. Benson PE. A review of the development and application of the CALINE3 and 4 models. *Atmos Environ* 1992 ; 26B : 379-90.

