

UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III

Discipline : Physique et Chimie de l'Atmosphère

Présentée et soutenue par :

Martine AGUIRRE MICHOU

Modélisation du dépôt sec et des émissions d'espèces chimiques d'intérêt pour la qualité de l'air et pour la composition de la troposphère

Directeur de thèse : Vincent-Henri PEUCH

Date de soutenance : 11 Juillet 2005

Membres du jury :

Bernard CROS	Professeur, Université P. Sabatier, Toulouse	Président
Pierre CELLIER	Directeur de Recherche, INRA, Grignon	Rapporteur
Claire GRANIER	Directeur de Recherche, Service Aéronomie, Paris	Rapporteur
Jean-François LAMARQUE	Scientist II, NCAR, Boulder	Rapporteur
Robert DELMAS	Professeur, Université P. Sabatier, Toulouse	Examineur
Daniel CARIOLLE	Ing. Général Ponts et Chaussées, Cerfacs, Toulouse	Invité
Serge PLANTON	Ing. Général Ponts et Chaussées, Météo-France, Toulouse	Invité
Vincent-Henri PEUCH	Ing. Ponts et Chaussées, Météo-France, Toulouse	Directeur de thèse

Remerciements

L'étude des échanges en surface dans un Modèle de Chimie Transport (MCT) m'a passionnée : elle m'a permis, d'une part, d'explorer le monde des émissions de gaz, soit des gaz à effet de serre tels le dioxyde de carbone (CO_2), connus dans la communauté météorologie-climatologie dont je fais partie, mais aussi des gaz toxiques ou nocifs tels l'ozone (O_3) et le dioxyde de soufre (SO_2), et des gaz émis par la végétation, en particulier les Composés Organiques Volatils (COV). J'ai pu appréhender la complexité de ces émissions anthropiques et biogéniques, et acquérir parallèlement une connaissance de la représentation des caractéristiques de la surface du MCT, caractéristiques qui déterminent ces émissions ainsi que le phénomène de dépôt sec, puits des gaz en surface. L'utilisation d'un MCT global m'a amenée à m'intéresser à des environnements très divers ; les étapes de validation des paramétrisations que j'ai mises en place m'ont permis d'étudier le monde des campagnes de mesure, de près pour la campagne ESCOMPTE (Etude sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions, juin-juillet 2001, sud-est de la France), de plus loin pour la campagne LBA (Large-Scale Biosphere-Atmosphere experiment, lancée en 1998, Amazonie) par exemple. Apprendre à mieux connaître, dans mon domaine de recherche, les caractéristiques météorologiques et celles de la végétation de ces milieux très différents m'a enthousiasmée.

Merci à tous ceux qui m'ont guidée et soutenue durant ma carrière et qui ont contribué à m'amener au niveau de connaissances que j'avais en débutant ces années de thèse : J.-P. Javelle, J. Clochard, V. Detemmerman, J. Marsh, P. Morel, D. Carlson, B. Baueuerle, et J. Walters.

Merci aux relecteurs anonymes des articles ; les échanges dans le contexte de la publication scientifique me paraissent indispensables et primordiaux pour construire ses propres connaissances.

Merci aux membres des équipes de Météo-France qui m'ont aidée chacune dans son domaine : équipes informatiques du CNRM (Centre National de Recherches Météorologiques) et de la Direction Technique, toujours disponibles pour que le PC, les imprimantes, le réseau, les machines d'archivage, et le supercalculateur répondent au doigt et à l'oeil ;

groupe GMAP (groupe de Modélisation pour l'Assimilation et la Prévision), et en particulier à R. El Khatib, E. Bazile et J.-M. Piriou pour leur aide à côtoyer le monde des Modèles de Prévision Numérique du Temps, vitaux à notre Modèle de Chimie Transport.

Merci à tous les membres des équipes du CNRM CAIAC (Chimie Atmosphérique : Interactions Avec le Climat) et CARMA (Chimie Atmosphérique : Recherche en Modélisation et Assimilation), anciennement équipe CATS (Chimie Atmosphérique, Troposphère et Stratosphère), et à l'origine équipe ERAM (Etude et Recherche en Atmosphère Moyenne) quand je l'ai rejointe en 1999. La modélisation de la chimie dans la troposphère en était à ses premiers pas à Météo-France, avec des objectifs aussi divers que la prévision des pics de pollution à l' O_3 et la prise en compte de la chimie troposphérique dans les simulations d'évolution du climat.

Merci à F. Karcher, B. Josse, A. Dufour, H. Teyssède, F. Cheroux, P. Simon, F. Brocheton, et A. Drouin pour leur enthousiasme pour ce métier de chercheur, et pour leur totale disponibilité pour discuter, apporter leur éclairage et débloquer ainsi des situations problématiques.

Merci à M. Amodéi, E.-Y. Nho-Kim, M.-L. Cathala, et T. Barthet qui ont rejoint maintenant d'autres équipes mais qui m'ont beaucoup donné.

Merci à V.-H. Peuch qui a été l'initiateur de ce travail de thèse et qui a su m'encourager et me guider pour le mener à son terme.

Merci à C. Aguirre pour sa relecture attentive et attentionnée.

Merci enfin à Laurène, Marion, Aline et Philippe Michou...

Table des matières

Introduction	7
1 Le dépôt sec dans MOCAGE	11
1.1 Le modèle MOCAGE	11
1.2 Mécanisme et observations du dépôt sec	14
1.2.1 Mécanisme	14
1.2.2 Observations	16
1.3 Paramétrisation du dépôt sec	18
1.4 Paramétrisation de la résistance aérodynamique	20
1.5 Paramétrisation de la résistance quasi-laminaire	23
1.6 Paramétrisation de la résistance de la surface	24
1.6.1 Généralités	24
1.6.2 Surfaces mouillées	27
1.6.3 Résistance stomatale	28
1.6.4 Autres résistances	32
1.6.5 Résistance de la surface "eau"	33
1.6.6 HNO_3 et H_2O_2	34
1.6.7 Choix relatifs à la solubilité des gaz	34
1.7 Forçage météorologique	43
1.8 Première évaluation de la paramétrisation adoptée	48
1.9 Vitesses de dépôt sec climatologiques de MOCAGE	69
1.10 Perspectives	76

2	Evaluation des vitesses de dépôt sec sur une zone méditerranéenne	81
2.1	Résumé en français	81
2.2	Article	83
3	Flux de dépôt sec et vitesses tropicales	113
3.1	Résumé en français	113
3.2	Introduction	116
3.3	O_3 deposition flux	118
3.4	NO_2 and HNO_3 deposition flux	125
3.5	Seasonal features of ozone deposition velocity	128
3.6	Evaluation of MOCAGE ozone deposition velocity over equatorial forests .	131
3.6.1	Aerodynamic resistance	132
3.6.2	Stomatal resistance	132
3.7	Evaluation of MOCAGE ozone and nitrogen dioxide deposition velocity over other tropical landcovers	138
3.8	Conclusions	140
4	Les émissions biogéniques de COVNM dans MOCAGE	143
4.1	Introduction : les émissions anthropiques et biogéniques dans MOCAGE .	143
4.2	Généralités sur les émissions biogéniques de COVNM	147
4.3	Méthodologie de la paramétrisation	148
4.3.1	Algorithme général	148
4.3.2	Facteurs correctifs environnementaux	150
4.4	Données d'entrée	151
4.4.1	Végétation et climat	151
4.4.2	Facteurs d'émissions et densités foliaires	154
4.5	Résultats et validation Domaine Globe	161
4.5.1	Comparaison MOCAGE- <i>Guenther et al.</i> (1995)	161
4.5.2	Validation sur l'Afrique	166
4.6	Résultats et évaluation Domaine Europe	171

4.6.1	Emissions potentielles	171
4.6.2	Comparaison "Paramétrisation Europe" "Paramétrisation Globe" .	173
4.6.3	Effet de la résolution	179
4.6.4	Evaluation MOCAGE- <i>Simpson et al.</i> (1999)	181
4.7	Conclusions et perspectives	184
Bibliographie		191
Annexes		205
A Compléments sur les inventaires d'émissions dans MOCAGE		207
B Le dépôt sec des aérosols dans MOCAGE		215
B.1	Résumé en français	215
B.2	Article	216
C Liste des symboles utilisés dans le texte		227

Introduction

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'intéressent aux échanges de gaz trace entre la surface et l'atmosphère dans un Modèle de Chimie Transport (MCT) global. Ces échanges sont cruciaux car ils déterminent jusqu'à un certain point la concentration de ces gaz à la surface, ainsi que leur charge atmosphérique. Les concentrations près de la surface ont un intérêt particulier, puisqu'elles influent directement sur nos conditions de vie : les pollutions atmosphériques à l'ozone (O_3) ou aux oxydes d'azote (dont NO et NO_2) peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine, tandis que le développement des plantes sera lié à la concentration de ces mêmes gaz, ainsi qu'à celle d'autres gaz tels le dioxyde de soufre (SO_2) ou le dioxyde de carbone (CO_2). Ces dernières années ont vu un développement considérable des MCT qui permettent, par exemple, de quantifier de mieux en mieux l' O_3 troposphérique grâce en particulier à la complexification de la modélisation des réactions chimiques produisant de l' O_3 à partir de ses précurseurs, les oxydes d'azote (NO_x) et les Composés Organiques Volatils (COV). Ces développements sont liés à l'attention croissante pour la qualité de l'air, poussée par des approches écologiques et environnementales. Ils sont aussi liés à l'intérêt scientifique pour une amélioration de la prise en compte des gaz à effet de serre dans les modèles de climat, dont les principaux, outre la vapeur d'eau, sont le CO_2 , l'oxyde nitreux (N_2O), le méthane (CH_4) et l' O_3 .

Les sources de gaz trace à la surface comprennent les émissions de gaz d'origine anthropique, avec essentiellement la combustion des fuels d'origine fossile (pétrole, gaz, charbon), ainsi que les émissions d'origine naturelle, ou émissions biogéniques, par la végétation, les surfaces recouvertes d'eau, ou les sols nus. La connaissance des émissions actuelles comporte de très grandes incertitudes (voir chapitre 4 et annexe A). De plus, l'évolution des émissions anthropiques dans les années à venir est elle aussi incertaine. D'une part, des accords internationaux se mettent en place pour tenter de réduire ces émissions : le Protocole de Montréal, adopté en 1987, puis actualisé et amendé à différentes reprises, régit la consommation et la production de produits chimiques qui détruisent l' O_3 stratosphérique, tels les hydrocarbures halogénés et autres substances contenant du chlore, du brome ou du fluor. La Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques, signée par plus de 150 pays lors du Sommet de Rio de Janeiro en 1992, a pour objectif ultime

de "stabiliser les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique". Elle contient des engagements pour toutes les "Parties" dont certaines doivent s'employer à ramener en 2000 les émissions de gaz à effet de serre non réglementées par le Protocole de Montréal à leurs niveaux de 1990. Le Protocole de Kyoto, en 1997, a traduit en engagements quantitatifs contraignants cette volonté : les pays concernés se sont engagés à ramener leurs émissions anthropiques de gaz à effet de serre à 5 % au moins au-dessous de leurs niveaux de 1990 pendant la période d'engagement (2008 à 2012). Le Protocole de Kyoto est entré en vigueur en février 2005. A contresens de ces accords, les développements économiques et industriels des pays en Asie (Chine, Asie du Sud-est) sont en train de modifier de manière sensible tant la répartition quantitative que géographique des émissions anthropiques, avec des incertitudes très fortes sur les émissions futures (*Prather et al.*, 2001).

Dans l'étude de la pollution atmosphérique, on a longtemps privilégié l'étude de la qualité de l'air, c'est-à-dire la concentration d'un polluant de l'air sans se préoccuper de son devenir. Cette approche était guidée par un souci de santé publique. Tout a été réalisé pour disperser au maximum les polluants afin de maintenir des concentrations acceptables pour la santé. Si les concentrations sont plus faibles, les quantités émises restent identiques et touchent une surface plus grande. La problématique de l'acidification de l'environnement a montré la nécessité de parler en terme de charge, c'est-à-dire de quantité de polluants par unité de surface plutôt que de concentrations. Dans le cadre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière et à longue distance (Long-Range Transboundary Air Pollution), l'objectif 2010 de l'Union Européenne est de réduire de moitié la superficie des écosystèmes sensibles c'est-à-dire dont les charges critiques étaient dépassées en 1990. La charge critique se définit comme la quantité maximale de dépôt d'un ou plusieurs polluants, en dessous de laquelle, sur base de connaissances actuelles, aucun effet néfaste sur les différents écosystèmes n'est susceptible de se produire.

Ce phénomène de dépôt sec, ou d'absorption des gaz par les surfaces (sol, végétation, bâtiments...) en l'absence de précipitation, constitue le puits des gaz à la surface. Nous présentons les mécanismes sous-jacents dans le paragraphe 1.2. La quantification du dépôt sec a progressé durant la dernière décennie, grâce d'un côté au développement des techniques d'observation du dépôt sec (voir paragraphe 1.2), et de l'autre aux progrès de la modélisation de ce dépôt sec. Ces progrès sont liés pour partie à l'utilisation de caractéristiques de la végétation à l'échelle globale dérivées de données satellitaires qui ont permis d'établir un état de la planète, et rendent possible l'estimation des changements dus par exemple à la déforestation ou à de nouvelles utilisations des sols, dans des zones telles l'Amazonie ou l'Afrique tropicale.

La paramétrisation, validation et quantification du dépôt sec de l' O_3 et de certains de

ses précurseurs constituent une partie importante de cette thèse (voir les chapitres 1, 2, 3). Au début de ce travail, de rares études soulignaient l'importance de la paramétrisation du dépôt sec en fonction des conditions météorologiques et du type de la surface, mais la majorité des MCT globaux représentait les flux de dépôt sec en utilisant des vitesses de dépôt sec constantes, selon l'espèce chimique considérée. Les campagnes de mesure ont révélé une variabilité tant temporelle (diurne et saisonnière), que spatiale, liée à la variabilité des conditions météorologiques et à celle des caractéristiques de la surface causée, par exemple, par les cycles de la végétation. Nous avons choisi de mettre en place une paramétrisation basée sur *Wesely* (1989), qui a d'ailleurs été adoptée par un grand nombre de MCT ces dernières années, à laquelle nous avons apporté plusieurs modifications, dont une amélioration en terme de paramétrisation de la résistance stomatale (voir chapitre 1). Pour la validation, nous avons utilisé des observations de flux et de vitesse de dépôt sec, mais nous n'avons nous-mêmes effectué aucune observation. Dans une autre partie de notre travail, nous avons paramétrisé et quantifié les émissions pour lesquelles certains paramètres météorologiques ont un impact, et plus précisément les émissions de Composés Organiques Volatils (voir chapitre 4). Ces développements se sont inscrits dans le cadre de la mise en place à partir de 1999 du MCT de Météo-France MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle, voir paragraphe 1.1).

Plusieurs raisons justifient le choix de s'intéresser aux émissions et au dépôt sec :

- tout d'abord, différentes études soulignent que le puits dû au dépôt sec est essentiel dans le budget de certaines espèces chimiques : *Mégie* (1996) indique que le dépôt sec représente 30% du puits pour l' O_3 , 12% pour le CO et 5% pour le CH_4 . Si l'on considère le budget complet, les deux figures suivantes, extraites de *Ganzeveld* (2001), font ressortir l'importance relative des termes dus aux échanges en surface pour les deux espèces sur lesquelles s'appuient la paramétrisation du dépôt sec que nous avons adoptée, l' O_3 et le SO_2 . Nous présentons dans le chapitre 3 des informations supplémentaires qui quantifient le dépôt sec de l' O_3 et de plusieurs espèces azotées.
- ensuite, il nous a paru essentiel d'introduire une représentation des échanges en surface dont le degré de sophistication corresponde, au moins jusqu'à un certain point, à la complexité de la représentation de la chimie, ainsi qu'à celle des processus de transport, par advection, convection et turbulence, pour les objectifs de prévision de la qualité de l'air à la surface.
- de plus, un certain nombre d'observations disponibles pour les étapes de validation du modèle sont faites à partir de réseaux de mesure de surface. Il est donc intéressant, pour l'analyse des comparaisons des simulations avec les observations, d'introduire dans le modèle une paramétrisation aussi réaliste que possible des phénomènes de surface qui sont susceptibles d'avoir un impact quantitatif sur les concentrations de

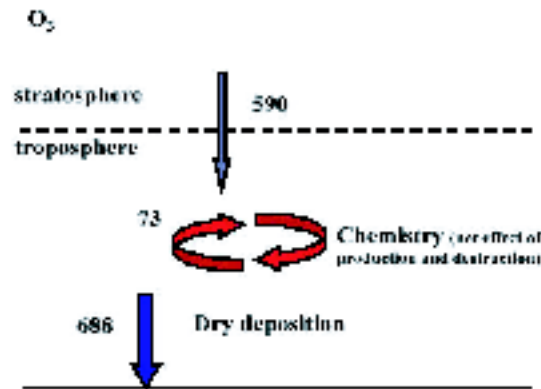


Figure 1.1: The annual mean global tropospheric ozone budget and the controlling processes calculated by a coupled chemistry and climate model [Wang *et al.*, 2005]. The numbers are given in Tg .

surface.

- les variabilités à différentes échelles spatio-temporelles des échanges en surface impliquent que leur paramétrisation pourra être primordiale à la fois sur des périodes relativement courtes, de quelques heures à quelques jours, et avoir ainsi un impact sur les pics de pollution par exemple, mais aussi sur des périodes beaucoup plus longues et influer alors sur les concentrations de fond.
- enfin, les modèles météorologiques qui procurent le forçage dynamique à MOCAGE incluent une représentation des échanges en surface, et donc des caractéristiques de la surface, relativement détaillée (voir *Giard and Bazile (2000)*). Il était donc naturel, dans un souci de cohérence, d'introduire dans MOCAGE une représentation explicite du dépôt sec, cohérente par exemple avec le calcul de la résistance stomatale dans le modèle météorologique, résistance cruciale pour le calcul des flux météorologiques de surface, flux de chaleur latente et de chaleur sensible qui conditionnent les basses couches du modèle météorologique. Nous montrons, dans les chapitres 2 et 3, que cette résistance est aussi déterminante dans le dépôt sec.

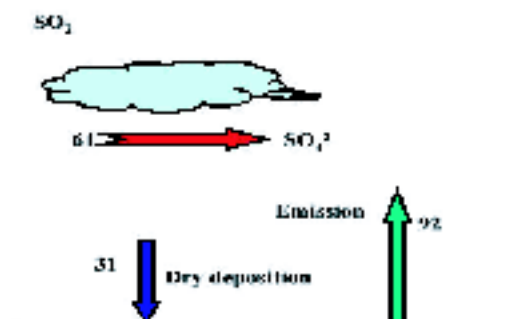


Figure 1.2: The annual mean global tropospheric sulfur dioxide budget and its controlling processes calculated by a coupled chemistry and climate model [Sarré *et al.*, 2000]. The numbers are given in Tg .

Chapitre 1

Le dépôt sec dans MOCAGE

1.1 Le modèle MOCAGE

MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle) est le MCT tridimensionnel, multi-échelles, stratosphérique et troposphérique de Météo-France (*Peuch et al.*, 1999). Son développement, initié en 1999, fait suite à celui du modèle REPROBUS, développé en collaboration avec le NCAR (National Center for Atmospheric Research, USA), et utilisé au CNRM (Centre National de Recherches Météorologiques, Météo-France) depuis 1991 pour étudier la chimie de la stratosphère et son interaction avec le climat (*Lefèvre et al.*, 1994).

MOCAGE couvre une large gamme d'objectifs scientifiques, depuis l'étude des interactions entre la chimie et le climat, jusqu'à la modélisation de la chimie troposphérique à l'échelle régionale. Pour cela, MOCAGE peut considérer plusieurs niveaux de domaines imbriqués à double sens ; la définition de ces différents domaines est flexible, une dizaine de configurations existent à ce jour. Nous présentons dans ce manuscrit des résultats issus d'une configuration avec les quatre domaines suivants : un domaine global avec une résolution de 2° (en latitude et en longitude, GLOB22), un domaine Européen de résolution de 1° (20W-40E, 30N-60N, EURO11), un domaine centré sur la France de résolution 0.25° (6W-12E, 40N-54N, FRA025), et un domaine centré sur le région d'Aix-Marseille de résolution 0.08° (3E-7E, 43N-47N, RSE008) (voir la figure 1.1). Certaines illustrations utilisent un domaine contenant la France, à 0.01° (5W-10E, 41N-52N, FRAN01).

MOCAGE utilise un forçage météorologique "off line" pour traiter les phénomènes atmosphériques, tels le transport des composés chimiques ou leur lessivage, ainsi que les échanges entre l'atmosphère et la surface du modèle. MOCAGE décrit l'évolution chimique d'un certain nombre d'espèces ainsi que leur transport, vertical et horizontal,

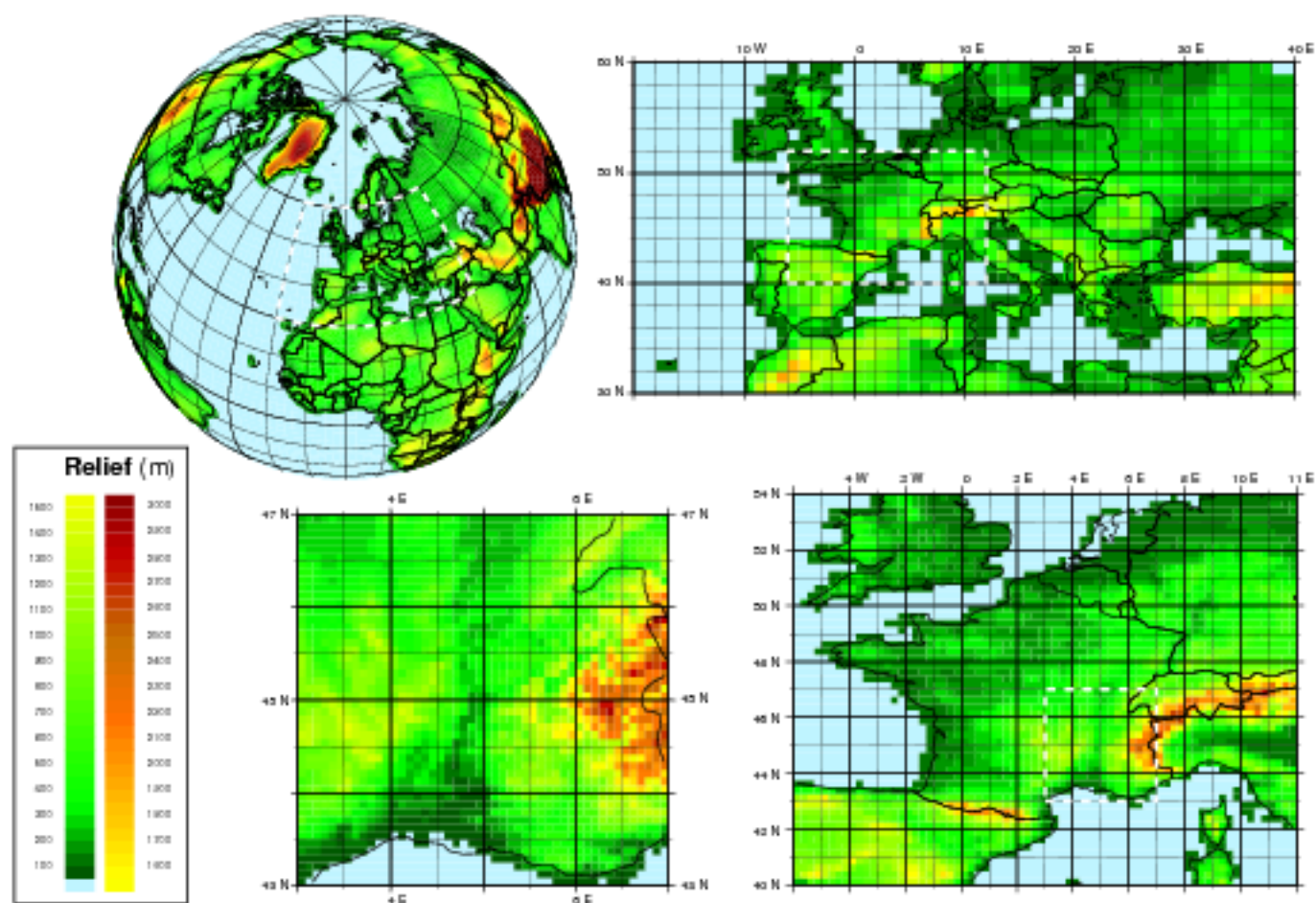


FIG. 1.1 - Représentation du relief sur les quatre domaines MOCAGE décrits dans le texte : GLOB22, EURO11, FRA025 et RSE008.

dans la troposphère et la stratosphère. Les schémas retenus pour le transport sont détaillés et évalués dans *Josse et al.* (2004a); *Josse* (2004b).

MOCAGE utilise des champs météorologiques archivés à l'issue des séquences d'analyse-prévision des modèles de prévision numérique du temps (modèles NWP), ou des simulations des modèles de climat. Les champs analysés sont disponibles toutes les 6 ou 12 heures, selon les modèles, et les champs prévus généralement toutes les 3 heures. Les résultats présentés ici proviennent des forçages par les prévisions météorologiques opérationnelles de Météo-France des modèles ARPEGE (Action de Recherche Petite Echelle et Grande Echelle) et ALADIN (Aire Limitée, Adaptation dynamique, Développement InterNational) (*Courtier et al.*, 1991), ARPEGE étant un modèle global spectral à maille variable dont la version à aire limitée ALADIN couvre une partie de l'Europe avec une résolution de l'ordre de 10 km.

Dans la configuration utilisée pour ce travail, sur la verticale MOCAGE considère 47 couches entre le sol et 0 hPa. La coordonnée verticale est la coordonnée hybride σ -pression, de telle sorte que la couche la plus proche de la surface épouse le relief. Les couches les plus proches de la surface correspondent à celles des modèles ARPEGE-ALADIN; en particulier la dernière couche a une épaisseur moyenne d'environ 40 m. C'est à l'intérieur de cette couche qu'est considéré le puits de constituants chimiques dû au dépôt sec, tandis que les émissions sont réparties sur les cinq couches inférieures du modèle, de manière à tenir compte du mélange turbulent au cours du pas de temps d'intégration (voir *Josse* (2004b)).

MOCAGE peut considérer différents schémas chimiques, selon l'application étudiée. Les résultats présentés ici correspondent à la chimie représentée par le schéma RAC-MOBUS, qui regroupe les schémas RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism *Stockwell et al.* (1997)) pour la troposphère, et REPROBUS pour la stratosphère (*Lefèvre et al.*, 1994). La chimie de 118 espèces est traitée, dont 89 ont une durée de vie assez longue pour être transportées.

Le module de surface de MOCAGE, que nous avons mis en place, est une interface 2D entre les modèles météorologiques et le modèle 3D MOCAGE. Il fournit au modèle 3D les quantités qui permettent de calculer l'évolution temporelle des concentrations dues aux émissions et au dépôt sec. En ce qui concerne le dépôt sec, seul le terme de vitesse de dépôt sec (voir paragraphes ci-dessous et suivants) est stocké dans les fichiers de forçage de surface. Ce module est "externalisé", et les émissions et vitesses de dépôt sec calculées peuvent être utilisées indépendamment d'une simulation 3D avec MOCAGE.

Des descriptions complémentaires de MOCAGE sont disponibles dans *Peuch et al.* (1999), et dans les deux premières thèses consacrées à MOCAGE de *Cathala* (2004) et *Josse* (2004b).

1.2 Mécanisme et observations du dépôt sec

1.2.1 Mécanisme

Le phénomène de dépôt sec reflète la capacité de la surface, océanique ou continentale, recouverte ou non de végétation, à absorber les gaz et les particules présents dans la couche d'atmosphère proche de la surface. Le dépôt est qualifié de "sec" par opposition au dépôt "humide" qui désigne l'absorption des substances par les précipitations et dans les hydrométéores. Nous présentons ci-dessous des informations relatives au dépôt sec des gaz qui ont fait l'objet principal de cette partie de la thèse ; un développement sur le dépôt sec des aérosols dont la paramétrisation a des spécificités, dans le terme de vitesse de sédimentation par exemple, mais aussi des points communs avec le dépôt sec des gaz, est rapporté dans l'annexe B ; il a fait l'objet d'un article (*Nho-Kim et al.*, 2004).

La surface absorbe les gaz par deux mécanismes différents :

(i) le premier, contrôlé par l'environnement, aérodynamique, transporte le gaz de l'atmosphère vers ladite surface ;

(ii) le second, contrôlé par la surface, est fonction des caractéristiques de cette surface : pour les plantes, par exemple, l'absorption physiologique, va dépendre de la différence de concentration entre l'air et l'intérieur de la plante où le gaz est transformé par voie biochimique. En l'absence de végétation, des réactions chimiques interviennent sur les surfaces selon le caractère acide ou oxydant du gaz considéré.

Le mécanisme du dépôt sec apparaît être très différent selon le gaz : pour les gaz très solubles et chimiquement très réactifs, comme l'acide nitrique (HNO_3), l'absorption par la surface est quasiment indépendante de la nature de la surface (eau, continent, sol recouvert de végétation ou non, surface bâties,...) et n'est fonction que du transfert du gaz vers la surface. Ce transfert sera dépendant du transport vertical turbulent dans la couche limite de surface (CLS), qui lui-même dépend des conditions micro-météorologiques proches de la surface, ainsi que de certaines caractéristiques de la surface, comme la longueur de rugosité. Il apparaît qu'il existe aussi pour ces gaz, et pour tout autre gaz, une résistance au transfert dans la couche fine d'atmosphère proche de la surface (de l'ordre de 1 mm), considérée comme une couche quasi-laminaire ; cette résistance sera fonction de la diffusivité du gaz mais aussi de la turbulence. Ces gaz sont ensuite absorbés par la surface sans résistance.

Pour un gaz de réactivité chimique et de solubilité comparables à celles de O_3 (comme NO_2), généralement l'absorption par la surface contrôle le flux de dépôt sec ; cette absorption dépend des caractéristiques physiques (présence d'eau, de neige, température, humidité), biologiques (liées par exemple au type de végétation) et chimiques (différentes

selon le type de sol par exemple) de la surface.

- Dans le cas où le sol est recouvert de végétation, le gaz est absorbé selon des mécanismes différents par les feuilles et le reste de la plante :
 - o l'absorption au niveau des feuilles se fait par deux cheminements parallèles. En effet, l'épiderme de la feuille est formée de cellules dont la paroi externe est épaisse et pourvue d'une couche imperméable, la cuticule; cet épiderme est percé d'ouvertures, les stomates, bordées par deux cellules dites stomatiques qui se resserrent ou s'écartent, régulant ainsi les échanges de gaz avec l'extérieur. Chez certaines plantes, l'ouverture des stomates permet de caractériser complètement ces échanges, chez d'autres plantes ils se font aussi à travers la cuticule. L'énergie requise pour ouvrir les stomates est fournie par la radiation solaire, Radiation Photo-synthétiquement Active ou PAR qui correspond à la partie visible de la radiation solaire. Quand l'humidité dans le sol diminue, les stomates se ferment pour prévenir la dessiccation de la plante. Le gaz qui a pénétré dans la plante par les stomates est ensuite soumis à la résistance au transfert dans le tissu de cette plante, appelé mésophylle.
 - o au niveau des tiges ou des troncs, les cellules d'un végétal acquièrent des spécialisations différentes et se regroupent en tissus de structure et de fonction différentes de celles des feuilles, pour assurer le soutien du végétal et le transport de la sève. Il y a très peu d'échanges de gaz entre l'atmosphère et le végétal à ces niveaux.
- L'absorption par les sols regroupe l'absorption par l'eau (océans, lacs), la neige, les matières végétales en décomposition, la roche nue, ou les bâtiments. Cette absorption a été moins étudiée que celle de la végétation, bien que l'on ait observé des flux de dépôt de l' O_3 maximum sur des sols nus du même ordre de grandeur que ceux observés sur la végétation (*Wesely and Hicks, 2000*). Cette absorption a toutefois été mise en relation avec le contenu en eau du sol, celui en matières organiques (*Wesely and Hicks (2000); Fotiadi (2003a)*), ainsi qu'avec l'activité bactériologique (*Oke, 1987*). La texture ou composition granulométrique, et la structure ou mode d'assemblage des agrégats (*Viterbo, 2002*) jouent aussi un rôle. Ces différents paramètres, qui influent aussi sur le transfert de vapeur d'eau dans le sol, ne sont pas encore considérés dans les modèles de prévision numérique du temps, et nous ne les prendrons en compte que partiellement.

Il est à noter que l'on ne comprend pas encore tous les phénomènes qui adviennent lorsque la surface est mouillée, quelle que soit la surface : pour l' O_3 , on a pu observer une diminution du taux d'absorption avec le présence d'eau sur la surface, ce qui correspond à un blocage des stomates par ce film d'eau, ou au fait que les stomates se sont partiellement fermés suite à la diminution du rayonnement solaire liée à l'événement pluvieux; mais on a pu aussi mesurer une augmentation de ces taux de transfert vers la surface, appelés

aussi vitesses de dépôt sec (*Wesely and Hicks (2000); Lamaud et al. (2002); Bouchou (2004)*, et références incluses). On explique alors cette augmentation par des réactions chimiques en phase aqueuse, fonctions du pH du film d'eau ainsi que de sa composition chimique; celle-ci est elle-même fonction des espèces dissoutes dans les gouttelettes de pluie par le phénomène de dépôt humide, ainsi que des espèces présentes à la surface, déposées précédemment ou produites par la surface elle-même. On a observé aussi que la solubilité des espèces n'est parfois pas déterminante dans le taux de transfert à la surface des océans par exemple. Ainsi le taux de 0.05 cm s^{-1} pour O_3 est environ 40 fois plus élevé que celui qui pourrait être calculé en considérant la seule solubilité de O_3 . On pense que des réactions d'oxydation de matières organiques présentes à la surface des océans expliquent ce décalage (voir *Ganzeveld (2001)* et les références citées). De plus, le pH des surfaces mouillées influe sur la vitesse de dépôt de certaines espèces, telles le SO_2 (*Erisman and Van Pul (1994b)* et références citées), et donc l'origine de l'humidité à la surface est importante (pluie, brouillard, rosée), puisque le pH de la pluie ou du brouillard peut-être largement inférieur à 7 de plusieurs unités.

Enfin, signalons que les gaz peu réactifs (durée de vie de l'ordre du mois) et très peu solubles dans l'eau tels le monoxyde de carbone (CO) ont une vitesse de dépôt sec proche de 0.

1.2.2 Observations

Un certain nombre d'observations du dépôt sec ont été effectuées à ce jour et ont permis de mettre en évidence les mécanismes décrits ci-dessus. Différentes techniques sont utilisées, qui couvrent des échelles spatiales différentes, depuis les méthodes en chambres ou enceintes sur des surfaces de quelques m^2 , jusqu'aux mesures aéroportées. Les mesures en chambres sont surtout utilisées à la surface d'un sol nu ou d'un sol avec une couverture de végétation basse. Ces mesures ne sont pas directement utilisables dans les modèles régionaux ou globaux à cause de leur très faible représentativité spatiale. A une échelle spatiale supérieure, les mesures dites micro-météorologiques sont en développement depuis quelques décennies. Une première catégorie de mesures est effectuée sur site, à partir de tours d'observation (couverture spatiale jusqu'à quelques km^2), soit en mesurant directement des fluctuations de concentration, soit en observant des profils de concentrations. Elles ont des restrictions quant à leur application, et nécessitent en particulier un site homogène spatialement avec un fetch suffisant, le fetch étant la distance horizontale nécessaire pour que les profils verticaux de température et d'humidité perturbés par le changement de surface retrouvent leur équilibre. Ces mesures intègrent à la fois le transport turbulent et l'absorption par la plante, et ne permettent pas de différencier ces phénomènes. Elles ont cependant l'avantage d'être directement utilisables pour la

validation de modèles numériques tridimensionnels, moyennant quelques précautions.

On peut distinguer deux types d'observations "classiques" :

- la première méthode appelée "méthode par Corrélation Turbulente" (ou Corrélation des Tourbillons, Eddy Correlation ou EC), méthode de référence, s'appuie sur la relation suivante entre le flux de dépôt sec F_x d'un gaz quelconque x et les fluctuations de la vitesse verticale du vent w' et de la concentration c'_x de ce gaz, mesurées pendant des périodes de prélèvement allant de 15 à 30 minutes :

$$F_x = \overline{w'c'_x} \quad (1.1)$$

Cette méthode requière des instruments dits rapides, pouvant mesurer des fluctuations avec une fréquence très supérieure à 1Hz. A ce jour, de tels instruments existent pour l' O_3 , les NO_x , CO_2 , SO_2 , et plus récemment pour l'isoprène, l'acétone, l'acide formique, et l'ammoniac (*Wesely and Hicks (2000)* et références incluses). L'instrumentation pour l' O_3 est couramment utilisée, et nous présentons de telles observations dans les chapitres 2 et 3.

- la seconde méthode, appelée "méthode des gradients", utilise la relation suivante entre le flux de dépôt sec et les concentrations de l'espèce c_x , observées à différents niveaux et moyennées sur une période d'environ 30 minutes :

$$F_x = K_H \frac{\partial c_x}{\partial z} \quad (1.2)$$

où K_H est le coefficient d'échange (appelé aussi coefficient de diffusion ou diffusivité) et $\frac{\partial c_x}{\partial z}$ est le gradient vertical de concentration moyen. Cette méthode nécessite des instruments suffisamment précis car ces gradients de concentration dépassent rarement 5% de la concentration moyenne (*Wesely and Hicks, 2000*). La détermination du coefficient de diffusion nécessite la mesure de profils verticaux de vent et de température.

Une méthode plus récente qui combine la mesure turbulente de la vitesse verticale du vent et la mesure moyenne de la concentration de l'espèce chimique étudiée est la méthode REA (Relaxed Eddy Accumulation, *Brut (2002)*). Cette méthode a été développée afin de mesurer les échanges de constituants pour lesquels des capteurs rapides ne sont pas disponibles. Elle a l'avantage de ne pas nécessiter l'estimation du coefficient d'échange. Le système utilisé observe séparément les concentrations dans les tourbillons ascendants et descendants, et le flux F_x s'exprime par :

$$F_x = B\sigma_w(c_{up} - c_{down}) \quad (1.3)$$

avec B constante de Businger (0.6, *Ganzeveld (2001)*), σ_w écart type du vent vertical,

c_{up} and c_{down} concentrations moyennes dans les tourbillons ascendants et descendants. En plus du cas cité précédemment (capteurs rapides non disponibles), cette méthode peut être utilisée quand les gradients de concentration sont trop faibles ou si du transport à contre-gradient existe dans les échanges entre la surface et l'atmosphère, par exemple au sein du couvert végétal (*Ganzeveld et al., 2002a*).

Une des limitations de ces mesures à partir de tours d'observation est leur représentativité spatiale, limitée à quelques km^2 . Ces mesures peuvent être complétées par des mesures avion, dont un des désavantages est qu'elles sont généralement restreintes dans le temps à quelques heures ou quelques jours.

La difficulté de mettre en place certaines observations est à souligner : par exemple il peut être problématique de déterminer quand la végétation doit être considérée comme mouillée par la rosée (*Lamaud et al., 2002*). Il peut aussi s'avérer délicat d'interpréter des mesures de dépôt d'espèces très réactives telles les NO_x : certains appareils couramment utilisés, déterminent les concentrations de NO_x en réduisant les NO_2 en NO , mais ce faisant les mesures peuvent être contaminées par la réduction d'autres oxydes d'azote en NO (voir chapitre 2). De plus ces réactions chimiques créent une non-conservation du flux de dépôt entre la hauteur de la mesure et le sol, ce qui va à l'encontre des hypothèses nécessaires à la paramétrisation du dépôt sec que nous présentons dans le paragraphe suivant.

1.3 Paramétrisation du dépôt sec

La paramétrisation du dépôt sec se fait à l'intérieur de la Couche Limite de Surface (CLS), qui occupe environ 10% de la Couche Limite Atmosphérique (CLA) dont l'épaisseur varie entre quelques dizaines de mètres et 2 à 3 kilomètres, et dans laquelle on considère que les flux verticaux turbulents sont conservatifs. Cette CLS s'étend typiquement sur une hauteur de quelques dizaines de mètres. Une couche d'atmosphère très fine peut être identifiée dans les premiers millimètres au-dessus du sol, où la diffusion moléculaire domine sur le transport turbulent. Cette couche appelée couche quasi-laminaire est importante dans la paramétrisation du dépôt sec.

Nous avons adopté pour MOCAGE une paramétrisation fréquemment utilisée par les modèles régionaux qui traitent la pollution chimique atmosphérique. Le flux de dépôt sec F_x d'une espèce gazeuse x s'exprime par :

$$F_x = V_{dx} c_x \quad (1.4)$$

avec F_x (molécules $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$), V_{dx} vitesse de dépôt sec (m s^{-1}), et c_x concentration de

l'espèce (molécules m^{-3}) au niveau de référence où est calculé ce flux. Cette formulation suppose implicitement que la concentration de l'espèce gazeuse au niveau de la surface est nulle, ce qui n'est pas le cas pour certaines espèces gazeuses telles le NO_2 qui peuvent se déposer mais aussi être émises par la surface selon, en particulier, leur concentration au contact de la surface (Ganzeveld, 2001). Nous n'avons pas considéré dans ce travail l'existence de ces flux bi-directionnels, que nous évoquons de nouveau au chapitre 2. Dans notre démarche, la paramétrisation du dépôt sec se ramène donc à la paramétrisation de la vitesse de dépôt sec, fréquemment définie en termes de résistances (Wesely, 1989) :

$$V_{dx} = \frac{1}{(R_a + R_{bx} + R_{cx})} \quad (1.5)$$

où R_a est la résistance aérodynamique au transport turbulent entre le niveau de calcul du flux et la couche quasi-laminaire, cette résistance étant identique pour tous les gaz, R_{bx} est la résistance au transport dans la couche quasi-laminaire et R_{cx} la résistance de la surface. Ces deux dernières résistances dépendent de l'espèce gazeuse considérée. Cette expression de V_{dx} est communément appelée approche "big-leaf", la végétation étant traitée comme une feuille, ce qui donne la représentation schématique des résistances suivante :

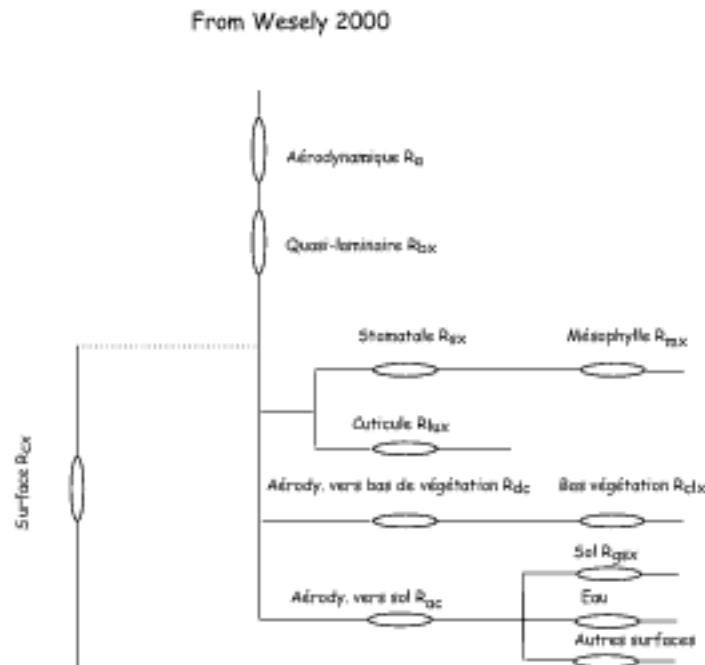


FIG. 1.2 - Représentation schématique des résistances au dépôt sec.

V_{dx} est calculée au dernier niveau du modèle, situé au milieu de la couche la plus proche du sol qui, dans le cas de MOCAGE, a une épaisseur d'environ 40 m. La représentation de la résistance de la surface s'appuie sur des considérations théoriques, par exemple la solubilité d'un gaz, ainsi que sur des expériences de quantification de processus spécifiques à la végétation tels le transfert à travers les stomates ou la cuticule. En déterminant les valeurs de R_a et R_{bx} à l'aide de mesures micro-météorologiques relativement bien maîtrisées aujourd'hui, R_{cx} peut-être calculée comme étant la résistance résiduelle. La complexité des processus, des conditions météorologiques et des conditions de surface rend toutefois la validation de la représentation de la résistance de la surface très délicate, et tout à fait partielle. Cette résistance de la surface est communément représentée par plusieurs résistances en série et en parallèle : pour la végétation interviennent les stomates, déjà citées, avec en série l'absorption par les cellules mésophylliennes. En parallèle, a lieu l'absorption par la cuticule et celle par la partie basse de la végétation, troncs pour les arbres ou tiges des plantes plus basses. En parallèle sont aussi représentées des résistances au transport vers le bas de la végétation et dans le sol. La paramétrisation de toutes ces résistances est détaillée dans les paragraphes suivants ; ces paragraphes sont rédigés en anglais car ils font partie de la documentation scientifique de MOCAGE. Une description synthétique de ces paramétrisations, en français, est faite dans *Michou and Peuch (2002)* (voir paragraphe 1.8).

1.4 Parameterization of the aerodynamic resistance

We parameterize the aerodynamic resistance R_a following *Garratt (1992)*:

$$R_a = \frac{1}{C_D V} \quad (1.6)$$

where C_D is the exchange coefficient for momentum, at the lowest level of the model, and V the wind speed at the same level. Our expression of C_D relies on the K -theory where turbulent fluxes are proportional to the gradient of the mean field (order 1 closure of the turbulence), and on the Monin-Obukhov theory. This context is the one of several NWP models, including ARPEGE and the IFS (Integrated Forecast System) model of the ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) (*Beljaars, 2002*).

$$C_D = \frac{u_*^2}{V^2} \text{ and } C_D = C_{DN} F_m \quad (1.7)$$

where u_* is the friction velocity, C_{DN} the exchange coefficient for momentum in the case of neutral stability of the atmosphere, and F_m a function that depends on this

stability.

$$C_{DN} = \frac{k^2}{[\ln(1 + \frac{z}{z_0})]^2} \quad (1.8)$$

with $k = 0.4$ the Von Karman constant, z the height of the lowest level of the model, and z_0 the roughness length for momentum.

Our formulation of F_m is the one of ARPEGE, derived from *Louis (1979)* and *Mascart et al. (1995)*. *Louis (1979)* characterized the stability of the atmosphere with the bulk Richardson number R_i , and proposed analytical formulations of the F_m function, identical for dynamical, heat and humidity processes. These formulations have been later modified to differentiate among roughness lengths for momentum and for heat (*Mascart et al., 1995*). Hence the following equations adopted in ARPEGE that we use in MOCAGE, for the parameterizations of both the deposition velocity and the turbulent diffusion (see *Josse (2004b)*):

$$R_i = \frac{g \frac{\partial \theta}{\partial z}}{|\frac{\partial V}{\partial z}|^2} \quad (1.9)$$

with θ : potential temperature.

Stable atmosphere: $R_i > 0$

$$F_m = \frac{1}{1 + \frac{2bR_i}{\sqrt{(1+dR_i)}}} \text{ hence } C_D < C_{DN} \quad (1.10)$$

Unstable atmosphere : $R_i < 0$

$$F_m = 1 - \frac{2bR_i}{1 + 3bc_m C_{DN} \sqrt{(1 + \frac{z}{z_0})(-R_i)}} \text{ hence } C_D > C_{DN} \quad (1.11)$$

where b and d are constants (equal to 5), and c_m is a 3 order polynomial function of $\ln(\frac{z_0}{z_{0h}})$, where z_{0h} is the roughness length for heat. Figure 1.3 presents C_D versus R_i .

The Monin-Obukhov introduces a displacement height d . For instance, in the case of a neutral atmosphere, the mean wind is expressed as:

$$\bar{u} = \frac{u_*}{k} \ln \frac{z-d}{z_0} \quad (1.12)$$

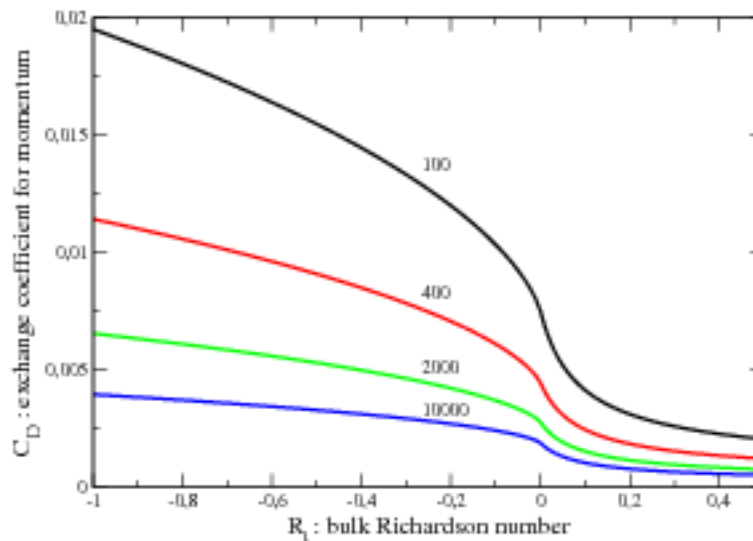


Figure 1.3 - Representation of the exchange coefficient for momentum, as a function of the bulk Richardson number, for various ratios $\frac{z}{s_o}$, 100, 400, 2000, and 10000.

The displacement height can be calculated, in a first approximation, for a large number of crops and trees, from the following equation: $d = \frac{2}{3}h$, where h is the height of the vegetation cover (Oke, 1987). So it seems that this displacement height should be considered at least in the case of high vegetation. Ganzeveld (2001) presented results of some sensitivity tests to d : the deposition velocity of HNO_3 , largely controlled by R_a and hence by the stability of the atmosphere, increased by about 15% when going from no displacement height to a maximal displacement height of 15 m. Variations of O_3 deposition velocities were much lower, about 2%. Considering these results, and to be coherent with ARPEGE, we did not take into account the displacement height.

Again for the sake of consistency, MOCAGE roughness lengths are those of ARPEGE. Over land, as ARPEGE is a large scale global model, the formulation of the surface roughness length for momentum includes two terms, a term related to the land cover (with for instance a typical value of the vegetation roughness length over forests of 2 m), and a term that accounts for the terrain inhomogeneity within model grid cells, that is a function of the variance of the sub-grid relief (Beljaars, 2002). Beljaars (2002) and Van den Hurk et al. (2000) indicate that the effects of sub-grid terrain and orography are accounted for by defining an “effective roughness length”, which is defined as the roughness length “that gives the correct surface flux in the parameterization” and different models may parameterize differently sub-grid relief effects. So large values of the roughness length appear both in regions covered by forests, and in regions with inhomogeneous terrains.

Some authors, *Ganzeveld et al. (1998)*, indicate that this could be a source of error in deposition velocity over mountainous areas for species whose deposition velocity is mainly determined by R_a (e.g., HNO_3); *Ganzeveld et al. (1998)* and *Van den Hurk et al. (2000)* justify the use of a local (or vegetation) surface roughness length.

The ARPEGE/MOCAGE roughness length is modified depending on the snow on the ground and on the proportion of vegetation in the grid cell (between 0 and 1), that varies depending on the season for certain classes of vegetation (e.g. crops).

Over oceans, the ARPEGE/MOCAGE aerodynamic roughness length includes two terms, one that uses the Charnock relation, and the second to simulate fluxes occurring in the case of very weak winds. Similar parameterizations are implemented in other weather prediction models, such as the IFS (ECMWF), as simple alternatives do not exist (*Mahrt et al., 2003*).

More specifically, we use the following formulation:

$$z_0 = 0.021 \frac{u_*^2}{g} + 5 \cdot 10^{-5} \frac{C_D}{C_{DN}} \quad (1.13)$$

The so-called Charnock coefficient (0.021), appears to be higher than what the literature reports, 0.018 in the ECMWF model (*Beljaars, 2002*), or even lower values, 0.012 in *Mahrt et al. (2003)*. The range of roughness length values we obtain, $2 \times 10^{-5} - 10^{-3}$ m match however values of the literature (10^{-4} m cited in *Beljaars (2002)*).

The ARPEGE/MOCAGE roughness lengths for heat z_{0h} and for momentum z_0 differ: over land, $z_{0h} = 0.1 \times z_0$; over sea, $z_{0h} = z_0$ (*Giard and Bazile, 2000*).

1.5 Parameterization of the quasi-laminar resistance

In the formulation of the deposition velocity, the quasi-laminar resistance term of a gas x , R_{bx} , is due to the use of the momentum transfer coefficient to calculate the R_a term, to quantify the way in which pollutant transfer differs from momentum transfer in the immediate vicinity of the surface (see *Hicks et al. (1987)*).

Different formulations for R_{bx} appear in the literature. We apply the following one, chosen on the basis of *Hicks et al. (1987)*, and (*Wesely, personal communication*) for all surfaces, vegetated or not:

$$R_{bx} = \frac{2}{k u_*} \left(\frac{S_c}{P_r} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.14)$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_x} \quad (1.15)$$

where S_c is the Schmidt number; ν the kinematic viscosity for the air ($0.15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at $T=20^\circ\text{C}$ and $p = 1 \text{ atm}$) ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$); D_x the molecular diffusivity of gas x ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), $D_x = D_{\text{H}_2\text{O}} \times \left(\frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(x)}\right)^{0.5}$; $D_{\text{H}_2\text{O}}$ the molecular diffusivity of water vapor ($25.10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$); $M(x)$ the molar mass of gas x (g mol^{-1}); and P_r the Prandtl number (0.72).

This formulation of R_{bx} is still controversial, but use of one formulation or another has little impact on the deposition velocities values, as, in general, R_{bx} values are significantly lower than R_a values (*Ganzeveld and Lelieveld, 1995*); over equatorial forests, however, we computed R_{bx} values very similar to the R_a ones (see chapter 3).

1.6 Parameterization of the surface resistance

1.6.1 General

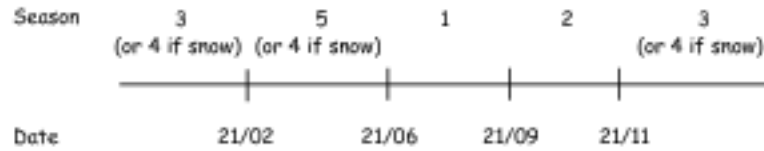
The surface resistance R_{sx} is parameterized for all surfaces, both continental and oceanic, on the basis of *Wesely (1989)*. A number of modifications, that are detailed below, have been incorporated into the original scheme.

Wesely (1989) estimated the surface resistance of a gas x by scaling it to the surface resistances of O_3 and SO_2 for which a number of observations were available. O_3 and SO_2 are very different compounds as regards to their solubility and their chemical reactivity, and the surface resistance of x will be determined by its solubility and a factor linked to its chemical reactivity. O_3 and SO_2 resistances depend upon the surface type, and in particular the vegetation type, and upon the season. One of the shortcomings made to *Wesely (1989)* is to distinguish vegetation and climate classes specific only of the Northern American continent. Indeed, the parameterization was initially developed for regional scale modeling. We show in chapters 2 and 3 the applicability of the parameterization to other regions of the world.

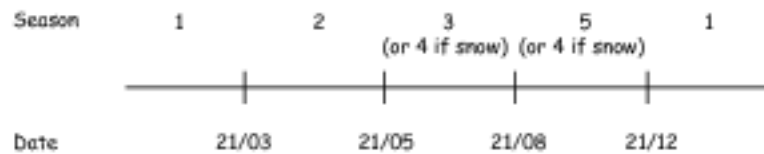
We differentiate five seasons, as in *Wesely (1989)*: (1) summer with lush vegetation, (2) autumn with unharvested cropland, (3) late autumn after frost, no snow, (4) winter, snow on ground and subfreezing, and (5) transitional spring with partially green short annuals. We apply crude conditions to determine the season around the world:

At mid latitudes, the season is determined by the calendar date and the occurrence of snow on the ground. A change of season is arbitrarily done on 21 February, 21 June, 21 September and 21 November, in the Northern Hemisphere (see the diagram below). The corresponding diagram for the Southern Hemisphere is presented next.

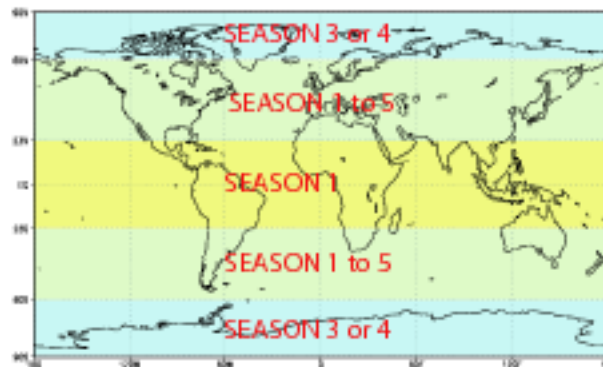
Seasons in the Northern hemisphere (23N - 65N):



Seasons in the Southern hemisphere (23S - 60S):



In contrast, at high latitudes (above 65N and 60S) there are only two possibilities, season (4) or (3) depending on the snow on the ground, while in the tropics (between 23S and 23N) the season is always season (1), as shown on the map below:



As regards to surface type (so-called landuse type in *Wesely* (1989)), we distinguish in this version of the MOCAGE surface code the types identified in ARPEGE: (1) sea; (2) ice cap; (3) low vegetation or desert; (4) high vegetation.

These two land vegetation types are the ones required as input to the ISBA (Interaction Soil Biosphere Atmosphere) scheme that we adopted to parameterize the stomatal resistance (see details in section 1.6.3). We chose at this stage not to utilize a supplementary source of information that would have enabled to distinguish among more surface types. We made the following correspondence between the ARPEGE surface types and the *Wesely* landuse classes:

1. sea \equiv water (class 7). If the surface temperature is lower than 271.23 K then the sea is considered as frozen (as done in the ARPEGE model) and the corresponding *Wesely* class is 8.

2. ice cap \equiv barren land (class 8)
3. low vegetation \equiv mixed agriculture and range land (class 10). In the case of deserts, identified when the proportion of vegetation in the grid cell is lower than 0.1, the equivalent Wesely class is set to barren land (class 8).
4. high vegetation \equiv mixed forest including wetland (class 6).

The MOCAGE land surface is the same as in ARPEGE (*Giard and Bazile, 2000*). Land surface data come from two different sources: first, the Wilson and Henderson-Sellers (1985) data, at a resolution of 1 degree, is used as a default around the world. Second, in Europe, a refined Météo-France dataset (2-km mesh size interpolated to a 5' resolution) provides both a more reliable forest mask, and a more accurate description of the annual vegetation cycle (*Champeaux et al., 1999*). Lookup tables give values for root depth, vegetation albedo, vegetation roughness length, minimal stomatal resistance, monthly LAI values (Leaf Area Index, defined as the leaf area per unit of soil area), and vegetation fraction or percentage of soil covered by vegetation (*veg*). These scalar values, available at the resolutions of the land-cover maps, are interpolated onto the MOCAGE grids.

The resulting surface resistance R_{cx} in a MOCAGE grid cell is computed using the *veg* parameter as follows:

$$R_{cx} = \frac{1}{(R_{sx} + R_{mx})^{-1} + R_{tux}^{-1} + (R_{dc} + R_{clx})^{-1} + (R_{ac} + R_{gsx})^{-1}} \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{R_{cx}} = \frac{veg}{R_{cxveg}} + \frac{1-veg}{R_{cxnveg}} \quad (1.17)$$

R_{cxveg} includes all the terms that appear in equation 1.16, while R_{cxnveg} includes the R_{gsx} terms only. All symbols are defined in Appendix C.

Use of the *veg* parameter is the only way at this stage by which we reflect that the surface is not homogeneous within a grid cell. We discuss this issue of heterogeneity within a grid cell, and of a possible extension of the parameterization with a "tile" approach, in section 1.10.

The following meteorological or surface fields are utilized as input to the calculation of the surface resistance: precipitations, both stratiform and convective, in the liquid phase only; surface temperature; surface specific humidity; surface saturated specific humidity; net solar radiation (calculated in ARPEGE including cloud effects); amount of snow on the ground; land/sea mask that indicates if a given cell should be considered as a land or

as a water cell; surface type; and percentage of vegetation in the grid cell. These fields are regrouped in table 1.4, presented in paragraph 1.7.

1.6.2 Wet surfaces

Our parameterization differs whether the surface is wet or not; a grid cell can be wet because of rain or of dew. However, the field “wet fraction of the vegetation”, calculated in the ARPEGE surface scheme, is not available from the operational archives. Furthermore, we cannot recalculate accurately this field from the archives. So we apply the following hypotheses: the surface is assumed as wet because of rain when the amount of both convective and stratiform rain in the 3 hours considered (or 6 hours if calculations are performed with archives every six hours) is higher than 0.3 mm (respectively 0.6 mm). The surface is assumed as wetted by dew if the surface specific humidity is lower than the specific humidity at the model lowest level, that is the condition for a downward dew flux (Noilhan and Mahfouf, 1996); this flux depends of course on the atmospheric turbulence, but given the uncertainty on deposition over wet surfaces (see thereafter), we do not take this into account at this stage.

We suppose that there is no stomatal blocking (stomata fully or partially blocked) when the surface is wet. We adopted this hypothesis after a literature review and discussions with M.L. Wesely. Different models adopt different strategies, but the assumption that wetness reduces dry deposition is more and more questioned: as an example of wetness leading to higher surface resistance, Wesely (1989) assumed a stomatal resistance increased by a factor of 3 in the case of a wet surface. On the contrary, (1) Zhang *et al.* (2002a), who used O_3 flux data from five sites in Eastern North America, found that a stomatal blocking factor was not necessary under most wet conditions because then the weak solar radiation lead itself alone to large stomatal resistances; (2) Zhang *et al.* (2003) also assumed non stomatal blocking for SO_2 dry deposition; and (3) Ganzeveld *et al.* (2002a) indicated that observations of O_3 dry deposition fluxes over a deciduous forest showed that there was still significant uptake of O_3 by a wet canopy. Actually, they questioned a reduced uptake by wet vegetation since leaf stomata are generally at the bottom of the leaves and not likely covered by a water film.

As for MOCAGE, we followed M.L. Wesely recommendation (personal communication): with respect to O_3 , no distinction is made between dew and rain, and the wet cuticular resistance is 75% that of the dry cuticular resistance. The stomatal resistance parameterization remains unchanged. For SO_2 , rain or dew appear to reduce the surface resistance (we ignored the case of high acidic conditions). Currently we set both the cuticular and ground resistances to deposition of SO_2 to a value of 50 s m^{-1} when the surface is wet. These modifications generate larger deposition velocities for SO_2 than for

O_3 , which is not the case in the original *Wesely* (1989) scheme; furthermore they impact on the deposition velocities of all gases, as O_3 and SO_2 are considered as “prototype” compounds.

1.6.3 Stomatal resistance

The calculation of the stomatal resistance R_{sx} to the uptake of a gas x requires the computation of the stomatal resistance for water vapor R_{swat} :

$$R_{sx} = R_{swat} \frac{D_{H_2O}}{D_x} \quad (1.18)$$

where R_{swat} is the stomatal resistance to water vapor, D_{H_2O} the molecular diffusivity of water vapor, and D_x is the molecular diffusivity of gas x . The formulation in equation 1.18 is a well known technique, though not without limitations (*Wesely*, 1989).

The *Wesely* (1989) formulation of R_{swat} depends on the solar radiation and on the surface temperature. We formulated R_{swat} according to the Météo-France ISBA scheme (*Noilhan and Mahfouf*, 1996), that follows a Jarvis-type meteorological approach, and is used in both meteorological models ARPEGE and ARPEGE-Climat. This approach attempts to modify a minimum stomatal resistance R_{smin} , defined a priori, through external factors, such as moisture and radiation availability:

$$R_{swat} = \frac{R_{smin}}{LAI} F_1 F_2^{-1} F_3^{-1} F_4^{-1} \quad (1.19)$$

where F_1 parameterizes the effect of the Photosynthetically Active Radiation (PAR), F_2 describes the availability of water in the root zone for transpiration, F_3 represents the effect of water pressure deficit in air, and F_4 allows for a temperature dependence of the stomatal resistance. So differences between *Wesely* (1989) and *Noilhan and Mahfouf* (1996) approaches include different formulas for the effect of the PAR and of the surface temperature, but, more importantly, (*Noilhan and Mahfouf*, 1996) includes terms for the effect of humidity on the stomatal aperture, both air and soil humidity, while *Wesely* (1989) does not. We show in chapters 2 and 3 the impact of these two terms.

Typically (see *Viterbo* (2002) and references therein), the F_1 function varies between an “infinite” value in the absence of insolation and a value close to 1 at high enough insolation. The F_2 function is different in almost every parameterization scheme for land surface processes. In all schemes, however, F_2 is null when the soil water content is below the wilting point water content, that depends on the type of soil. Wilting point values range from $0.033 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ for the coarser soils to 0.25 for the finer soils. Similarly, in all

schemes $F_2 = 1$ when the soil water content is larger than a value that is a fraction of the water content at field capacity. Estimation of the field capacity is problematic, and as a consequence this fraction varies, from 0.7 to 1, depending on the parameterization. The field capacity varies from 0.093 to 0.384 $m^3 m^{-3}$, for coarse and fine texture soils respectively. Between these two critical water contents, F_2 takes different shapes, for instance a linear dependency (i) in the mean soil water content, or (ii) in weighted water content over the root zone, with the weights proportional to the root profile, or (iii) in the minimum value of the soil moisture in the root zone. This root zone depends on the type of vegetation, from a few tens of centimeters for crops to several meters for equatorial forest (up to 8 m). The F_3 function seems to reflect a crucial mechanism for forests, but unimportant for grassland (Viterbo, 2002). F_4 has a bell-like shape, close to 0 for too low and too high temperatures, and at 1 when the temperature is close to an optimal temperature that depends on the type of vegetation.

The following equations have been implemented in the MOCAGE surface code:

- F_1 is expressed as:

$$F_1 = \frac{1 + f}{f + \frac{R_{smin}}{R_{smax}}} \text{ with } f = 0.55 \frac{F_{solar}}{F_{solarlim}} \frac{2}{LAI} \quad (1.20)$$

The $F_{solarlim}$ value is 30 $W m^{-2}$ for high vegetation and 100 $W m^{-2}$ for low vegetation. $R_{smax} = 5000 s m^{-1}$. The Noilhan and Mahfouf (1996) parameterization makes use of the incoming solar radiation (F_{solar}), but the meteorological model ARPEGE computes exchanges of water between the surface and the atmosphere with F_{net} being the net solar radiation. We looked at the impact of this difference (incoming versus net) on deposition velocities and concluded that the impact was very small. We then chose, as in ARPEGE, that F_{solar} would represent the net solar radiation.

- F_2 is defined as:

$$F_2 = \begin{cases} 1 & w_2 > w_{fc} & w_2 : \text{soil volumetric water content} \\ \frac{w_2 - w_{wilt}}{w_{fc} - w_{wilt}} & w_{wilt} \leq w_2 \leq w_{fc} & w_{wilt} : \text{wilting point volumetric water content} \\ 10^{-5} & w_2 < w_{wilt} & w_{fc} : \text{field capacity volumetric water content} \end{cases}$$

Field capacity and wilting point water contents are calculated from the percentage of clay in the soil *arg*:

$$w_{wilt} = GWWILT \cdot arg^{EWWILT}; [kg m^{-3}] \quad (1.21)$$

$$w_{fc} = GWFC \cdot arg^{EWF C}; [kg m^{-3}] \quad (1.22)$$

with the different constants: $GWWT$ = $37.1342 \cdot 10^{-3}$; $EWWT$ = 0.5; $GWFC$ = $89.0467 \cdot 10^{-3}$; $EWFC$ = 0.35.

The ISBA scheme divides the soil into two reservoirs, a surface reservoir about 1 cm deep, and a deep reservoir which depth depends on soil and vegetation. The latter varies in ARPEGE up to 3 m.

- F_3 is as follows:

$$F_3 = 1 - \gamma(e_{sat}(T_a) - e_a) \quad (1.23)$$

with $\gamma = 0$ in the case of low vegetation, and $\gamma = 40$ in the case of high vegetation. $e_{sat}(T_a)$ is the saturated specific humidity at the model lowest level, T_a and e_a respectively the temperature and the specific humidity at the model lowest level.

- F_4 is as follows:

$$F_4 = 1 - 0.0016(T_{opt} - T_a)^2 \quad (1.24)$$

In our case, the expression of F_4 is independent from the type of vegetation ($T_{opt} = 298$ K), unlike in other dry deposition models of the literature (e.g., Zhang *et al.* (2003b)) where T_{opt} varies with it.

The F_1 , F_2 , F_3 , and F_4 terms of equation 1.19 are represented in Figure 1.4 for typical cases.

The model R_{smin} does not vary during the year even though field experiments revealed that it is indeed dependent on the phenological phase of the vegetation. For crops, ARPEGE typical values of R_{smin} are 40 s m^{-1} (80 s m^{-1} for Mediterranean crop and vineyard), and for root depth 2 m, while for temperate forest these typical values are respectively of 150 s m^{-1} , and 3 m.

The model LAI has monthly values (see section 1.7), in contrast with other global NWP models such as the ECMWF one where the LAI is constant throughout the year (Viterbo, 2002).

In addition to classical meteorological field parameters (pressure, temperature and humidity) at the model lowest level, net solar radiation, soil water content (generated in ARPEGE from prognostic equations), and vegetation-related parameters, i.e., R_{smin} , LAI, vegetation type, soil thickness, percentage of clay, and land/sea mask are required to compute R_{swat} (see table 1.4).

The stomatal resistance is minimal when R_{swat} is also minimal, which requires that, for a given R_{smin} and LAI, the meteorological constraints are close to 1. This is the case

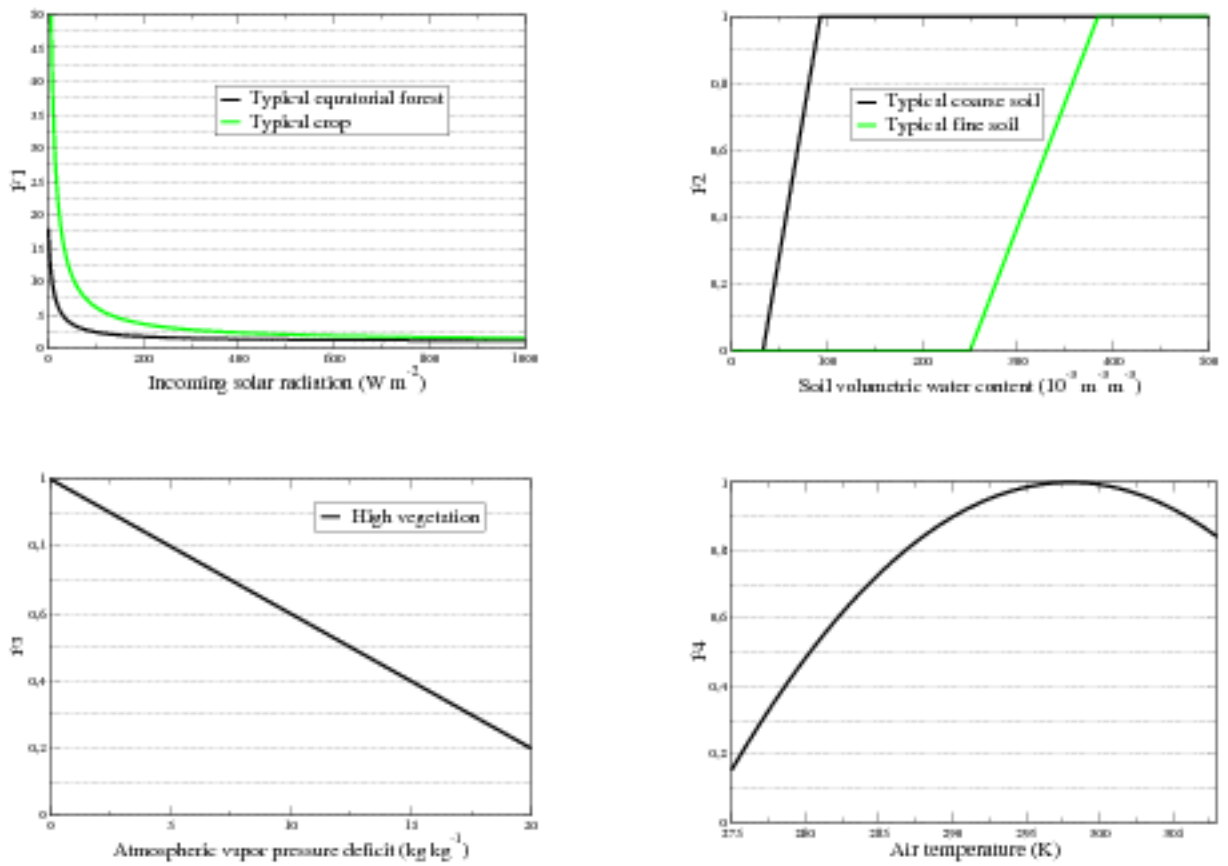


Figure 1.4 - Representation of the F_1 , F_2 , F_3 , and F_4 terms of equation 1.19.

when the PAR is high, when the soil moisture content is above its field capacity, and when the air is close to saturation with a temperature of about 298 K.

1.6.4 Other resistances

The mesophyll resistance is expressed as:

$$R_{mz} = \frac{1}{\frac{H_x^*}{3000} + 100 f_{O_x}} \quad (1.25)$$

where H_x^* is the gas effective Henry's Law constant H^* for water with near-neutral pH (see definition and values in paragraph 1.6.7), and f_{O_x} is a reactivity factor that characterizes the reactivity of chemical substances towards the leaf, (1 for O_3 or H_2O_2 , 0.1 for NO_2 or HONO, or 0 for SO_2 for example, see also paragraph 1.6.7). This mesophyll resistance could depend on the stomatal aperture (Wesely, 1989), but we do not consider this mechanism. Soluble or very soluble gases on the one hand, and very reactive gases on the other hand, given the definition of reactivity that determines f_{O_x} , have very small mesophyll resistances. For instance, $R_{mO_3} \sim 0.01 \text{ s m}^{-1}$, and $R_{mSO_2} \sim 0.04 \text{ s m}^{-1}$.

We reformulated the $R_{i,z}$ resistance of Wesely (1989) with a distinction between dry and wet values following Walmsley and Wesely (1996):

$$R_{i,z,dry} = \frac{R_{tu}}{10^{-5} H_x^* + f_{O_x}} + R_{T_{cor}} \quad (1.26)$$

$$R_{T_{cor}} = 1000 \exp(-T_s + 269) \quad (1.27)$$

$$R_{i,z,wet} = \frac{1}{\frac{1}{3R_{i,z,dry}} + 10^{-7} H_x^* + \frac{f_{O_x}}{R_{tuO_{wet}}}} \quad (1.28)$$

$R_{T_{cor}}$ being a correction factor introduced in the case of low surface temperatures ($T_s < 271K$). In addition to appearing in equation 1.26, this correction factor is applied to all input resistances, i.e. all tabulated values of Wesely (1989) (see table 1.1). For $R_{tuO_{wet}}$, the cuticular resistance to the transport of O_3 when the surface is wet, see the comment in section 1.6.2.

Resistance of the lower canopy R_{clz} and of the soil R_{gzz} are expressed, considering tabulated values for SO_2 (S suffix) and for O_3 (O suffix) (see table 1.1), as:

$$R_{clz} = \frac{1}{\frac{10^{-5} H_x^*}{R_{clS}} + \frac{f_{O_x}}{R_{clO}}} \quad (1.29)$$

$$R_{gax} = \frac{1}{\frac{10^{-5} H_x^2}{R_{gaxS}} + \frac{f_{ax}}{R_{gaxO}}} \quad (1.30)$$

The resistance of gas transfer by buoyant convection in canopies R_{dc} , and the resistance to transfer that depends only on canopy height and density R_{ac} do not depend on the gas considered. R_{dc} formulation is:

$$R_{dc} = 100[1 + 1000(F_{solar} + 10)^{-1}] \quad (1.31)$$

Other parameterizations express R_{dc} as a function of u_* (e.g., *Erisman (1994)*). *Erisman (1994)* reported that their results were in agreement with those of *Wesely (1989)*. R_{ac} is tabulated depending on the season and on the type of vegetation (see table 1.1).

1.6.5 Water surface resistance

For deposition over water, we had first adopted the formulation that appears in *Seinfeld and Pandis (1998)*:

$$R_{ca} = \frac{2.54 \times 10^4}{H_x^2 T_x u_*} \quad (1.32)$$

But this formulation generates unsatisfactory deposition velocities, not only for O_3 with a surface resistance an order of magnitude too high, but also for a large number of Volatil Organic Compounds: as an example, the *Seinfeld and Pandis (1998)* velocity of PAN is about 1 cm s^{-1} , whereas that obtained with *Wesely (1989)* is 0.006 cm s^{-1} , in much better agreement with observations. Discussions with J. Seinfeld concluded that the correct reference for equation 1.32 was *Slinn et al. (1978)*, and not *Sehmel (1980)*, but that this formula did not provide results in agreement with observations. M.L. Wesely (personal communication) indicated that a possible explanation to the discrepancy between a theoretical formulation as in 1.32 and observations of O_3 deposition velocity over oceans was that the O_3 flux over oceans was not constant with height as a result of different photochemical production of O_3 at different heights.

We then expressed the resistance of a water surface $R_{ca,water}$ using the term “resistance of the soil” in equation 1.30:

$$R_{ca,water} = \frac{1}{\frac{H_x^2}{10^5 R_{gaxS}} + \frac{f_{ax}}{R_{gaxO}}} \quad (1.33)$$

We changed the R_{gs} value of *Wesely* (1989), from 0 to 10 s m^{-1} (*Wesely*, personal communication). Sensitivity tests revealed that the value of R_{gs} can be crucial; for PAN for instance, deposition velocity over water varied from 0.92, to 0.006 and 0.37 cm s^{-1} when R_{gs} was set respectively to 10^{-5} , 10 and 10^{-2} s m^{-1} .

Values that appear in table 1.1 have been adjusted to obtain a “correct” total surface resistance R_{cx} rather than to have realist individual components of R_{cx} (*Wesely*, 1989). Our set of resistances is reduced by about a factor of three from that of *Wesely* (1989), but their values cover approximately the range of those in *Wesely* (1989). References that discuss such individual resistance components are rare; an example is in *Gut et al.* (2002) who observed O_3 deposition fluxes to the soil in the Amazon forest, and proposed for R_{gx} $190 \pm 70 \text{ s m}^{-1}$, and for R_{nc} 1700 s m^{-1} during the day and 600 s m^{-1} during the night. This inversion of R_{nc} was due to the fact that during the day a stable stratification prevailed because of a warmer crown region than soil surface due to heating by the sunlight, whereas during the night unstable conditions appeared in the forest canopy as the ground was warmer than the crown region.

1.6.6 HNO_3 and H_2O_2

For HNO_3 , as recommended in *Walmsley and Wesely* (1996), we set the surface resistance to either 10 s m^{-1} or to the low temperature correction $R_{T_{cor}}$ (see 1.26), whichever is larger. With this parameterization, HNO_3 deposition velocity is essentially constrained by the atmospheric turbulence. In addition, observations have revealed that transport of H_2O_2 appeared to be similar to that of HNO_3 (see *Hall and Claiborn* (1997)). We then replaced the *Wesely* (1989) surface resistance parameterization for H_2O_2 (mean daily deposition velocity over continents about 0.5 cm s^{-1} , much lower than that of HNO_3 , 1.87 cm s^{-1}), with the parameterization valid for HNO_3 (in agreement with a personal communication with M.L. *Wesely*).

1.6.7 Choices concerning gas solubility

The parameterization of the surface resistance to gaseous dry deposition that we use is expressed in terms of gas solubility and chemical reactivity. We examine in this section the former term, characterized by the gas effective Henry’s law constant that appears in various parts of the surface resistance parameterization, such as the leaf mesophyll, cuticular, lower portion of the vegetation and ground resistances (see section 1.6.4). We present below results of sensitivity tests to the effective Henry’s law constant, and the

	Landuse type			
	Mixed forests	Pasture and range land	Barren land	Water
Midsummer with lush vegetation				
R_{lu}	2000	2000	9999	9999
R_{ac}	2000	150	0	0
R_{clS}	2000	2000	9999	9999
R_{clO}	1000	1000	9999	9999
R_{grS}	100	220	1000	0
R_{grO}	300	180	400	2000
Autumn with unharvested cropland				
R_{lu}	8000	9000	9999	9999
R_{ac}	1700	120	0	0
R_{clS}	4000	9000	9999	9999
R_{clO}	600	400	9999	9999
R_{grS}	100	300	1000	0
R_{grO}	300	180	400	2000
Late autumn after frost, no snow				
R_{lu}	8000	9000	9999	9999
R_{ac}	1500	50	0	0
R_{clS}	6000	9000	9999	9999
R_{clO}	600	600	9999	9999
R_{grS}	200	200	1000	0
R_{grO}	300	180	400	2000
Winter, snow on ground and subfreezing				
R_{lu}	9000	9000	9999	9999
R_{ac}	1500	10	0	0
R_{clS}	400	9999	9999	9999
R_{clO}	600	1000	9999	9999
R_{grS}	100	100	1000	0
R_{grO}	3500	3500	400	2000
Spring				
R_{lu}	3000	4000	9999	9999
R_{ac}	1500	60	0	0
R_{clS}	3000	4000	9999	9999
R_{clO}	700	800	9999	9999
R_{grS}	200	250	1000	0
R_{grO}	300	180	400	2000

Table 1.1 - Input resistances ($s\ m^{-1}$) for the computation of surface resistances, by type of landuse and season (see how the seasons are determined in the text).

values we have adopted for MOCAGE among the ones that appear in the literature (Sander, 1999).

Henry's law constant and effective constant

The equilibrium between the gaseous and the dissolved phases of a chemical species x is often expressed in terms of its Henry's law constant H_x . H_x is defined as follows:

$$H_x \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c_x}{p_x} \quad (1.34)$$

where c_x is the concentration of the species in the aqueous phase and p_x its partial pressure in the gas phase. Commonly used units are mol L^{-1} for c_x and atm for p_x , and standard conditions refer to $T_1 = 298 \text{ K}$. In such cases, H_x ranges from 2.1×10^5 for HNO_3 , to 1.3×10^{-3} for O_3 .

H_x depends on the temperature as follows:

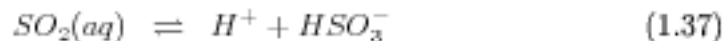
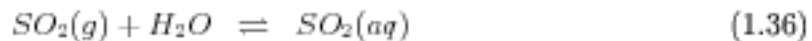
$$H_x(T) = H_x(T_1) \exp\left(\frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (1.35)$$

where ΔH_0 is the reaction enthalpy considered as constant over small temperature ranges, and R is the gas constant. With $\Delta H_0 < 0$ (exothermic reactions), the solubility increases as the temperature decreases.

Upon dissolution in water some species dissociate or undergo aqueous phase transformations; the Henry equilibrium is displaced and is characterized by H_x^* , the so-called effective Henry's law constant. H_x^* depends on H_x , on the equilibrium constants of the various reactions in water, and often on the pH of the solution; this dependency is explicated below for the species we consider in MOCAGE.

- SO_2

Absorption of SO_2 in water results in:



If $K_{s,1}$ and $K_{s,2}$ are the equilibrium constants for the above reactions 1.37 and 1.38, and $[\text{H}^+]$ the concentration of ion H^+ , then the effective Henry's law constant for SO_2 is defined as:

$$H_{\text{SO}_2}^* = H_{\text{SO}_2} \left(1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s1}K_{s2}}{[H^+]^2} \right) \quad (1.39)$$

- HNO₃

Nitric acid is a very soluble atmospheric gas; after dissolution it dissociates to nitrate with an equilibrium constant K_n :

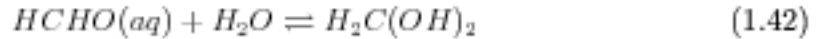


The effective Henry's law constant has then the following expression:

$$H_{\text{HNO}_3}^* = H_{\text{HNO}_3} \left(1 + \frac{K_n}{[H^+]} \right) \quad (1.41)$$

- HCHO

Formaldehyde, upon dissolution in water, undergoes hydrolysis to form methylene glycol. Practically all dissolved formaldehyde will exist in the glycol form.



The effective Henry's law constant has then the following expression:

$$H_{\text{HCHO}}^* = H_{\text{HCHO}} (1 + K_b) \quad (1.43)$$

- Formic and acetic acids

Both acids partially dissociate, with reaction formulations comparable to 1.40. Noting K_f and K_a the equilibrium constants, the corresponding effective Henry's law constants are defined as:

$$H_{\text{formic}}^* = H_{\text{formic}} \left(1 + \frac{K_f}{[H^+]} \right) \quad (1.44)$$

$$H_{\text{acetic}}^* = H_{\text{acetic}} \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) \quad (1.45)$$

- HO₂ radical

The hydroperoxyl radical is a weak acid and upon dissolution partially dissociate. Its effective Henry's law constant is:

$$H_{\text{HO}_2}^* = H_{\text{HO}_2} \left(1 + \frac{K_r}{[H^+]} \right) \quad (1.46)$$

Sensitivities of surface resistance and of dry deposition velocity to the effective Henry's law constant

We have tested surface resistance and dry deposition velocity sensitivities to the effective Henry's law constant of two of the species presented in 1.6.7, SO_2 and HCHO. We ran the MOCAGE surface module over two two-day periods: the first period 3-4 July 2001 accounts for summer time, and the second period 24-25 September 2001 allows a comparison with the July results; we did not choose a winter time period as temperature is often the dominant factor on the surface resistance then. We present in Figures 1.5 and 1.6 hourly surface resistances and corresponding deposition velocities, calculated using two values of the effective Henry's law constant, for a given land cell of the MOCAGE FRA025 domain (latitude: 43.4N, longitude: 5.6E) that is within the ESCOMPTE campaign domain (see chapter 2).

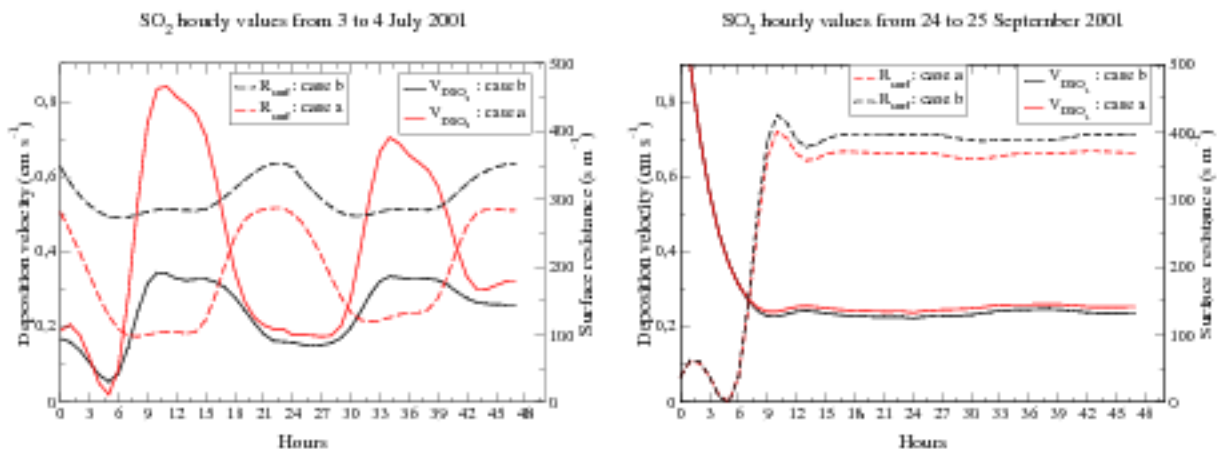


Figure 1.5 - Hourly values of surface resistance and deposition velocity for SO_2 at a given land cell of the MOCAGE France domain, for periods in July and September 2001. Two cases with different values of the effective Henry's law constant are presented (see the text).

In Figure 1.5, case (a) corresponds to $H_{\text{SO}_2}^* = 10^5$, which is the value provided by Wesely (1989), used to adjust the deposition velocity parameterization of all gases; and case (b) corresponds to $H_{\text{SO}_2}^* = H_{\text{SO}_2} = 1.4$ (valid only if pH is lower than 1); this is a limit value that can outline the importance of the term "effective".

Notable differences appear in the surface resistances of the July case (dashed lines), that result in large differences in deposition velocities during the day. During the night, high values of both surface and aerodynamic resistances yield to comparable low deposition velocities. Case (a) and case (b) result in mean SO_2 deposition velocities on 3 July at 12 UTC, over all land cells of the MOCAGE France domain, of respectively 0.74 cm s^{-1}

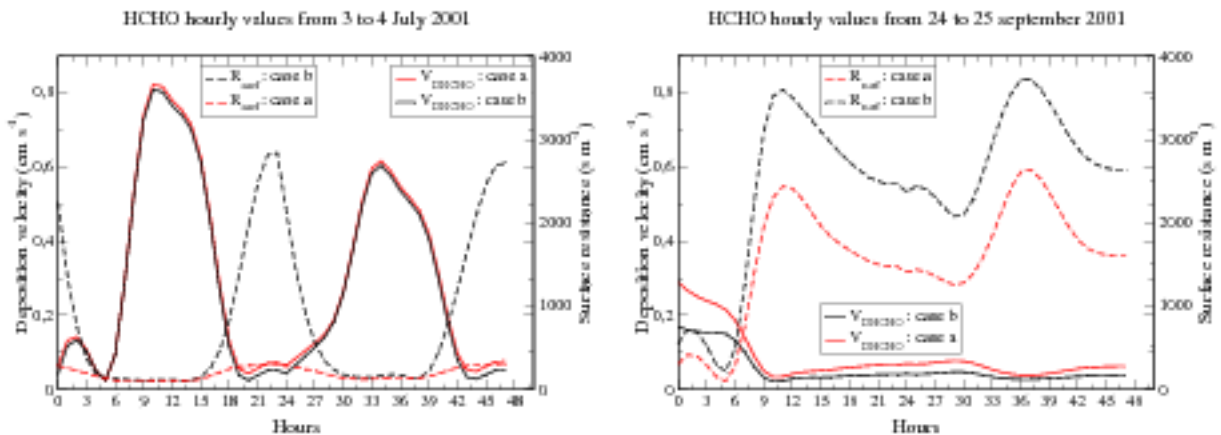


Figure 1.6 - Hourly values of surface resistance and deposition velocity for HCHO at a given land cell of the MOCAGE France domain, for periods in July and September 2001. Two cases with different values of the effective Henry's law constant are presented (see the text).

and 0.34 cm s^{-1} .

In September, two periods can be distinguished: during the first 6 hours, surface resistances are small in both case (a) and (b) and similar due to a wet surface and a parameterization independent of H^* in that case; then surface resistances differ, but their large values result in small differences in the deposition velocities.

In Figure 1.6, case (a) corresponds to $H_{\text{HCHO}}^* = 6 \times 10^3$, and case (b) to $H_{\text{HCHO}}^* = 3 \times 10^3$. Both values are presented in the recent literature (see Seinfeld and Pandis (1998) and Sander (1999)). In July important differences appear in the surface resistances during the night, that don't result in significant differences in deposition velocities due to simultaneous large values of the aerodynamic resistances. Case (a) and case (b) result in mean HCHO deposition velocities on 3 July at 12 UTC, over all land cells of the MOCAGE France domain, of 0.66 cm s^{-1} and 0.65 cm s^{-1} respectively.

In September, surface resistances differ, with a mean value of 1571 s m^{-1} in case (a) and of 2583 s m^{-1} in case (b). However, as values are large in both cases, deposition velocities end in the same range.

This short sensibility study illustrates that the value of the surface resistance depends largely on the value of the effective Henry's law constant; but, depending on the meteorological conditions, changes of this constant impact, or don't impact, on the resulting deposition velocity.

MOCAGE effective Henry's law constants

We present in Table 1.2 the effective Henry's law constants we use for the species of the RACMOBUS chemical scheme (see *Stockwell et al. (1997)*) that are affected by dry deposition (total of 41 species, see species definitions in Table 1.2). These species are those relevant to the chemistry of O_3 in the boundary layer and the free atmosphere.

We made these choices from *Sander (1999)*, who gathered information on Henry's law constants from different sources for a large number of species. We chose in *Sander (1999)* a Henry's law constant value for each species, adopting when available, by order of preference, the most recent literature review, otherwise the most recent publication of a measured value, or the thermodynamical calculation. We then calculated effective Henry's law constants using the expressions presented in 1.6.7, with $pH = 6.5$ (*Wesely, 1989*), and equilibrium constant reactions as in *Seinfeld and Pandis (1998)*.

The Notes of Table 1.3 refer to the following:

1. We considered that CSL contains two species: 2-cresol and 4-cresol. CSL values for H^* and $\frac{\Delta H_n}{R}$ are the means of the values of these two species.
2. As DCB and MGLY have similar chemical functionalities, we adopted for DCB the MGLY H^* and $\frac{\Delta H_n}{R}$ values.
3. We considered that the value provided by *Staudinger and Roberts (1996)* is the effective Henry's law constant at $pH = 6.5$.
4. We considered that KET contains two species: propanone and 2-butanone. KET values for H^* and $\frac{\Delta H_n}{R}$ are the means of the values of these two species.
5. The $H_{N_2O_5}^*$ value is the one of HNO_3 .
6. Values are of those of PAN.
7. Values are of those of 1,3-butanediol.
8. We considered that XYL contains three species: o-xylene, m-xylene and p-xylene. XYL values for H^* and $\frac{\Delta H_n}{R}$ are the means of the values of these three species.
9. We considered that ethanal is the species majority in ALD.
10. Values are those of 2-hydroxyethanal.
11. The H_2^* value for HONO has been modified in November 2004 from 5 to $1E + 05$ to take into account the fact that *HONO* is a weak acid (*Wesely, 1989*)

Acknowledgments: We would like to thank R. Sander and F. Brocheton for their help in determining the effective Henry's law constants of the MOCAGE chemical species.

Species	Definition	Number of carbons	Formula
ALD	acetaldehyde and higher aldehydes	2.4	CH ₂ CHO (acetaldehyde)
CH ₄	methane	1.0	
CO	carbon monoxide	1.0	
CSL	cresol and higher hydroxy substituted aromatics	6.6	C ₇ H ₈ O (cresol)
DCB	unsaturated dicarbonyls	4.2	
DIEN	butadiene and other anthropogenic dienes	4.0	C ₄ H ₆ (butadiene)
ETE	ethene	2.0	C ₂ H ₄
ETH	ethane	2.0	C ₂ H ₆
GLY	glyoxal	2.0	C ₂ H ₂ O ₂
H ₂ O ₂	hydrogen peroxide		
HC3	alkanes ... see Stockwell et al. (1997)	2.9	C ₃ H ₈ (propane)
HC5	alkanes ... see Stockwell et al. (1997)	4.8	C ₅ H ₁₂ (pentane)
HC8	alkanes ... see Stockwell et al. (1997)	7.9	C ₈ H ₁₈ (octane)
HCHO	formaldehyde	1.0	
HKET	hydroxy ketone	3.0	
HNO ₃	nitric acid		
HNO ₄	pernitric acid		
HO ₂	hydroperoxy radical		
HONO	nitrous acid		
ISO	isoprene	5.0	C ₅ H ₈
KET	ketones	3.5	C ₃ H ₆ O (acetone)
MACR	methacrolein	4.0	C ₄ H ₆ O
MGLY	methylglyoxal	3.0	C ₃ H ₄ O ₂
MO ₂	methyl peroxy radical	1.0	
N ₂ O ₅	dinitrogen pentoxide		
NO	nitric oxide		
NO ₂	nitrogen dioxide		
NO ₃	nitrogen trioxide		
O ₃	ozone		
OLI	internal alkenes	5.0	
OLT	terminal alkenes	3.8	
ONIT	organic nitrate	4.0	
OP1	methyl hydrogen peroxide	1.0	
OP2	higher organic peroxides	2.0	
PAA	peroxyacetic acid	2.0	C ₂ H ₄ O ₅
PAN	peroxyacetyl nitrate	2.0	C ₂ H ₃ NO ₅
SO ₂	sulfur dioxide		
TOL	toluene and less reactive aromatics	7.1	C ₇ H ₈
TPAN	unsaturated PANs	4.0	
UDD	unsaturated dihydroxy dicarbonyl	4.2	
XYL	xylene and more reactive aromatics	8.9	

Table 1.2 - Selected gases of the RACMOBUS chemical scheme (Stockwell et al., 1997) considered in the parameterization of the dry deposition in MOCAGE.

Species	H_z^*	Reference	$\frac{\Delta H_0}{R}$	Reference	Note	f_{O_2}	$\frac{D_{H_2O}}{D_a}$
ALD	1.40E+01	Staudinger and Roberts (1996)	-5.60E+03	Staudinger and Roberts (1996)	9	0	0.1560E+01
CH ₄	1.40E-03	Lide and Frederikse (1995)	-1.60E+03	Lide and Frederikse (1995)	0	0	0.9400E+00
CO	9.50E-04	Lide and Frederikse (1995)	-1.30E+03	Lide and Frederikse (1995)	0	0	0.1250E+01
CSL	6.91E+03	Parsons et al (1972)	-7.25E+03	Parsons et al (1972)	1	0	0.2450E+01
DCB	3.20E+04	Zhou and Mopper (1990)	-7.50E+03	Betterton and Hoffmann (1988)	2	0	0.2200E+01
DIEN	1.40E-02	Wilhelm et al (1977)	-4.50E+03	Wilhelm et al (1977)	0	0	0.1730E+01
ETE	4.70E-03	Mackay and Shiu (1981)	-1.80E+03	Wilhelm et al (1977)	0	0	0.1250E+01
ETH	1.90E-03	Lide and Frederikse (1995)	-2.30E+03	Lide and Frederikse (1995)	0	0	0.1290E+01
GLY	3.60E+05	Zhou and Mopper (1990)	0		0	0	0.1800E+01
H ₂ O ₂	8.30E+04	O'Sullivan et al (1996)	-7.40E+03	O'Sullivan et al (1996)	1	0	0.1370E+01
HC3	1.50E-03	Lide and Frederikse (1995)	-2.70E+03	Lide and Frederikse (1995)	0	0	0.1560E+01
HC5	8.10E-04	Mackay and Shiu (1981)	0		0	0	0.2000E+01
HC8	3.40E-04	Mackay and Shiu (1981)	-7.80E+03	Hansen et al (1993)	0	0	0.2520E+01
HCHO	3.20E+03	Staudinger and Roberts (1996)	-6.80E+03	Staudinger and Roberts (1996)	3	0	0.1290E+01
HKET	4.10E+04	Betterton and Hoffmann (1988)	-4.60E+03	Betterton and Hoffmann (1988)	10	0	0.2030E+01
HNO ₂	1.02E+13	Lelieveld and Crutzen (1991)	-8.70E+03	Lelieveld and Crutzen (1991)	0	0	0.1870E+01
HNO ₄	4.00E+03	Amels et al (1996)	-6.90E+03	Régimbald and Mozurkewich (1997)	0	0	0.2090E+01
HO ₂	6.36E+05	Régimbald and Mozurkewich (1997)	-5.90E+03	Hanson et al (1992)	0	0	0.1350E+01
HONO	5.00E+01	Becker et al (1996)	-4.90E+03	Becker et al (1996)	11	0.1	0.1620E+01
ISO	1.30E-02	Mackay and Shiu (1981)	0		0	0	0.1940E+01
KET	2.50E+01	Staudinger and Roberts (1996)	-4.80E+03	Staudinger and Roberts (1996)	4	0	0.2000E+01
MACR	6.50E+00	Iraci et al (1998)	-5.30E+03	Allen et al (1998)	0	0	0.1970E+01
MGLY	3.20E+04	Zhou and Mopper (1990)	-7.50E+03	Betterton and Hoffmann (1988)	0	0	0.2000E+01
MO2	2.00E+03	Lelieveld and Crutzen (1991)	-6.60E+03	Lelieveld and Crutzen (1991)	0	0	0.1620E+01
N ₂ O ₂	1.02E+13	Sander and Crutzen (1996)	-3.40E+03	Fried et al (1994)	5	0.1	0.2450E+01
NO	1.90E-03	Lide and Frederikse (1995)	-1.40E+03	Lide and Frederikse (1995)	0	0	0.1290E+01
NO ₂	1.20E-02	Schwartz and White (1981)	-2.50E+03	Chameides (1984)	0.1	0.1600E+01	
NO ₃	1.80E+00	Thomas et al (1993)	-2.00E+03	Thomas et al (1993)	0.1	0.1860E+01	
O ₃	1.10E-02	Kosak-Channing and Helz (1983)	-2.30E+03	Kosak-Channing and Helz (1983)	1	0	0.1630E+01
OLI	4.40E-03	Mackay and Shiu (1981)	0		0	0	0.1940E+01
OLT	1.40E-03	Mackay and Shiu (1981)	-6.40E+03	Wilhelm et al (1977)	0	0	0.1530E+01
ONTT	6.50E-01	Hauff et al (1998)	-5.80E+03	Kames and Schurath (1992)	0	0	0.2570E+01
OP1	3.10E+02	O'Sullivan et al (1996)	-5.20E+03	O'Sullivan et al (1996)	0.3	0.1630E+01	
OP2	3.40E+02	O'Sullivan et al (1996)	-6.00E+03	O'Sullivan et al (1996)	0.1	0.1860E+01	
PAA	8.40E+02	O'Sullivan et al (1996)	-5.30E+03	O'Sullivan et al (1996)	0.1	0.2050E+01	
PAN	2.80E+00	Kames et al (1991)	-6.50E+03	Kames et al (1991)	0.1	0.2590E+01	
SO ₂	6.96E+04	Lide and Frederikse (1995)	-2.90E+03	Lide and Frederikse (1995)	0	0	0.1890E+01
TOL	1.50E-01	Staudinger and Roberts (1996)	-4.00E+03	Staudinger and Roberts (1996)	0	0	0.2260E+01
TPAN	2.80E+00	Kames et al (1991)	-6.50E+03	Kames et al (1991)	6	0.1	0.2860E+01
UDD	5.00E+06	Saxena and Hildemann (1996)	0		7	0	0.2570E+01
XYL	1.50E-01	Staudinger and Roberts (1996)	-4.00E+03	Staudinger and Roberts (1996)	8	0	0.2430E+01

Table 1.3 - Values used in the parameterization of the dry deposition in MOCAGE (see explanation for the "Note" column in 1.6.7).

1.7 Meteorological forcing

We compute deposition velocity for the gaseous species specified in the chemical scheme chosen, for a given day and all cells of the MOCAGE domain considered. The computation uses in input a number of meteorological fields, at the lowest level and at the surface of the NWP model, and of vegetation fields. Their list appears in Table 1.4. The MOCAGE surface module operates using fields of NWP models archived operationally after each analysis or forecast sequence. At Météo-France, twelve hourly analyses and 3-hourly forecasts were archived when we started this work. Most of the results we present have been generated using 3-hourly forecasts, to capture as much as possible the diurnal cycle. Some of the meteorological fields in the archives are “instantaneous” fields (e.g., surface temperature), other have been cumulated since the start time of the forecast (e.g., precipitation). A cubic spline interpolation method is applied to the 3-hourly calculations to generate the hourly values of the deposition velocity.

Figures 1.7, 1.8, and 1.9 present some of the vegetation and meteorological fields used in the MOCAGE surface module. Sensitivity of the deposition velocity of O_3 to these fields have been described in various studies (see for instance *Brook et al. (1999)*) and we point out in chapters 2 and 3 the importance of the LAI, the R_{smin} , the z_0 , and the soil water content. The figures present these fields on two grids of MOCAGE, the 2° global grid, and a 0.1° grid over France (FRAN01 domain), 0.1° being the finest resolution of the NWP models we utilize at this stage. The figures outline the temporal variability of the LAI and of the proportion of vegetation, and reveal some of the spatial variability of the other fields.

Figure 1.7 shows variations in the LAI between January and July. Changes, relatively small though, appear in tropical Africa North of the Equator (from 0.5 in January to 1.5 in July); and much larger further North, such as in Scandinavia or Russia (from 2 in January to 4 or 5 in July). Changes in the proportion of vegetation in the model grid cells can be clearly seen in agricultural areas (e.g. Western Europe).

Figure 1.8 shows the vegetation index and the minimum stomatal resistance on the two grids, and outlines the level of details that are considered when dealing with the finer grid. The same remark applies to the soil water content or the roughness length (see figure 1.9). The soil water content of 20 June 2001 appears particularly variable in the FRAN01 domain, with values from less than 300 to more than 800 kg m^{-2} over a few tens of kilometers.

Field	Unit
3-HOURLY UPPER-AIR FIELDS	
Pressure	Pa
Specific humidity	$kg\ kg^{-1}$
Temperature	K
U-momentum of wind	$m\ s^{-1}$
V-momentum of wind	$m\ s^{-1}$
3-HOURLY SURFACE FIELDS	
Convective precipitation	m
Deep soil wetness	$kg\ m^{-2}$
Large-scale precipitation	m
Net surface solar radiation	$W\ m^{-2}$
Resistance to evapotranspiration	$s\ m^{-1}$ (0 to 1)
Snow depth	m
Surface pressure	Pa
Surface roughness	m
Surface soil wetness	$kg\ m^{-2}$
Surface temperature	K
MONTHLY FIELDS	
Leaf area index	(0 to 10)
Percentage of vegetation	(0 to 1)
CONSTANT FIELDS	
Index of vegetation	1:sea; 2:ice; 3:low veg; 4:high veg
Land/sea mask	0:sea; 1:land
Minimum stomatal resistance	$s\ m^{-1}$
Percentage of clay within soil	(0 to 100)
Soil depth	m

Table 1.4 - *Fields of the NWP model used by the MOCAGE surface module to compute deposition velocity.*

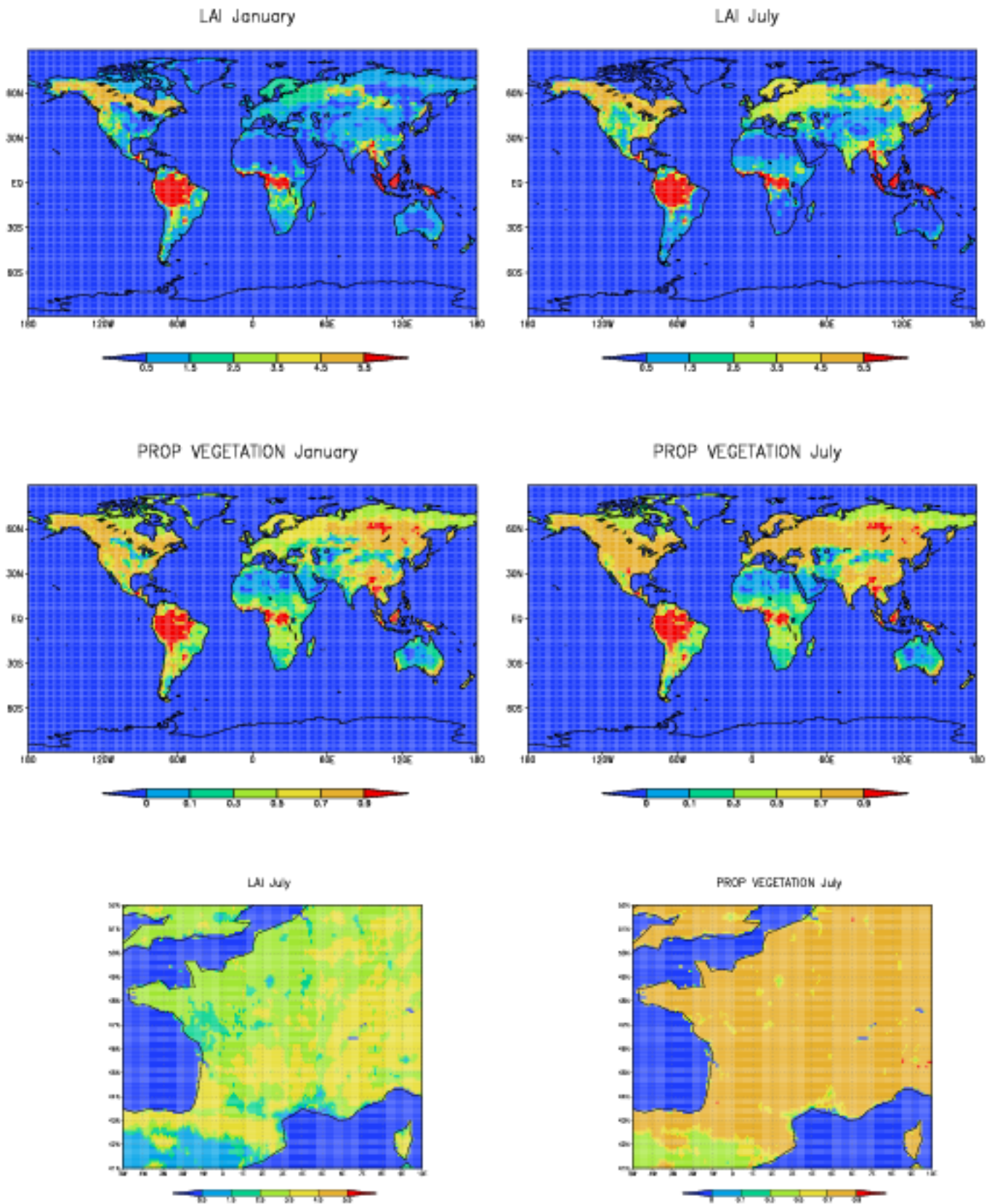
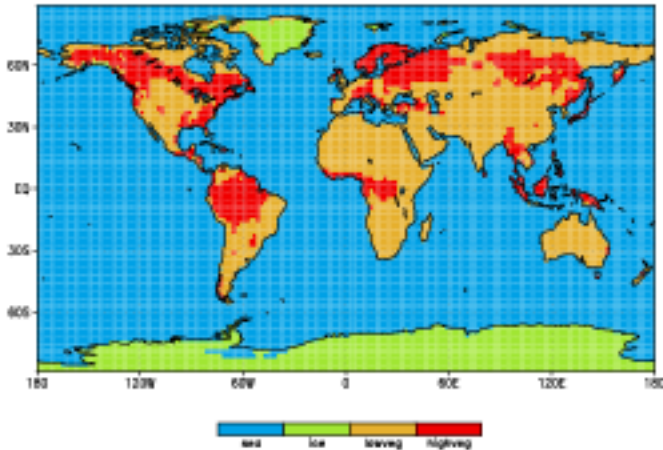
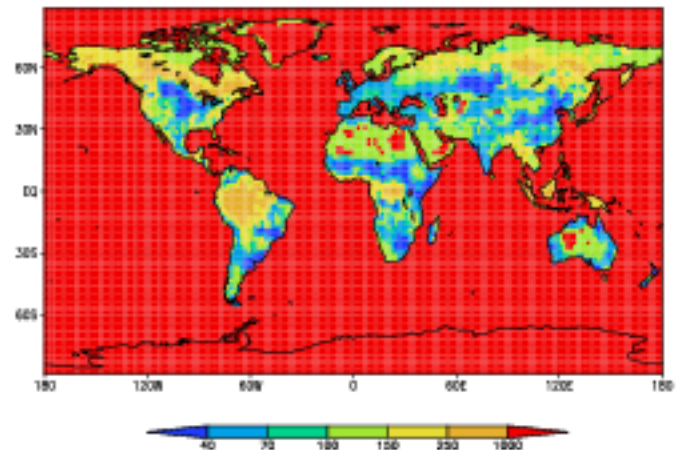


Figure 1.7 - Climatological fields: January and July LAI and proportion of vegetation, over the GLOB22 (2 degree grid) and the FRAN01 (0.1 degree grid) MOCAGE domains.

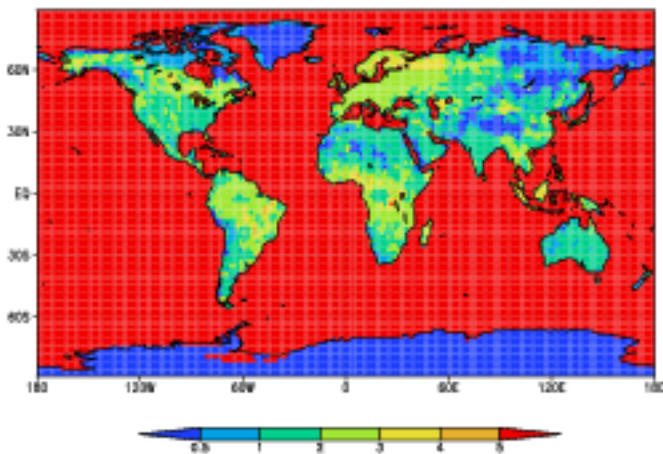
Vegetation Index



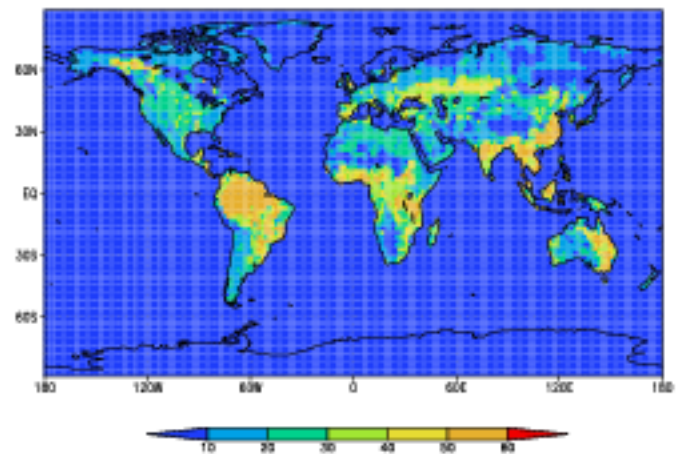
Min stomatal resistance



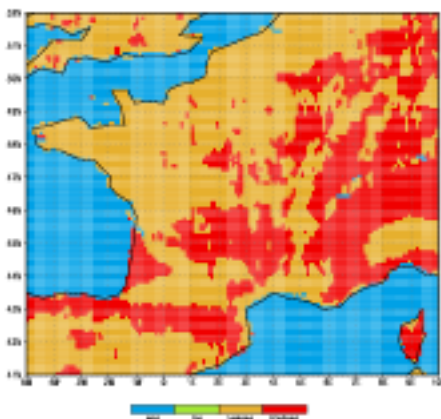
Soil depth



Percentage of clay



Vegetation Index



Min stomatal resistance

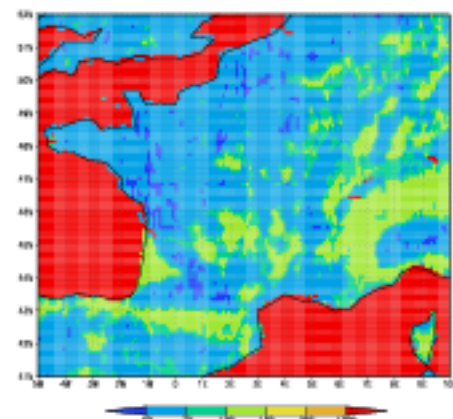


Figure 1.8 - Climatological fields: Dominant vegetation and minimum stomatal resistance, over the GLOB22 (2 degree grid) and the FRAN01 (0.1 degree grid) MOCAGE domains; and soil depth and percentage of clay.

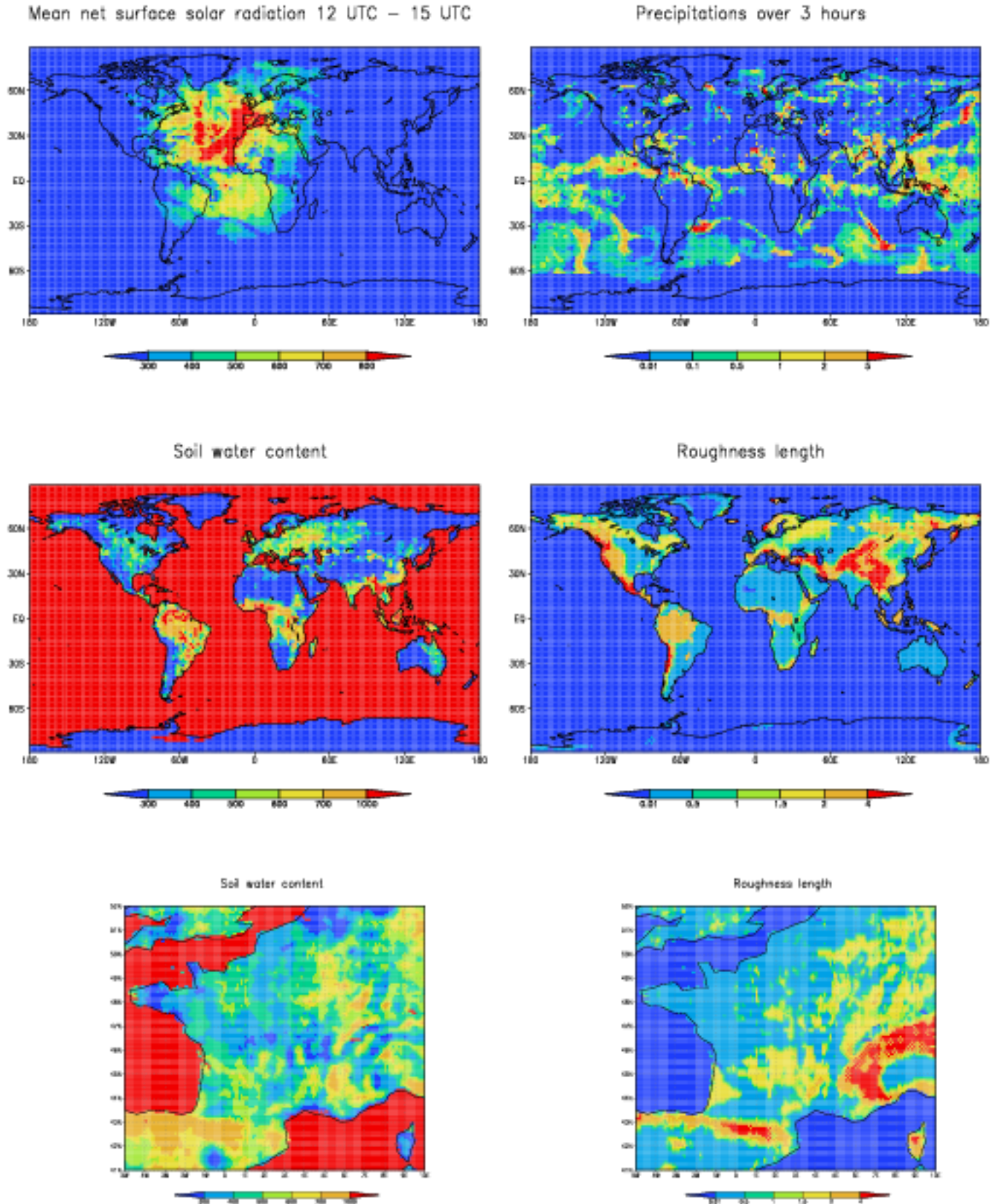


Figure 1.9 - ARPEGE meteorological fields on 20 June 2000: Incoming net surface solar radiation ($W m^{-2}$), precipitation (mm 3 hours); soil water content ($kg m^{-2}$) and roughness length (m) over the GLOB22 (2 degree grid) and the FRAN01 (0.1 degree grid) MOCAGE domains.

1.8 Première évaluation de la paramétrisation adoptée

L'article ci-dessous a été publié, en français et en anglais, dans un numéro spécial de la "Revue des Sciences de l'Eau", publication franco-québécoise; ce numéro spécial a fait suite à un colloque multidisciplinaire intitulé "La pluridisciplinarité dans les problèmes de l'environnement: les interactions Air Sol Eau". Cet article présente de manière synthétique les premiers choix que nous avons adoptés dans le module de surface de MOCAGE, d'où une certaine redondance avec les informations présentées dans les sections 1.3 à 1.6; il décrit aussi notre première évaluation climatologique des vitesses de dépôt sec simulées.

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 136^e spécial (2002) 173-202

Échanges en surface dans le modèle de chimie transport multi-échelles MOCAGE

Surface exchanges in the MOCAGE multiscale chemistry and transport model

M. MICHOU^{*}, V.-H. PEUGH

RÉSUMÉ

Les échanges en surface dans le Modèle de Chimie Transport (MCT) multi-échelles MOCAGE de Météo-France comprennent à la fois les flux d'inertions et de dépôt sec d'espèces gazeuses. Une interface 2D a été développée entre MOCAGE et le modèle de prévisions météorologiques opérationnel français ARPEGE dans le but de calculer des flux à la surface réelles.

Pour les inertions, un inventaire global est employé pour le moment ; cet inventaire a été construit essentiellement à partir des inventaires des programmes IGAC/GIA (International Global Atmospheric Chemistry/Global Atmospheric Research) et EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research) qui ont des résolutions temporelles annuelles, saisonnières ou mensuelles et une résolution spatiale d'un degré.

Le dépôt sec d'espèces gazeuses, y compris l'ozone, le dioxyde de soufre, les composés azotés, les composés organiques à longue et à courte durée de vie, a été paramétrisé selon (venot, v., 1989). Le modèle calcule la vitesse de dépôt à partir de valeurs de trois résistances en série, les résistances aérodynamique, laminaire et de la surface. Ces résistances sont calculées en utilisant les champs de surface d'ARPEGE. Les champs liés à la végétation, tels l'indice foliaire, sont prescrits avec une résolution d'un degré sur le globe et de cinq minutes sur l'Europe. Un certain nombre de modifications a été apporté à la paramétrisation de (venot, v., 1989), par exemple pour la formulation de la résistance stomatale et celle de la résistance de surface sur les surfaces maritimes. Les valeurs calculées de vitesse de dépôt ont été comparées à des observations et leurs distributions spatiales et temporelles ont été analysées sur deux saisons opposées (hiver et été), sur les différents domaines de MOCAGE, de résolution spatiale de 2 degrés pour le globe à 0,25 degré pour la France.

Météo-France, Centre National de Recherches Météorologiques, 42, avenue G. Coriolis, 91197 Toulouse-Meyreuil, France.

^{*} Correspondance. E-mail: marlene.michou@meteo.fr

^{**} Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2002.

Mots clés : dépôt sec, émissions, résistance de surface, chimie atmosphérique, modèle de chimie transport.

1 – INTRODUCTION

La paramétrisation des échanges à la surface s'inscrit dans le développement du modèle multi-échelles stratosphérique et troposphérique 3D de Chimie-Transport de Météo-France MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle). MOCAGE est le successeur du modèle REPROBUS, développé en collaboration avec le NCAR (National Center for Atmospheric Research, États-Unis), et utilisé au CNRM (Centre National de Recherches Météorologiques, Météo-France) depuis 1991 pour étudier la chimie de la stratosphère et son interaction avec le climat (LEFÈVRE *et al.*, 1994).

MOCAGE couvre une large gamme d'objectifs scientifiques, depuis l'étude des interactions entre la chimie et le climat, jusqu'à la modélisation de la chimie troposphérique à l'échelle régionale. MOCAGE utilise généralement le forçage des analyses (archivées toutes les six heures), ou des prévisions (archivées toutes les trois heures) du modèle de prévisions météorologiques opérationnel de Météo-France ARPEGE (COURTIER *et al.*, 1991), modèle global spectral à maille variable, couvrant l'Europe avec une résolution de l'ordre de 20 km. MOCAGE peut considérer plusieurs niveaux de domaines imbriqués à double sens ; la version utilisée ici comporte trois domaines : un domaine global avec une résolution de $2^\circ \times 2^\circ$, un domaine européen de résolution $1^\circ \times 1^\circ$ (20W-40E, 30N-60N) et un domaine centré sur la France de résolution $0,25^\circ \times 0,25^\circ$ (6W-12E, 40N-54N). Une description plus détaillée de MOCAGE est disponible dans PEUCH *et al.* (1999) et JOSSE *et al.* (2001).

L'objectif de cet article est de présenter les premiers résultats se rapportant aux échanges en surface (émissions, dépôt sec) obtenus avec MOCAGE. L'originalité de notre approche a consisté à introduire un schéma d'échanges à la surface plus détaillé que ceux utilisés habituellement dans la modélisation à l'échelle globale (BRASSEUR *et al.*, 1998). Nous avons basé notre paramétrisation du dépôt sec sur le schéma de WESELY (1989). À ce jour, de tels schémas ont été essentiellement utilisés dans des études de qualité de l'air à l'échelle régionale ou continentale, bien que le choix d'hypothèses plus simplistes ait été reconnu comme une source d'erreurs significatives pour la modélisation globale (voir GANZEVELD et LELIEVELD, 1995). De plus, nous avons introduit un certain nombre d'améliorations au schéma initial, parmi lesquelles une paramétrisation détaillée de la résistance stomatale qui comprend en particulier l'effet du stress hydrique des plantes, et une nouvelle paramétrisation pour le dépôt sur les surfaces mouillées. Une autre caractéristique intéressante de notre travail est que le modèle de surface est entièrement couplé avec les analyses d'un modèle de prévisions numérique opérationnel ; les résultats présentés sont donc spécifiques à la météorologie réelle des périodes étudiées. Enfin, les capacités de zoom de MOCAGE apportent une information sur la dépendance en fonction de la résolution spatiale des paramétrisations utilisées, et permettent des comparaisons avec des observations *in situ*. Toutes ces caractéris-

tiques ouvrent la voie à une meilleure évaluation des échanges à la surface dans un modèle atmosphérique global et de leur impact.

2 – DESCRIPTION DE L'INTERFACE SURFACE ATMOSPHÈRE

2.1 Émissions

Pour les émissions d'espèces gazeuses nous avons retenu, quand ils étaient disponibles, les totaux annuels d'émissions préconisés par IPCC (1995), et ceci afin de garantir autant que possible homogénéité entre les totaux et consensus à leur sujet. Dans la majorité des cas, les distributions spatiales sont celles des inventaires IGAC/GEIA ou EDGAR¹ — EDGAR venant en complément de GEIA. Dans ces inventaires, des valeurs mensuelles, saisonnières ou annuelles sont fournies sur une grille $1^\circ \times 1^\circ$, pour une année de référence, généralement 1990 ; pour MOCAGE ces cadastres sont interpolés spatialement sur les différents domaines, et des profils temporels peuvent être appliqués (BERNTSEN et ISAKSEN, 1997). Le module de surface de MOCAGE génère des valeurs d'émissions horaires afin de restituer le cycle diurne, important pour la simulation de la qualité de l'air. Le *tableau 1* regroupe les émissions utilisées dans MOCAGE, en distinguant les espèces et les sources.

Les données de N_2O sont disponibles sur le site web GEIA et sont décrites dans BOUWMAN *et al.* (1995) ; les données d'origine différencient neuf sources que nous avons groupées en catégories suivant IPCC (1995).

Les données de NO_x fuel fossile et industrie sont décrites dans BENKOVITZ *et al.* (1996). L'année de référence est 1985, et les données annuelles ont été réparties selon les saisons. Les NO_x sols continentaux sont ceux de YIENGER et LEVY (1995) : ils sont disponibles mensuellement et ont été obtenus par modélisation en tenant compte de la température de surface, des précipitations, des caractéristiques de la végétation, et de l'utilisation de fertilisants. On peut noter que les totaux d'émissions que nous utilisons pour sols continentaux et feux de biomasse (totaux de IPCC, 1995) sont plus importants que ceux utilisés dans d'autres modèles. Par exemple, MÜLLER et BRASSEUR (1995) imposent respectivement 6,7 et 4,3 $Tg(N) an^{-1}$, DENTENER et CRUTZEN (1993) 4 et 6 $Tg(N) an^{-1}$, et ROELOFS *et al.* (1997) 5,5 et 6 $Tg(N) an^{-1}$.

Les totaux d'émissions de NH_3 correspondent à DENTENER et CRUTZEN (1994), cité dans SEINFELD et PANDIS (1998), et la distribution spatiale suit BOUWMAN *et al.* (1997) qui prend en compte 11 sources.

Les distributions de CH_4 proviennent de différents inventaires : fuel fossile et utilisation des sols et traitement des déchets sont décrites dans OLIVIER *et al.* (1996), tandis que marécages vient de MATTHEWS et FUNG (1987) (valeurs mensuelles pour l'année de référence 1985), et termites de FUNG *et al.* (1991). Les

1. International Global Atmospheric Chemistry/Global Emission Inventory Activity, voir <http://weather.engin.umich.edu/geia/>; Emission Database for Global Atmospheric Research, RIVM, voir OLIVIER *et al.* (1996), <http://www.rivm.nl/emi/int/coredata/edgar>.

totaux d'émissions, 510 Tg(CH₄) par an (IPCC, 1995), différent de ceux employés dans BERNTSEN et ISAKSEN (1997) (394 Tg(CH₄) an⁻¹), ou MÖLLER et BRASSEUR (1995) (485 Tg(CH₄) an⁻¹).

Les émissions des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) sont celles d'OLMÉR *et al.* (1996) et distinguent 23 COVNM et 18 sources. L'agrégation de catégories de COV EDGAR en espèces pour le schéma chimique RACM (Regional Atmospheric Chemistry Modeling) a été mise en place selon STOCKWELL *et al.* (1997). Pour les autres schémas chimiques optionnels de MOCAGE (e.g., SAPRC99, EMEP, IMAGES, Harvard-GISS, MOGUNTIA) nous utilisons les spéciations décrites dans BROCHETON (1999) afin de répartir les différentes espèces EDGAR émises selon les espèces COV du modèle. Ces spéciations ont été développées en s'appuyant sur deux inventaires à haute résolution, NAPAP pour les États-Unis et GENEMIS pour l'Europe.

Les COVNM biogéniques regroupent les Isoprène, Monoterpènes et autres COV réactifs définis comme constituants dont la durée de vie, dans des conditions troposphériques normales, est inférieure à un jour. Les distributions mensuelles et les totaux d'émissions sont ceux de GUENTHER *et al.* (1995).

Pour ce qui est de CO, la littérature rapporte un large éventail de totaux d'émissions. IPCC (1995) estime les incertitudes des différentes sources. Nous avons choisi de suivre ROELOFS *et al.* (1997) qui donne des valeurs compatibles avec celles du rapport de l'IPCC. La distribution spatiale est celle d'OLMÉR *et al.* (1996).

MOCAGE utilise les données de 1990 pour le CO₂, extraites d'ANDRES *et al.* (1996).

Les données SO₂ fuel fossile et industrie sont décrites dans BENKOVITZ *et al.* (1996). Les valeurs annuelles de 1985 ont été réparties saisonnièrement. La source feux de biomasse vient d'EDGAR, et la source volcans est détaillée dans ANDRES et KASGNOC (1998). Cette dernière représente des observations *in situ* moyennées sur 25 ans. Les totaux d'émissions sont ceux de SEINFELD et PANDIS (1998).

Pour les chlorofluorocarbones enfin les totaux d'émissions suivent OLMÉR *et al.* (1996) (voir tableau 1 en annexe p. 193).

2.2 Dépôt sec

Le dépôt sec, par lequel les substances sont éliminées de l'atmosphère en l'absence de précipitations, dépend d'un grand nombre de facteurs dont la turbulence atmosphérique, les propriétés chimiques des espèces qui se déposent et la nature de la surface et de la végétation. MÉGIE (1996) indique que le dépôt sec représente 30 % du puits pour l'ozone troposphérique, 12 % du puits pour le monoxyde de carbone et 5 % du puits pour le méthane. La paramétrisation du dépôt sec, tant spatialement que temporellement, apparaît essentielle : GANZVELD et LELIEVELD (1995) décrivent une comparaison entre deux simulations de modèles, la première avec une vitesse de dépôt constante pour l'ozone (0,4 cm·s⁻¹ sur les continents et 0,07 cm·s⁻¹ sur les océans), et la seconde avec une paramétrisation simple de la vitesse de dépôt : jusqu'à 35 % de différence sont observés entre les flux de dépôt.

Nous avons adopté la paramétrisation dite big-leaf qui suppose que la concentration du gaz trace à la surface est nulle et que le transport turbulent proche et dans la surface peut être représenté par trois résistances en série (voir le *tableau 2* en annexe p. 194 pour une description des symboles).

$$F_{cx} = V_{cx} C_x \text{ et } V_{cx} = \frac{1}{(R_a + R_{br} + R_{cs})} \quad (1)$$

Le module de surface de MOCAGE détermine les valeurs horaires des vitesses de dépôt d'une centaine d'espèces gazeuses, sur les grilles des domaines MOCAGE. Les résistances sont calculées suivant les paramétrisations détaillées ci-dessous en utilisant les champs de surface et du plus bas niveau des analyses et des prévisions ARPEGE. Le type de surface MOCAGE est celui d'ARPEGE décrit dans GIARD et BAZILE (2000) ; les informations de surface proviennent de deux sources distinctes : les données de WILSON et HENDERSON-SELLERS (1985), résolution 1 degré, sont utilisées par défaut sur le globe. Sur l'Europe, un jeu de Météo-France, plus fin (2 km de maille interpolés à 5') fournit un masque des forêts plus fiable, et une description du cycle annuel de la végétation plus précise (CHAMPEAUX *et al.*, 1999). Des tables donnent les valeurs de la profondeur des racines, de l'albédo de la végétation, de la résistance stomatale minimum, et les valeurs mensuelles de l'indice foliaire (LAI, défini comme étant le rapport entre la surface de feuilles contenues dans une colonne verticale et celle de sa base) et de la fraction de végétation ou pourcentage de sol recouvert de végétation.

2.2.1 Résistances aérodynamique et quasi-laminaire

Contrairement à d'autres MCT dans lesquels la résistance aérodynamique R_a est constante [e.g., $50 \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$ dans MÖLLER et BRASSEUR (1995) et BRASSEUR *et al.* (1998)] nous avons choisi de paramétriser R_a . Nous utilisons une formulation basée sur le coefficient d'échange en surface pour le vent (C_D) et la vitesse du vent (V) au plus bas niveau du modèle. Par cohérence, nous avons adopté pour C_D la paramétrisation d'ARPEGE qui s'appuie sur LOUIS (1979) :

$$R_a = \frac{1}{C_D V} \text{ et } C_D = C_{DV} F_m \text{ et } C_{DV} = \frac{k^2}{\left[\ln \left(1 + \frac{z}{z_0} \right) \right]^2} \quad (2)$$

où :

$$F_m = \frac{1}{1 + \frac{10R_f}{(1+5R_f)^{1/2}}} \text{ si } R_f > 0 \text{ (cas stable)} \quad (3)$$

$$F_m = 1 - \frac{10R_f}{1 + 15 \times \alpha(z_0/z_{0H}) \times C_{DV} \times \left[\left(1 + \frac{z}{z_0} \right) (-R_f) \right]^{1/2}} \text{ si } R_f < 0 \text{ (cas instable)} \quad (4)$$

Différentes formules pour la résistance quasi-laminaire sont données dans la littérature. Nous avons choisi la suivante, selon HICKS *et al.* (1987) et WESELY (communication personnelle) pour toutes les surfaces recouvertes ou non de végétation :

$$R_{\text{ex}} = \frac{2}{k u_*} \times \left(\frac{S_c}{P_r} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

2.2.2 Résistance de surface

La résistance de surface R_{ex} a été paramétrisée, pour les surfaces continentales et océaniques, selon WESELY (1989) :

$$R_{\text{ex}} = [(R_{\text{sx}} + R_{\text{tw}})^{-1} + R_{\text{bx}}^{-1} + (R_{\text{tc}} + R_{\text{clw}})^{-1} + (R_{\text{bc}} + R_{\text{gbw}})^{-1}]^{-1} \quad (6)$$

Les résistances de surface des différents gaz sont calculées par rapport à celles de l'ozone et du dioxyde de soufre. Les résistances d'entrée intervenant dans le calcul des différents termes de l'équation 6, sont tabulées suivant la saison et le type de sol (11 types). Cinq saisons sont différenciées :

1. été avec végétation luxuriante ;
2. automne avec récoltes sur pied ;
3. fin de l'automne après les gelées, pas de neige ;
4. hiver avec neige au sol et gelées ;
5. printemps.

Pour une description détaillée du schéma voir WESELY (1989) et WESELY et HICKS (2000).

Nous avons appliqué des conditions grossières pour déterminer quelle saison WESELY sélectionner en un point quelconque du globe : aux latitudes moyennes, cette saison est déterminée par la date et l'occurrence de neige sur le sol ; aux hautes latitudes (au-dessus des cercles polaires) cette saison peut être la saison (3) ou (4) selon la présence de neige au sol ; et entre les tropiques cette saison est toujours la saison (1), excepté pour les déserts où nous appliquons une paramétrisation spécifique, décrite ci-dessous.

Le calcul de la résistance stomatale R_{sx} nécessite le calcul de la résistance stomatale pour la vapeur d'eau R_{swat} ; nous avons formulé R_{swat} selon le schéma de Météo-France ISBA (Interaction Soil Biosphere Atmosphere) employé dans les modèles météorologiques ARPEGE et ARPEGE-Climat (NOILHAN et MAHFOUF, 1996).

$$R_{\text{sx}} = R_{\text{swat}} \times \frac{D(\text{H}_2\text{O})}{D_a} \quad \text{et} \quad R_{\text{swat}} = \frac{R_{\text{smin}}}{\text{LAI}} F_1 F_2^{-1} F_3^{-1} F_4^{-1} \quad (7)$$

où F_1 paramétrise l'effet du rayonnement photosynthétiquement actif, F_2 décrit la disponibilité de l'eau dans les racines pour la transpiration, F_3 représente l'effet du déficit de vapeur d'eau dans l'air, et F_4 autorise une dépendance de la résistance stomatale par rapport à la température. En plus des champs météorologiques classiques (pression, température et humidité) au niveau le plus bas du modèle, d'autres champs tels le flux solaire (calculé dans ARPEGE en utilisant une paramétrisation des nuages), la résistance stomatale minimum, le LAI,

ou le contenu en eau du sol (généralisé dans ARPEGE à l'aide d'équations pronostiques) sont indispensables pour calculer R_{swat} .

Dans le cas de l'ozone, aucune distinction n'est faite entre la pluie et la rosée qui réduisent légèrement la résistance de surface (la résistance cuticulaire mouillée est égale à 75 % de la résistance cuticulaire sèche). Pour le dioxyde de soufre, il est admis que la pluie ou la rosée réduisent la résistance de surface. Nous utilisons maintenant une valeur de $50 \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$ pour les résistances cuticulaire et du sol, pour le dépôt de dioxyde de soufre sur surface mouillée. Ces changements font que les vitesses de dépôt sont en moyenne plus importantes pour le dioxyde de soufre que pour l'ozone (voir le tableau 3 en annexe). Ceci est en accord avec les observations reportées dans ERISMAN (1994) et MEYERS *et al.* (1998). Il va sans dire toutefois que de plus amples travaux sont nécessaires pour comprendre le dépôt sur surfaces mouillées ainsi que pour mieux estimer l'humidité du sol et détecter la rosée.

Des informations caractéristiques de la végétation, y compris la fraction de végétation (voir le début de la section 2.2), sont attachées à chaque point de grille. Quand cette fraction est inférieure à 0,1, nous associons le type de sol WESELY (8) régions arides, quasiment désertiques au point de grille. Pour ce type de sol, les résistances d'entrée Wesely sont indépendantes de la saison. Si la fraction de végétation est inférieure à 0,4 nous appliquons une interpolation entre la vitesse de dépôt pour la végétation type (8) et celle spécifique du lieu et de l'époque dans l'année.

Nous avons aussi adopté un certain nombre de recommandations en conformité avec WALMSLEY et WESELY (1996) et nos propres tests :

- un maximum de 10^5 est imposé à toutes les résistances ;
- R_{lux} a été reformulée en distinguant une valeur sèche et une valeur mouillée ;
- la résistance de surface de HNO_3 est maintenant traitée à part : quand la température de surface est supérieure à $-2 \text{ }^\circ\text{C}$, R_{CHNO_3} est mise à $10 \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$, dans les autres cas elle est calculée en fonction de la température. Avec cette paramétrisation, V_{CHNO_3} est déterminée essentiellement par la turbulence atmosphérique. De plus, comme les observations ont révélé que le transport de H_2O_2 est semblable à celui de HNO_3 (voir HALL et CLAIBORN, 1997), nous avons remplacé la paramétrisation de WESELY (1989) pour H_2O_2 , avec laquelle la moyenne journalière de la vitesse de dépôt sur les continents était d'environ $0,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, beaucoup plus faible que celle de HNO_3 ($1,87 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), par la paramétrisation pour HNO_3 (en accord avec une communication personnelle de WESELY).

Nous avons changé la valeur de la résistance du sol pour SO_2 , notée r_{ges} dans WESELY (1989), de 0 à $10 \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$.

Enfin, nous avons étendu la liste initiale de gaz pris en compte par WESELY (14 gaz) à une liste de 121 gaz, en distinguant leur constante de HENRY spécifique H^* pour une eau à pH quasiment neutre (voir SEINFELD et PANDIS, 1998 et <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>) et un facteur de réactivité (f_{c}) qui caractérise la réactivité des substances chimiques par rapport à la feuille, 1 pour O_3 ou H_2O_2 , 0,1 pour NO_2 ou HONO , ou 0 pour SO_2 par exemple. Les espèces présentées ici couvrent une partie des espèces du schéma chimique RACM (STOCKWELL *et al.*, 1997).

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons calculé les vitesses de dépôt d'un certain nombre d'espèces chimiques, pour plusieurs mois et sur les trois domaines de MOCAGE. Nos premiers objectifs étaient d'estimer la validité d'ensemble de notre schéma et de caractériser spatialement et temporellement les distributions des vitesses de dépôt. En ce qui concerne une validation plus poussée, on peut noter que les observations ont été faites essentiellement l'été et pour un nombre limité d'espèces, moins de 20.

Le tableau 3 présente les vitesses de dépôt des espèces chimiques pertinentes pour la chimie de l'ozone dans la couche limite et l'atmosphère libre. Les valeurs statistiques, moyenne et écart type pour l'ensemble du globe, valables pour juillet 2000 sont présentées, ainsi que des vitesses de dépôt observées (en gras). Notre souci n'était pas de comparer quantitativement des valeurs mesurées en des sites spécifiques avec des résultats moyens du modèle calculés sur des points de grille, mais de s'assurer que les vitesses calculées étaient de l'ordre de grandeur des observations.

Les vitesses calculées sur le domaine haute résolution ($0,25^\circ$) sont sensiblement plus élevées, avec des moyennes sur les terres de $0,50 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour O_3 , $0,67 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour SO_2 , et $2,05 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour HNO_3 , et ainsi plus en accord avec certaines observations. Pour information, nous avons aussi inclus dans le tableau 3 les valeurs constantes utilisées dans d'autres MCT qui ne paramétrisent pas le dépôt sec. Il y a une certaine concordance entre ces constantes et les vitesses moyennes globales de MOCAGE. Toutefois, des différences notables peuvent être soulignées, telles celles pour V_{dsO_3} sur Terre et Océan entre MOCAGE et PHAM *et al.* (1995), pour $V_{\text{dH}_2\text{O}_2}$ sur Terre entre MOCAGE et HAUGLUSTAINÉ *et al.* (1994), et pour V_{dNO_3} sur Terre et Océan entre MOCAGE et KANAKIDOU *et al.* (1991) (voir tableau 3 en annexe p. 195).

La figure 1 en annexe p. 197 présente les vitesses de dépôt calculées pour juillet 2000, moyennées pour chaque heure solaire locale, en distinguant les continents, sans neige ni glace, et les océans, mer libre uniquement. Un cycle diurne apparaît clairement sur les continents pour toutes les espèces, à l'exception de NO , CO et CH_4 dont les vitesses de dépôt sont très faibles et presque constantes ($0,001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$). Les vitesses couvrent une étendue significative, sur les océans de $0,001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour NO et TOL (toluène et aromatiques moins réactifs), à $0,72 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour GLY (glyoxal) et MGLY (méthylglyoxal) et autres aldéhydes α -carbonés; et sur les continents de $0,001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour CH_4 ou CO par exemple, à $2,68 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour HNO_3 et $2,87 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour H_2O_2 (maximum des moyennes horaires). Sur les continents, les moyennes mensuelles horaires vont de $0,28 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 00 heure locale solaire à $0,57 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 12 heures locale solaire pour SO_2 , et de $0,21 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $0,48 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour O_3 . Les espèces solubles telles HNO_3 , H_2O_2 , ou GLY, ont les plus fortes vitesses de dépôt, suivies par les espèces modérément solubles et dont la réactivité f_0 est non nulle, NO_2 , PAN (peroxyacétyle nitrate et autres PAN saturés) ou CH_3OOH par exemple.

Sur les océans aussi le dépôt sec paraît être déterminé par la solubilité, avec des vitesses de dépôt plus élevées pour HNO_3 , H_2O_2 , ou GLY par exemple. Pour ces espèces solubles, dont le dépôt sec est contrôlé par la tur-

bulence atmosphérique, des différences importantes apparaissent quand on modifie la paramétrisation de la longueur de rugosité z_0 . Nous avons mené l'étude de sensibilité suivante : nous avons calculé V_{dSO_2} sur les océans dans un premier cas avec un z_0 constant climatologique, $z_0 = 0,001$ m ; V_{dSO_2} varie alors entre $0,8 \cdot 10^{-3}$ et $2,5$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un jour donné. Dans un second cas,

nous avons paramétrisé z_0 selon la formule de CHARNOCK, $z_0 = 0,021 \times \frac{U_*^2}{g} + 0,00005 \frac{C_D}{C_{DN}}$; z_0 varie alors de $2 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-3} , et V_{dSO_2} de $0,7 \cdot 10^{-3}$ à $3,0$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,

avec des vitesses V_{dSO_2} plus faibles dans le second cas entre 30°N et 30°S . La moyenne globale de V_{dSO_2} a diminué dans le second cas d'environ 30 %. Les vitesses de dépôt sur les océans, présentées ici, prennent en compte la paramétrisation de CHARNOCK.

La *figure 2* en annexe p. 198 souligne les variabilités spatiales et temporelles de la vitesse de dépôt de l'ozone. Plusieurs particularités ressortent : une certaine variabilité spatiale et temporelle existe sur les océans, avec des vitesses de dépôt plus faibles ($< 0,045$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) qui s'étendent dans l'océan austral davantage en janvier, probablement du fait de vents plus faibles. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par le modèle de GANZEVELD et LEJEVELD (1995). En général toutefois, V_{dO_3} sur les océans reste autour de $0,05$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Sur les continents au contraire, une grande variabilité existe avec des vitesses de dépôt contrastées entre janvier et juillet, et entre 00 et 12 UTC : de très faibles valeurs ($< 0,045$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) apparaissent sur les terres froides, souvent couvertes de neige, en janvier (e.g., Sibérie ou Amérique du Nord). À une longitude ou latitude donnée, les vitesses sont plus faibles sur les déserts, Sahara ou Australie centrale. Un cycle diurne prononcé est visible, avec des vitesses de dépôt dépassant $0,65$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ sur une grande partie de l'Europe en juillet à 12 UTC.

Les vitesses de dépôt du dioxyde de soufre présentent des variabilités spatiale et temporelle comparables à celles de l'ozone sur les continents (voir *figure 3* en annexe p. 199). On notera toutefois que ces vitesses ont de très faibles valeurs sur les terres froides ($V_{dSO_2} < 0,001$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), et des valeurs modérées en janvier dans les zones tempérées telles l'Europe où le sol est fréquemment mouillé par la pluie (V_{dSO_2} autour de $0,5$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Sur les océans, la variabilité saisonnière est frappante et reflète la distribution des vents ; les vitesses moyennes atteignent $1,5$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, en janvier dans l'Atlantique Nord et en juillet dans le Pacifique Sud. Ces vitesses sont plus faibles que celles de GANZEVELD *et al.* (1998) ($2,0$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

La *figure 4* en annexe p. 200 révèle les similarités et les différences obtenues quand nous appliquons le schéma de dépôt sec à différentes résolutions spatiales. Les vitesses de dépôt calculées pour juillet 2000, 12 UTC, à 2, 1 et 0,25 degrés, ont été tracées sur le domaine régional de MOCAGE (cartes a, b, c) : des vitesses supérieures à $0,85$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ existent de façon similaire en a, b et c sur l'Angleterre, l'ouest de la France, la Belgique et une partie de l'Allemagne. Les vitesses calculées à 0,25 degré ont été moyennées à 2 degrés (carte d) et 1 degré (carte e). Les différences entre a et d d'un côté, et b et e de l'autre indiquent que l'échelle à laquelle la paramétrisation est appliquée importe. Ce point nécessite une validation plus complète ; des flux et vitesses de dépôt de l'ozone ont été mesurés dans le contexte de la campagne ESCOMPTE qui a eu lieu

dans la région de Marseille (sud de la France) durant l'été 2001. Ces mesures devraient permettre une validation locale de notre schéma.

4 – CONCLUSION

Les échanges en surface des espèces gazeuses se rapportant à la chimie de l'ozone ont été paramétrisés dans MOCAGE, le MCT de Météo-France. Si les émissions actuellement prises en compte viennent d'inventaires assez grossiers, le module de dépôt sec paraît être un outil unique : il calcule la vitesse de dépôt sec d'une centaine d'espèces, toutes les heures, sur des mailles dont la taille varie de 2 degrés sur le globe à 0,25 degré sur la France en utilisant les champs météorologiques du modèle de prévision numérique du temps de Météo-France. Les premiers résultats, climatologiques, paraissent satisfaisants : les vitesses de dépôt semblent réalistes quand on les compare aux observations disponibles, et des cycles diurnes et/ou saisonniers apparaissent nettement sur les continents ou sur les océans selon l'espèce considérée. L'utilisation de notre schéma à différentes résolutions spatiales indique que l'échelle à laquelle la paramétrisation est appliquée importe. Pour ce qui est des émissions, ceci plaide en faveur du choix de la fine résolution, les émissions étant alors en meilleur accord avec les observations. Les développements à venir consisteront, pour les émissions, à la prise en compte des Emissions EUROTRAC/GENEMIS sur l'Europe (Generation and Evaluation of emission data). Pour le dépôt sec, nous analyserons de manière plus détaillée nos résultats en distinguant différents types de végétation, puis nous utiliserons une description globale de la végétation plus fine spatialement et temporellement. Une validation sera alors menée en comparant les vitesses calculées à des observations en des sites précis. La publication d'une climatologie, et si possible d'une paramétrisation simplifiée pour les besoins des MCT globaux, sera effectuée dans une étape ultérieure.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier E. BAZILE et R. EL KHATIB pour leur aide concernant ARPEGE et les outils de post-traitement. Tous nos remerciements chaleureux vont également à M.L. WESELY pour plusieurs discussions très utiles.

ANNEXE / ANNEX

Tableau 1 Émissions globales prises en compte dans MOCAGE, voir les références dans le texte.**Table 1** Global emissions considered in MOCAGE, see the text for references.

Species	Source	Total	Temporal resolution
Nitrous oxide (N ₂ O)	Oceans (GEIA)	3.0 Tg(N) yr ⁻¹	annual
	Continental soils (natural and cultivated) (GEIA)	9.5 Tg(N) yr ⁻¹	annual
	Anthropogenic (GEIA)	2.2 Tg(N) yr ⁻¹	annual
	All	14.7 Tg(N) yr ⁻¹	
Nitrogen oxides (NO _x)	Fossil fuel and industry (GEIA)	24.0 Tg(N) yr ⁻¹	seasonal
	Continental soils (GEIA)	12.0 Tg(N) yr ⁻¹	
	Biomass burning (EDGAR)	8.0 Tg(N) yr ⁻¹	monthly
	Lightning (parameterised)	5.0 Tg(N) yr ⁻¹	
	Aircraft: not considered yet	0.5 Tg(N) yr ⁻¹	
	All	49.5 Tg(N) yr ⁻¹	
Ammonia (NH ₃)	Anthropogenic (EDGAR)	30.4 Tg(N) yr ⁻¹	annual
	Natural (continents) (EDGAR)	7.6 Tg(N) yr ⁻¹	annual
	Oceans (EDGAR)	7.0 Tg(N) yr ⁻¹	annual
	All	45.0 Tg(N) yr ⁻¹	
Methane (CH ₄)	Fossil fuel (EDGAR)	100 Tg(CH ₄) yr ⁻¹	annual
	Land use and waste handling (EDGAR)	275 Tg(CH ₄) yr ⁻¹	annual
	Wetlands (MATTHEWS and FUNG, 1987)	115 Tg(CH ₄) yr ⁻¹	monthly
	Termites (FUNG et al., 1991)	20 Tg(CH ₄) yr ⁻¹	annual
	Oceans: not considered yet	10 Tg(CH ₄) yr ⁻¹	
	All	520 Tg(CH ₄) yr ⁻¹	
Anthropogenic NMVOC	Fuel (production and distribution) (EDGAR)	17.5 Tg yr ⁻¹	annual
	Wood consumption (EDGAR)	25.0 Tg yr ⁻¹	annual
	Road transport (EDGAR)	36.0 Tg yr ⁻¹	annual
	Solvent use (EDGAR)	20.0 Tg yr ⁻¹	annual
	Other (EDGAR)	43.5 Tg yr ⁻¹	annual
	All	142.0 Tg yr ⁻¹	
Biogenic VOC: Isoprene	(GEIA)	503 Tg(C) yr ⁻¹	monthly
Biogenic VOC: monoterpenes	(GEIA)	127 Tg(C) yr ⁻¹	monthly
Biogenic VOC: other reactive compounds	(GEIA)	260 Tg(C) yr ⁻¹	monthly
	All	890 Tg(C) yr ⁻¹	
Carbon monoxide (CO)	Fuel (fossil and wood) (EDGAR)	450 Tg(CO) yr ⁻¹	annual
	Biomass burning (EDGAR)	700 Tg(CO) yr ⁻¹	annual
	Biosphere: not considered yet	130 Tg(CO) yr ⁻¹	
	Oceans: not considered yet	40 Tg(CO) yr ⁻¹	
	All	1320 Tg(CO) yr ⁻¹	
Carbon dioxide (CO ₂)	Fossil fuel and industry (GEIA)	5.5 Tg(C) yr ⁻¹	annual
	Deforestation and land use changes (EDGAR)	1.6 Tg(C) yr ⁻¹	annual
	All	7.1 Tg(C) yr ⁻¹	

Tableau 1 (suite) Émissions globales prises en compte dans MOCAGE, voir les références dans le texte.**Table 1 (continued)** Global emissions considered in MOCAGE, see the text for references.

Species	Source	Total	Temporal resolution
Sulfur dioxide (SO ₂)	Fossil fuel combustion and industry (GEIA)	70.0 Tg(S) yr ⁻¹	seasonal
	Biomass burning (EDGAR)	2.8 Tg(S) yr ⁻¹	annual
	Volcanoes (GEIA)	7.5 Tg(S) yr ⁻¹	annual
	All	80.3 Tg(S) yr ⁻¹	
CFC-11	(GEIA)	0.36 Tg yr ⁻¹	annual
CFC-12	(GEIA)	0.46 Tg yr ⁻¹	annual
CFC-113	(EDGAR)	0.20 Tg yr ⁻¹	annual
CFC-114	(EDGAR)	0.02 Tg yr ⁻¹	annual
CFC-115	(EDGAR)	0.01 Tg yr ⁻¹	annual
CH ₃ CCl ₃	(EDGAR)	0.60 Tg yr ⁻¹	annual
	All	1.65 Tg yr ⁻¹	

Tableau 2 Liste des symboles utilisés dans le texte.**Table 2** List of symbols in the text.

F_{dx}	mass deposition flux of gas x at the lowest model level ($mol\ s^{-1}\ m^{-2}$)
C_x	concentration of gas x at the lowest model level ($mol\ m^{-3}$)
V_{dx}	dry deposition velocity of gas x at the lowest model level ($m\ s^{-1}$)
R_x	aerodynamic resistance between the lowest model level and the surface (identical for all substance) ($s\ m^{-1}$)
R_{bx}	quasi-laminar resistance for gas x ($s\ m^{-1}$)
R_{sx}	bulk surface resistance to the transport of gas x into a surface ($s\ m^{-1}$)
k	Von Karman constant (0.4)
z_0	roughness length for momentum (m)
R_i	gradient Richardson number
C_{DM}	neutral drag coefficient for momentum
z	altitude of the lowest model level, about 20 m (m)
$c(z_0/z_{0H})$	polynomial function of $\ln(z_0/z_{0H})$
z_{0H}	roughness length for heat (m)
u_*	friction velocity ($m\ s^{-1}$)
Sc	Schmidt number, $Sc = \nu/D_x$
ν	kinematic viscosity for the air ($0.15\ cm^2\ s^{-1}$ à $T = 20\ ^\circ C$ et $p = 1\ atm$) ($m^2\ s^{-1}$)
D_x	molecular diffusivity of gas x ($m^2\ s^{-1}$), $D_x = D(H_2O) \times \left(\frac{M(H_2O)}{M(x)}\right)^{0.5}$

Tableau 2 (suite) Liste des symboles utilisés dans le texte.**Table 2 (continued)** List of symbols in the text.

$D(H_2O)$	molecular diffusivity of water vapor ($25 \cdot 10^{-6} m^2 s^{-1}$)
P_r	Prandtl number (0.72)
$M(x)$	molar mass of gas x ($g mol^{-1}$)
R_{st}	resistance of leaf stomata to transport of gas x ($s m^{-1}$)
R_{mx}	resistance of leaf mesophyll to transport of gas x ($s m^{-1}$)
R_{lux}	resistance of leaf cuticles in healthy vegetation and otherwise the outer surfaces in the upper canopy to transport of gas x ($s m^{-1}$)
R_{cb}	resistance of gas transfer by buoyant convection in canopies ($s m^{-1}$)
R_{cl}	resistance of leaves, twigs, bark or other exposed surfaces in the lower canopy to transport of gas x ($s m^{-1}$)
R_{sc}	resistance to transfer that depends only on canopy height and density ($s m^{-1}$)
R_{gs}	resistance of the soil, leaf litter, etc. at the ground surface to transport of gas x ($s m^{-1}$)
R_{stwat}	stomatal resistance for water vapor ($s m^{-1}$)
R_{stmin}	minimum stomatal resistance for water vapor ($s m^{-1}$)
LAI	Leaf Area Index

Tableau 3 Vitesses de dépôt ($cm s^{-1}$) pour juillet 2000 calculées par MOCAGE (moyenne \pm écart type) et valeurs relevées dans la littérature sur terre/océan/glace ; en gras : observations.**Table 3** MOCAGE deposition velocities ($cm \cdot s^{-1}$) for July 2000 (mean \pm standard deviation) and literature values, over land/ocean/ice; in bold: observed quantities.

Species	Land	Ocean	Ice	Literature (values for land/ocean/ice)
O_3	0.33 ± 0.14	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.07	0.67 /- (PADRO <i>et al.</i> , 1991) (0.22-0.36) /- (MEYERS <i>et al.</i> , 1998) (0.002-2) /- (SEHMEL, 1980) 0.3-0.7/0.07/0.07 (BRASSEUR <i>et al.</i> , 1998) 0.4/0.07/0.07 (HAUGLUSTANE <i>et al.</i> , 1994)
SO_2	0.40 ± 0.25	0.66 ± 0.26	0.01 ± 0.05	-/(0.2-1.44)/- (SPEDDING, 1972) (0.04-7.5) /(0.16-4)/(0.05-1.6) (SEHMEL, 1980) (0.47-0.82) /- (MEYERS <i>et al.</i> , 1998) 0.9/1.1/- (PHAM <i>et al.</i> , 1995)
NO_2	0.15 ± 0.13	0.01 ± 0.001	0.01 ± 0.01	0.1/0.02/0.01 (HAUGLUSTANE <i>et al.</i> , 1994) 0.5/0.05/- (KANAKIDOU <i>et al.</i> , 1991)
NO	0.001 ± 0.00	0.001 ± 0.00	0.001 ± 0.00	(0-0.9) /- (SEHMEL, 1980) 0.16/0.003/0.002 (HAUGLUSTANE <i>et al.</i> , 1994)

Tableau 3 Vitesses de dépôt ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) pour juillet 2000 calculées par MOCAGE (moyenne \pm écart type) et valeurs relevées dans la littérature sur terre/océan/glace ; en gras : observations.

Table 3 MOCAGE deposition velocities ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) for July 2000 (mean \pm standard deviation) and literature values, over land/ocean/ice; in bold: observed quantities.

Species	Land	Ocean	Ice	Literature (values for land/ocean/ice)
HNO_3	1.87 ± 0.80	0.66 ± 0.26	0.16 ± 0.27	(0.0-7.3) ^{-/-} (HARRISON and KITTO, 1994) (0.02-8.12) ^{-/-} (HARRISON et al., 1996) (2.5-3.2) ^{-/-} (MEYERS et al., 1996) 4/1/0.05 (HAUGLUSTANE et al., 1994) 2/1/0.06 (BRASSEUR et al., 1998)
H_2O_2	2.00 ± 0.86	0.69 ± 0.27	0.16 ± 0.28	(0.6-7.4) ^{-/-} (HALL and CLABORN, 1997) 0.5/1/0.32 (HAUGLUSTANE et al., 1994) 1.1-1.5/1/0.05 (BRASSEUR et al., 1998)
CH_3CHO	0.07 ± 0.07	0.004 ± 0.003	0.001 ± 0.001	0.1/0.1/0.1 (KANAKIDOU et al., 1991)
HCHO	0.18 ± 0.17	0.43 ± 0.23	0.04 ± 0.06	0.2/0.2/0.2 (KANAKIDOU et al., 1991) 0.3-0.7/0.07/0.07 (BRASSEUR et al., 1998)
CH_3OOH	0.21 ± 0.13	0.05 ± 0.03	0.02 ± 0.03	(0.3-1.9) ^{-/-} (HALL and CLABORN, 1997) 0.1/0.25/0.01 (HAUGLUSTANE et al., 1994)
PAN	0.11 ± 0.09	0.006 ± 0.001	0.01 ± 0.01	0.25/0.02 ^{-/-} (GARLET and PENKETT, 1976) 0.8 ^{-/-} (SEHMEL, 1990) 0.1-0.2/0.025/0.025 (BRASSEUR et al., 1998)
HONO	0.43 ± 0.25	0.70 ± 0.30	0.07 ± 0.08	(0.2-1.7) ^{-/-} (HARRISON and KITTO, 1994) (0.75-6.12) ^{-/-} (HARRISON et al., 1996)

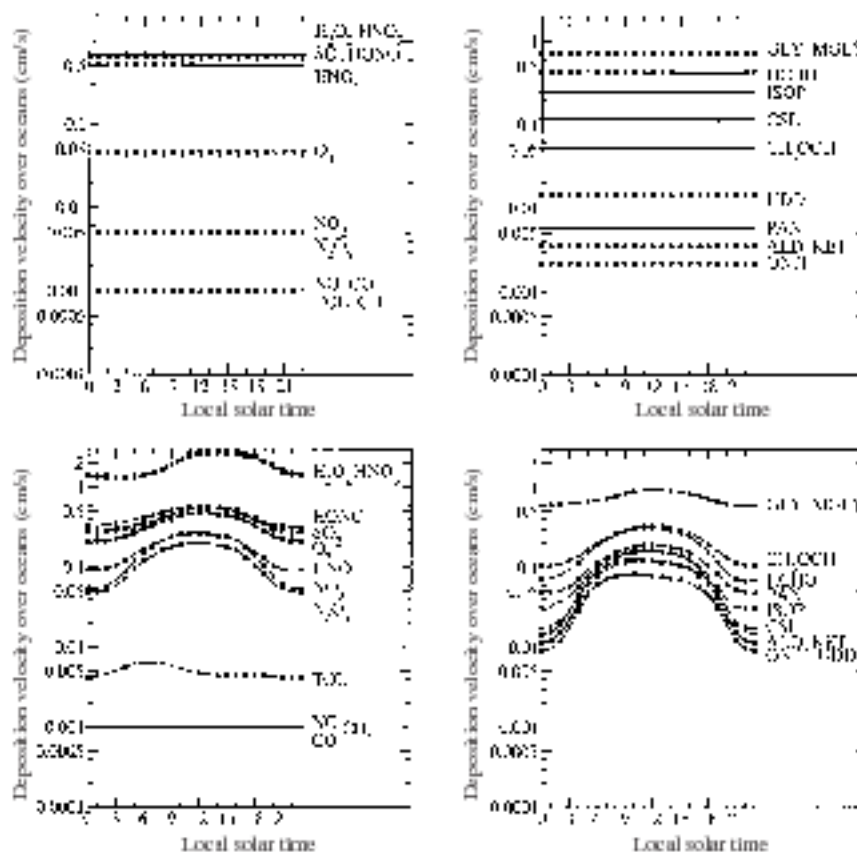


Figure 1 Vitesses de dépôt moyennes horaires pour juillet 2000 sur les océans (panneaux du haut) et sur les continents (panneaux du bas), pour un certain nombre d'espèces chimiques RACM ; voir la définition des espèces dans le texte ou dans STOCKWELL *et al.* (1997).

*July 2000 mean hourly deposition velocity over oceans (upper panels) and over continents (lower panels), for a number of RACM chemical species; see the text or STOCKWELL *et al.* (1997) for the species definition.*

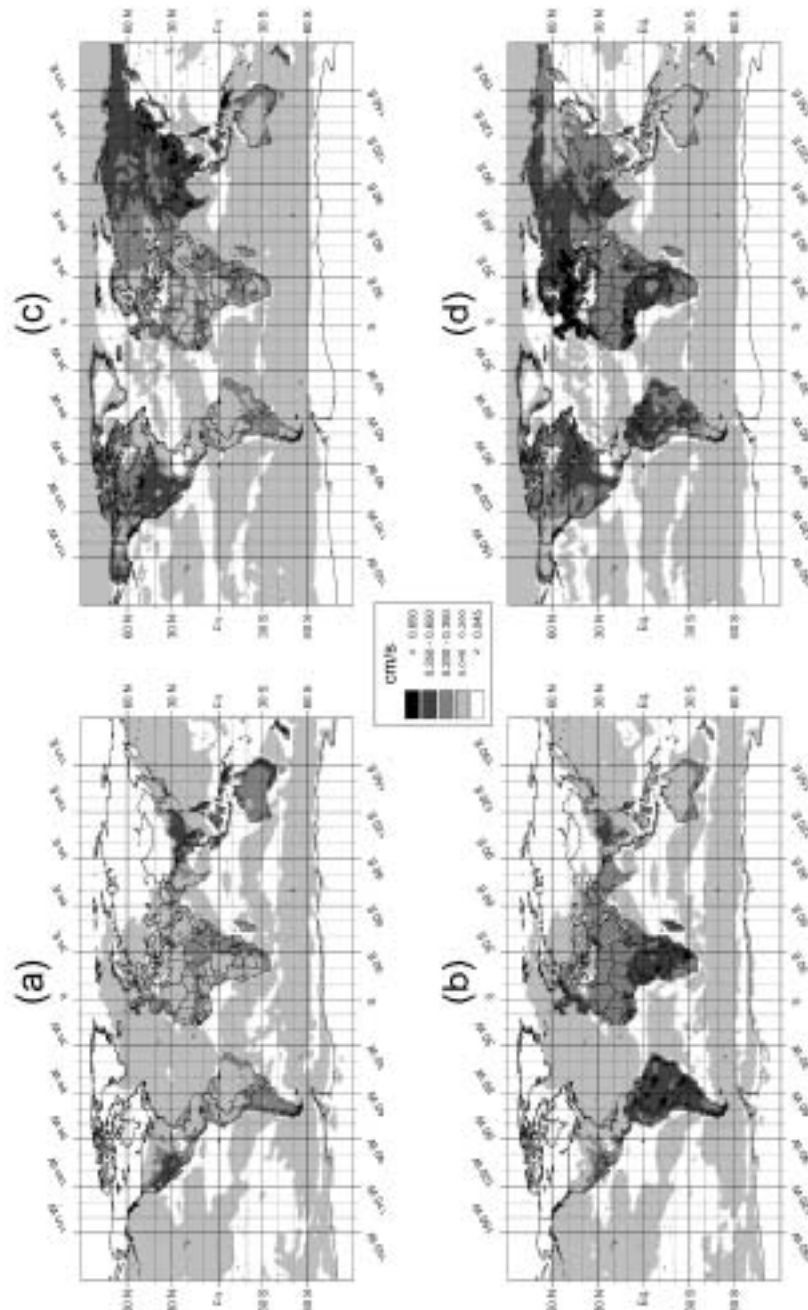


Figure 2 Vitesses de dépôt de l'ozone, moyennes horaires pour janvier 2000 00 UTC (a), janvier 2000 12 UTC (b), juillet 2000 00 UTC (c) et juillet 2000 12 UTC (d).

Mean hourly ozone deposition velocity for January 2000 00 UTC (a), January 2000 12 UTC (b), July 2000 00 UTC (c), and July 2000 12 UTC (d).

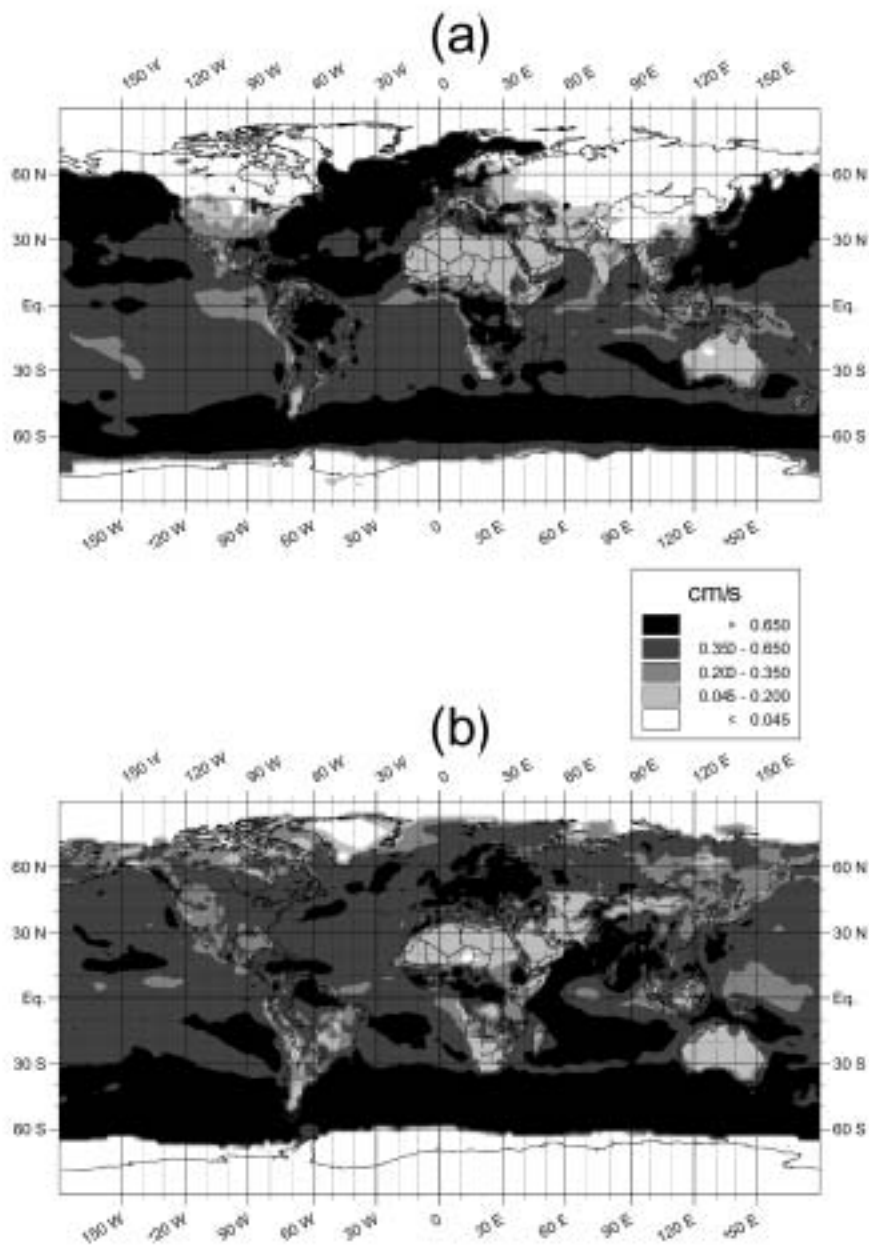


Figure 3 Vitesses de dépôt du dioxyde de soufre, moyennes horaires pour janvier 2000 12 UTC (a) et juillet 2000 12 UTC (b).

Mean hourly sulfur dioxide deposition velocity for January 2000 12 UTC (a), and July 2000 12 UTC (b).

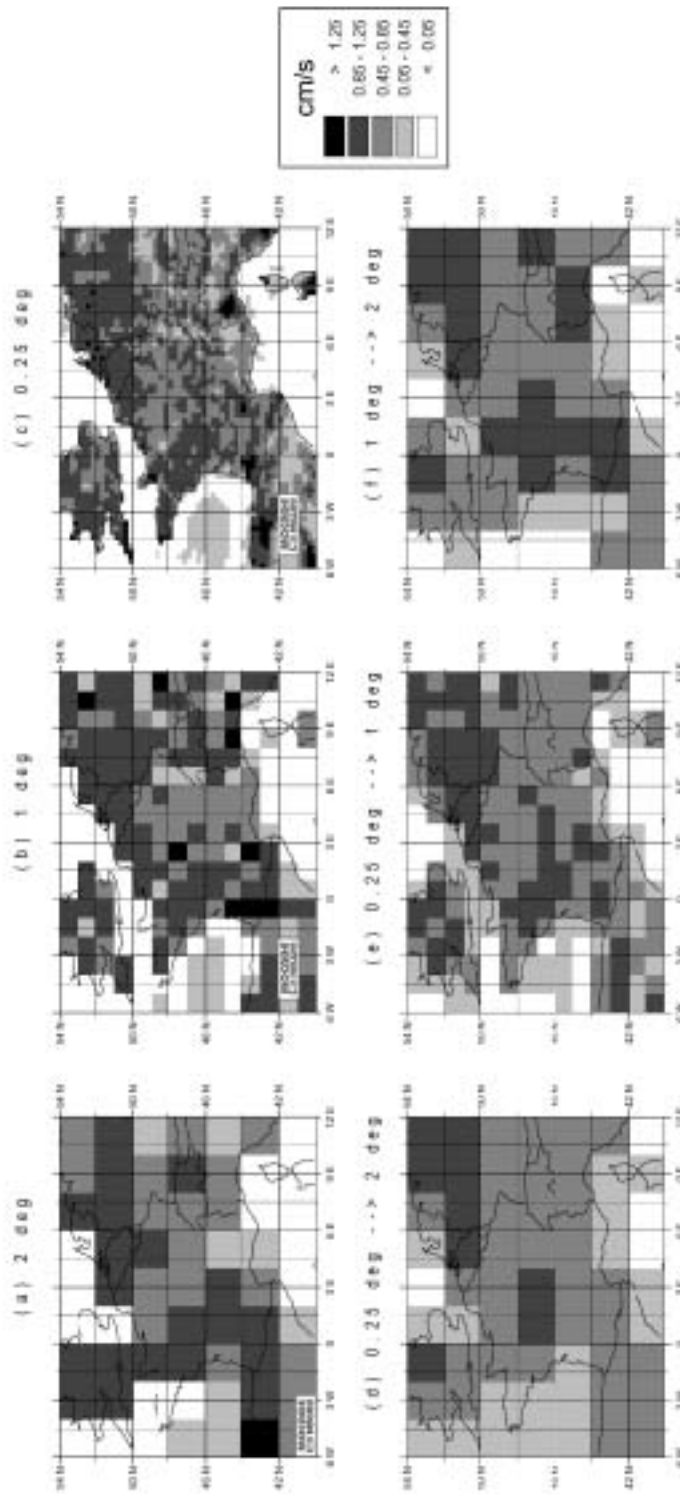


Figure 4 Vitesses de dépôt de l'ozone, moyennes à 12 UTC pour juillet 2000 : vitesses calculées aux trois résolutions de MOCAGE (2, 1 et 0,25 degrés) tracées sur le domaine régional de MOCAGE (cartes a, b, c) ; vitesses calculées à 0,25 degré moyennées à 2 ou 1 degrés (cartes d, e) ; vitesses calculées à 1 degré moyennées à 2 degrés (carte f).
 July 2000, 12 UTC mean ozone deposition velocity : velocities calculated at the three MOCAGE resolutions (2, 1, and 0.25 degrees) plotted over the regional MOCAGE domain (panels a, b, c); velocities calculated at 0.25 degrees averaged at 2 and 1 degrees (panels d, e); velocities calculated at 1 degree averaged at 2 degrees (panel f).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES / REFERENCES

- ANDRES R.J., MARLAND G., FUNG I., MATTHEWS E., 1996. A $1^\circ \times 1^\circ$ distribution of carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture, 1950-1990, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 10, 419-429.
- ANDRES R.J., KASGNOC A.D., 1998. A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25251-25261.
- BENKOVITZ C.M., SCHOLTZ M.T., PACYNA J., TARRASÓN L., DIGNON J., VOLDNER E.C., SPIRO P.A., LOGAN J.A., GRAEDEL T.E., 1996. Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 101, D22, 29239-29253.
- BERNTSEN T.K., ISAKSEN I.S.A., 1997. A global three-dimensional chemical transport model for the troposphere. 1. Model description and CO and Ozone results, *J. Geophys. Res.*, 102, D17, 21239-21280.
- BOUWMAN A.F., VAN DER HOEK K.W., OLIVIER J.G.J., 1995. Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, 100, D2, 2785-2800.
- BOUWMAN A.F., LEE D.S., ASMAN W.A.H., DENTENER F.J., VAN DER HOEK K.W., OLIVIER J.G.J., 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 11, 561-587.
- BRASSEUR G.P., HAUGLUSTAIN D.A., WALTERS S., RASCH P.J., MÜLLER J.-F., GRANIER C., TIE X.X., 1998. MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers. 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, 103, D21, 28265-28289.
- BROCHETON F., 1999. Représentation des émissions anthropiques dans les modèles globaux de chimie-transport : Sensibilité à la représentation spatiale des émissions et au degré de raffinement du schéma chimique, *Thèse de l'Université Paris XII-Val de marne*.
- CHAMPEAUX J.-L., ARCOIS D., BAZILE E., GIARD D., GOUTORBE J.-P., HABETS F., NOILHAN J., ROUJEAN J.-L., 1999. AVHRR-derived vegetation mapping over western Europe for use in numerical weather prediction models, *Int. J. Remote Sens.*, 21, 1183-1199.
- COURTIER Ph., FREYDIER C., GELEYN J.F., RABIER F., ROCHAS M., 1991. The ARPEGE projet at METEO-FRANCE, *ECMWF Seminar Proceedings*, Reading, 9-13 Sept, Volume II, 193-231.
- DENTENER F.J., CRUTZEN P.J., 1993. Reaction of N_2O_3 on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NO_3 , O_3 and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, D4, 7149-7163.
- DENTENER F.J., CRUTZEN P.J., 1994. A three-dimensional model of the global Ammonia Cycle, *J. Atmos. Chem.*, 19, 331-369.
- ERISMAN J.W., 1994. Evaluation of a surface resistance parameterization of sulphur dioxide, *Atmos. Environ.*, 28 (16), 2583-2594.
- FUNG I., JOHN J., LERNER J., MATTHEWS E., PRATHER M., STEELE L.P., FRASER P.J., 1991. Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *J. Geophys. Res.*, 96, D7, 13033-13065.
- GANZEVELD L., LELIEVELD J., 1995. Dry deposition parameterization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases, *J. Geophys. Res.*, 100, D10, 20999-21012.
- GANZEVELD L., LELIEVELD J., ROELOFS G.-J., 1998. A Dry deposition parameterization for sulfur oxides in a chemistry and general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 103, D5, 5679-5694.
- GARLAND J.A., PENKETT S.A., 1976. Absorption of Peroxy Acetyl Nitrate and ozone by natural sources, *Atmos. Environ.*, 10, 1127-1131.
- GIARD D., BAZILE E., 2000. Implementation of a New Assimilation Scheme for Soil and Surface Variables in a Global NWP Model, *Mon. Wea. Rev.*, 128, 997-1015.
- GUENTHER A., HEWITT C.N., ERICKSON D., FALL R., GERON C., GRAEDEL T., HARLEY P., KLINGER L., LERDAU M., MCKAY W.A., PIERCE T., SCHOLES B., STEINBRECHER R., TALLAMRAJU R., TAYLOR J., ZIMMERMAN P., 1995. A

- global model of natural volatile compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, D5, 8873-8892.
- HALL B.D., CLAIBORN C.S., 1997. Measurements of the dry deposition of peroxides to a Canadian boreal forest, *J. Geophys. Res.*, 102, D24, 29343-29353.
- HARRISON R.M., KITTO A.-M.N., 1994. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid, *Atmos. Environ.*, 28 (8), 1089-1094.
- HARRISON R.M., PEAK J.D., COLLINS G.M., 1996. Tropospheric cycle of nitrous acid, *J. Geophys. Res.*, 101, D9, 14429-14439.
- HAUGLUSTAIN D.A., GRANIER C., BRASSEUR G.P., MÉGIE G., 1994. The importance of atmospheric chemistry in the circulation of radiative forcing on the climate system, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1173-1186.
- HICKS B.B., BALDOCCHI D.D., MEYERS T.P., HOSKER R.P. JR., MATT D.R., 1997. A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocity from measured quantities, *Water Air Soil Pollut.*, 36, 311-330.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, 1995. Climate change 1994: radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emissions scenarios, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- JOSSE B., PEUCH V.-H., SIMON P., 2001. Transport dans l'atmosphère de polluants émis en surface : aspects globaux et régionaux, *Actes du colloque franco-québécois, la pluridisciplinarité dans les problèmes de l'environnement : les interactions Air-Sol-Eau*.
- KANAKIDOU M., SINGH H.B., VALENTIN K.M., CRUTZEN P.J., 1991. A two-dimensional study of ethane and propane oxidation in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 96, D8, 15395-15413.
- LEFÈVRE F., BRASSEUR G.P., FOLKINS I., SMITH A.K., SIMON P., 1994. Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, 99, D4, 8183-8195.
- LOUIS J.F., 1979. A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary Layer Meteorology*, 17, 187-202.
- MATTHEWS E., FUNG I., 1987. Methane emissions from natural wetlands: Global distribution, area, and environmental characteristics of sources, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 1, 61-86.
- MÉGIE G., 1996. Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, *La Météorologie*, 8 (13), 11-28.
- MEYERS T.P., FINKELSTEIN P., CLARKE J., ELLESTAD T.G., SIMS P.F., 1998. A multilayer model for inferring dry deposition using standard meteorological measurements, *J. Geophys. Res.*, 103, D17, 22645-22661.
- MÜLLER J.F., BRASSEUR G.P., 1995. IMAGES: A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100, D8, 16445-16490.
- NOILHAN J., MAHFOUF J.-F., 1996. The ISBA land surface parameterisation, *Glob. Plan. Change*, 13, 145-159.
- OLVIER J.G.J., BOUWMAN A.F., VAN DER MAAS C.W.M., BERDOWSKI J.J.M., VELDT C., BLOOS J.P.J., VISSCHEDIJK A.J.H., ZANDVELD P.Y.J., HAVERLAG J.L., 1996. Description of EDGAR Version 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on $1^\circ \times 1^\circ$ grid, *RIVM Rep 77108002/TNO MEP report nr. F98/119*, RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- PADRO J., DEN HARTOG G., NEUMANN H.H., 1991. An investigation of the ADOM dry deposition module using summertime O_3 measurements above a deciduous forest, *Atmos. Environ.*, 25A (8), 1689-1704.
- PEUCH V.-H., AMODEI M., BARTHET T., CATHALA M.-L., JOSSE B., MICHOU M., SIMON P., 1999. MOCAGE : modèle de chimie atmosphérique à grande échelle, *A.M.A. 1999*, Centre National de Recherches Météorologiques, Toulouse.
- PHAM M., MÜLLER J.-F., BRASSEUR G.P., GRANIER C., MÉGIE G., 1995. A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, D12, 26061-26092.
- ROELOFS G.-J., LELIEVELD J., VAN DORLAND R., 1997. A three-dimensional chemistry/general circulation model

- simulation of anthropogenically derived ozone in the troposphere and its radiative climate forcing, *J. Geophys. Res.*, 102, D19, 23389-23401.
- SEINFELD J.H., PANDIS S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics*, Wiley-Interscience, New York, 1326 p.
- SEHMEL G.A., 1980. Particle and gas dry deposition: a review, *Atmos. Environ.*, 14, 983-1011.
- SPEDDING D.J., 1972. Technical note, Sulphur dioxide absorption by sea water, *Atmos. Environ.*, 6, 563-586.
- STOCKWELL W.R., KIRCHNER F., KUHN M., SEEFELD S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, D22, 25847-25879.
- WALMSLEY J.L., WESELY M.L., 1996. Modification of coded parametrizations of surface resistances to gaseous dry deposition, *Atmos. Environ.*, 30 (7), 1181-1188.
- WESELY M.L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23 (6), 1293-1304.
- WESELY M.L., HICKS B.B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmos. Environ.*, 34, 2261-2282.
- YIENGER J.J., LEVY H. II, 1995. Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, D6, 11447-11464.

1.9 Vitesses de dépôt sec climatologiques de MOCAGE

Les valeurs de la vitesse de dépôt présentées dans les tableaux 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, et 1.9, qui suivent, ont été générées à partir des moyennes mensuelles de Janvier et Juillet 2001, sur le domaine global de MOCAGE à la résolution de 2° . Chacun des tableaux correspond à un des types de surface identifiés dans le paragraphe 1.6. Les valeurs moyennes, minimum et maximum sur l'ensemble du domaine sont présentées, ainsi que les moyennes par bandes de latitudes, quand la moyenne globale est supérieure à 0.005 cm s^{-1} . Ces bandes de latitudes correspondent à celles présentées dans le paragraphe 1.6 dans la description de nos choix concernant les saisons ; les moyennes sont donc respectivement celles des bandes 90S-60S, 60S-23S, 23S-23N, 23N-65N, et 65N-90N.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- les valeurs présentées ici ont été calculées avec les constantes de Henry spécifiques présentées dans le paragraphe 1.6.7. Ces constantes de Henry peuvent être différentes de celles de *Wesely* (1989) que nous avons adopté tout d'abord, et qui avaient conduit aux résultats qui apparaissent dans l'article *Michou and Peuch* (2002) (voir section 1.8). Les moyennes présentées dans les tableaux 1.5 et suivants et dans *Michou and Peuch* (2002) diffèrent par exemple pour *HCHO* : moyenne sur les océans en Juillet de 0.33 versus 0.43 cm s^{-1} , pour des constantes de Henry spécifiques respectives de 3.2×10^3 et 6×10^3 .
- pour des constantes de Henry spécifiques identiques, les valeurs moyennes sur l'ensemble du globe des années 2000 et 2001 sont très comparables.
- deux articles parus depuis *Michou and Peuch* (2002) nous ont permis de compléter notre évaluation des valeurs présentées dans les différents tableaux. Il faut noter que ces articles, *Kuhlmann et al.* (2003) et *Zhang et al.* (2002b), présentent des vitesses de dépôt modélisées pour les espèces des schémas chimiques spécifiques à ces modèles. Les comparaisons sont donc limitées aux espèces qui sont celles aussi du schéma chimique RACMOBUS de MOCAGE. Pour *CO*, nos vitesses sont toujours inférieures à 0.005 cm s^{-1} alors que *Kuhlmann et al.* (2003) ont une moyenne annuelle sur continents de 0.02 cm s^{-1} ; pour l'espèce MOCAGE *KET* que nous avons comparé à l'espèce *MEK* de *Kuhlmann et al.* (2003), les vitesses MOCAGE sont plus faibles sur les océans ($<0.005 \text{ cm s}^{-1}$ versus 0.04 cm s^{-1}) ; pour l'espèce *ONIT*, nos vitesses sont comparables à celles de *Kuhlmann et al.* (2003) mais inférieures à celles de *Zhang et al.* (2002b) (e.g., nous avons une valeur maximum moyenne pour Juillet 2001 sur végétation basse de 0.07 cm s^{-1} alors que *Zhang et al.* (2002b) donnent une valeur de 0.34 cm s^{-1} sur herbe par exemple) ; pour l'espèce *MACR*, les valeurs MOCAGE sont plus faibles que celles de *Kuhlmann et al.* (2003), par exemple sur les océans ($<0.005 \text{ cm s}^{-1}$ versus 0.05 cm s^{-1}) ; enfin pour *MGLY* et

CSL les valeurs MOCAGE sont comparables à celles de *Zhang et al.* (2002b) sur le continent alors qu'elles sont d'un facteur 10 supérieures sur les océans.

- dans la colonne "Moyenne par lat" du tableau 1.5, les moyennes élevées dans les hautes latitudes correspondent à la conjonction de plusieurs facteurs; par exemple la moyenne de 0.42 cm s^{-1} pour l'espèce CSL en Janvier 2001 pour la bande 65N-90N a été calculée sur un nombre de points de grille "végétation basse non recouverte de neige" qui se limite à deux points de grille sur l'Islande. Sur ces deux points de grille, les résistances aérodynamiques et quasi-laminaires sont en moyenne faibles, de part un z_0 élevé suite au relief élevé; parallèlement, la résistance de surface du CSL est faible de part la grande solubilité de cette espèce (6.91×10^3 , voir le tableau 1.3), d'où une vitesse de dépôt élevée.
- la vitesse de dépôt moyenne de O_3 est un peu plus faible sur le type de surface "végétation haute" que sur la surface "végétation basse" pour la bande tropicale 23S-23N (0.28 versus 0.32 cm s^{-1} en Juillet par exemple), contrairement à ce que l'on pourrait attendre, et contrairement à ce que l'on obtient pour les autres espèces. Les différents termes de la résistance de surface et les valeurs des résistances d'entrée (voir tableau 1.1) font que la résistance de surface de O_3 sur végétation basse est significativement moins importante la nuit que sur végétation haute (de part le terme de résistance au sol $\frac{1}{R_{soil} + R_{gs}}$), d'où des vitesses de dépôt de O_3 pouvant être plus importantes la nuit sur végétation basse. On ne retrouve pas cette différence dans les résistances de sol et donc de surface pour d'autres espèces, comme par exemple NO_2 .
- les vitesses de dépôt des espèces solubles sur les océans reflètent la répartition climatologiques des vents.
- les vitesses de dépôt du tableau 1.9 (surface : "glace") sont généralement inférieures à 0.05 cm s^{-1} ; pour les espèces très solubles ces vitesses peuvent être plus élevées (0.16 cm s^{-1} pour HNO_3 en juillet par exemple) lorsque les températures de surface sont moins froides. Les valeurs extrêmes comme 25.19 cm s^{-1} pour N_2O_5 correspondent à des valeurs de la résistance aérodynamique très faible sur le relief (Himalaya par exemple).

Espèce	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat	Espèce	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat
ALD	0.04 (0.00 - 0.39)	*****, 0.06, 0.04, 0.03, 0.01	ALD	0.05 (0.00 - 0.46)	*****, 0.03, 0.05, 0.06, 0.02
CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)		CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)	
CO	0.00 (0.00 - 0.00)		CO	0.00 (0.00 - 0.00)	
CSL	0.12 (0.00 - 0.89)	*****, 0.12, 0.08, 0.15, 0.42	CSL	0.12 (0.00 - 1.18)	*****, 0.11, 0.09, 0.15, 0.10
DCB	0.27 (0.00 - 2.19)	*****, 0.23, 0.17, 0.39, 1.24	DCB	0.27 (0.01 - 1.43)	*****, 0.29, 0.18, 0.30, 0.32
DIEN	0.00 (0.00 - 0.00)		DIEN	0.00 (0.00 - 0.00)	
ETE	0.00 (0.00 - 0.00)		ETE	0.00 (0.00 - 0.00)	
ETH	0.00 (0.00 - 0.00)		ETH	0.00 (0.00 - 0.00)	
GLY	0.51 (0.00 - 2.40)	*****, 0.57, 0.49, 0.52, 1.12	GLY	0.65 (0.00 - 2.95)	*****, 0.50, 0.56, 0.74, 0.64
H ₂ O ₂	1.57 (0.00 - 7.72)	*****, 1.84, 1.48, 1.56, 2.38	H ₂ O ₂	1.96 (0.00 - 8.67)	*****, 1.49, 1.69, 2.23, 1.85
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCL	0.00 (0.00 - 0.00)		HCL	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCNO	0.11 (0.00 - 1.17)	*****, 0.15, 0.11, 0.10, 0.21	HCNO	0.14 (0.00 - 1.89)	*****, 0.08, 0.12, 0.19, 0.07
HKÉT	0.24 (0.00 - 1.27)	*****, 0.23, 0.18, 0.29, 0.77	HKÉT	0.27 (0.00 - 1.56)	*****, 0.25, 0.20, 0.31, 0.28
HNO ₂	1.47 (0.00 - 7.46)	*****, 1.74, 1.39, 1.46, 2.28	HNO ₂	1.84 (0.00 - 8.45)	*****, 1.41, 1.59, 2.09, 1.74
HNO ₄	0.09 (0.00 - 0.84)	*****, 0.11, 0.08, 0.10, 0.25	HNO ₄	0.11 (0.00 - 1.31)	*****, 0.08, 0.09, 0.14, 0.07
HO ₂	0.87 (0.00 - 5.42)	*****, 0.80, 0.66, 1.11, 3.11	HO ₂	0.96 (0.04 - 7.47)	*****, 0.91, 0.76, 1.05, 1.05
HONO	0.10 (0.00 - 1.03)	*****, 0.15, 0.11, 0.06, 0.03	HONO	0.14 (0.00 - 1.63)	*****, 0.07, 0.13, 0.18, 0.08
ISO	0.00 (0.00 - 0.00)		ISO	0.00 (0.00 - 0.00)	
KÉT	0.04 (0.00 - 0.40)	*****, 0.06, 0.04, 0.02, 0.01	KÉT	0.05 (0.00 - 0.55)	*****, 0.02, 0.05, 0.08, 0.02
MACR	0.03 (0.00 - 0.24)	*****, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01	MACR	0.03 (0.00 - 0.26)	*****, 0.02, 0.03, 0.05, 0.01
MGLY	0.27 (0.00 - 2.22)	*****, 0.23, 0.17, 0.39, 1.25	MGLY	0.28 (0.01 - 1.53)	*****, 0.30, 0.19, 0.31, 0.32
MO2	0.06 (0.00 - 0.83)	*****, 0.10, 0.07, 0.04, 0.02	MO2	0.09 (0.00 - 1.31)	*****, 0.03, 0.08, 0.13, 0.02
N ₂ O ₅	2.26 (0.01 - 26.53)	*****, 2.26, 1.67, 2.84, 7.66	N ₂ O ₅	2.41 (0.02 - 44.38)	*****, 1.86, 1.94, 2.85, 2.13
NO	0.00 (0.00 - 0.00)		NO	0.00 (0.00 - 0.00)	
NO ₂	0.10 (0.00 - 1.04)	*****, 0.15, 0.11, 0.06, 0.03	NO ₂	0.14 (0.00 - 1.64)	*****, 0.07, 0.13, 0.18, 0.08
NO ₃	0.09 (0.00 - 0.94)	*****, 0.14, 0.11, 0.06, 0.03	NO ₃	0.13 (0.00 - 1.46)	*****, 0.07, 0.12, 0.17, 0.07
O ₂	0.28 (0.00 - 1.15)	*****, 0.35, 0.30, 0.24, 0.13	O ₂	0.27 (0.00 - 1.81)	*****, 0.28, 0.32, 0.41, 0.26
OLI	0.00 (0.00 - 0.00)		OLI	0.00 (0.00 - 0.00)	
OLT	0.00 (0.00 - 0.00)		OLT	0.00 (0.00 - 0.00)	
ONIT	0.01 (0.00 - 0.07)	*****, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01	ONIT	0.01 (0.00 - 0.07)	*****, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01
OP1	0.16 (0.00 - 1.07)	*****, 0.21, 0.17, 0.12, 0.07	OP1	0.21 (0.00 - 1.68)	*****, 0.14, 0.19, 0.26, 0.16
OP2	0.09 (0.00 - 0.94)	*****, 0.14, 0.11, 0.07, 0.04	OP2	0.13 (0.00 - 1.47)	*****, 0.07, 0.12, 0.17, 0.08
PAA	0.09 (0.00 - 0.88)	*****, 0.14, 0.10, 0.07, 0.05	PAA	0.13 (0.00 - 1.36)	*****, 0.07, 0.11, 0.16, 0.08
PAN	0.08 (0.00 - 0.74)	*****, 0.12, 0.09, 0.05, 0.03	PAN	0.11 (0.00 - 1.12)	*****, 0.06, 0.10, 0.14, 0.07
SO ₂	0.31 (0.00 - 1.67)	*****, 0.36, 0.31, 0.28, 0.59	SO ₂	0.41 (0.00 - 2.22)	*****, 0.28, 0.35, 0.49, 0.36
TOL	0.00 (0.00 - 0.01)		TOL	0.00 (0.00 - 0.02)	
TPAN	0.07 (0.00 - 0.69)	*****, 0.11, 0.08, 0.05, 0.02	TPAN	0.10 (0.00 - 1.04)	*****, 0.06, 0.09, 0.13, 0.07
UDD	1.18 (0.00 - 5.02)	*****, 1.36, 1.11, 1.17, 2.76	UDD	1.39 (0.03 - 11.11)	*****, 1.09, 1.28, 1.58, 1.20
XYL	0.00 (0.00 - 0.01)		XYL	0.00 (0.00 - 0.02)	

TAB. 1.5- Valeurs statistiques de la vitesse de dépôt (cm s^{-1}) pour Janvier 2001 (à gauche) et Juillet 2001 (à droite), type de végétation : "végétation basse" (astérisques quand aucun point de grille du domaine avec ce type de végétation).

Espèce	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat	Espèce	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat
ALD	0.08 (0.00 - 0.38)	*****, 0.13, 0.11, 0.03, 0.01	ALD	0.12 (0.00 - 0.48)	*****, 0.06, 0.11, 0.12, 0.12
CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)		CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)	
CO	0.00 (0.00 - 0.00)		CO	0.00 (0.00 - 0.00)	
CSL	0.17 (0.02 - 0.92)	*****, 0.24, 0.17, 0.16, 0.15	CSL	0.19 (0.01 - 0.92)	*****, 0.20, 0.17, 0.19, 0.18
DCB	0.31 (0.04 - 1.83)	*****, 0.51, 0.28, 0.35, 0.37	DCB	0.31 (0.04 - 1.22)	*****, 0.44, 0.27, 0.32, 0.32
DIÈN	0.00 (0.00 - 0.00)		DIÈN	0.00 (0.00 - 0.00)	
EYE	0.00 (0.00 - 0.00)		EYE	0.00 (0.00 - 0.00)	
ETH	0.00 (0.00 - 0.00)		ETH	0.00 (0.00 - 0.00)	
GLY	0.60 (0.03 - 2.70)	*****, 1.07, 0.68, 0.42, 0.33	GLY	0.67 (0.10 - 3.25)	*****, 0.64, 0.70, 0.67, 0.60
H ₂ O ₂	1.71 (0.00 - 6.68)	*****, 2.77, 1.62, 1.78, 1.09	H ₂ O ₂	2.13 (0.12 - 6.81)	*****, 2.21, 1.64, 2.31, 2.36
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCHO	0.20 (0.01 - 0.98)	*****, 0.29, 0.25, 0.12, 0.09	HCHO	0.26 (0.00 - 1.47)	*****, 0.18, 0.25, 0.26, 0.23
HNÉT	0.30 (0.03 - 1.15)	*****, 0.47, 0.30, 0.27, 0.24	HNÉT	0.32 (0.04 - 1.23)	*****, 0.36, 0.30, 0.32, 0.31
HNO ₂	1.59 (0.00 - 6.36)	*****, 2.61, 1.50, 1.68, 1.04	HNO ₂	1.98 (0.12 - 6.51)	*****, 2.08, 1.52, 2.16, 2.20
HNO ₄	0.16 (0.01 - 0.68)	*****, 0.22, 0.18, 0.12, 0.10	HNO ₄	0.18 (0.00 - 1.02)	*****, 0.16, 0.18, 0.19, 0.17
HO ₂	0.99 (0.08 - 9.51)	*****, 1.99, 0.90, 1.03, 1.30	HO ₂	1.04 (0.13 - 7.42)	*****, 1.30, 0.92, 1.08, 1.01
HONO	0.15 (0.01 - 0.89)	*****, 0.23, 0.21, 0.05, 0.01	HONO	0.21 (0.00 - 1.23)	*****, 0.11, 0.21, 0.21, 0.19
ISO	0.00 (0.00 - 0.00)		ISO	0.00 (0.00 - 0.00)	
KÉT	0.08 (0.00 - 0.40)	*****, 0.13, 0.11, 0.03, 0.01	KÉT	0.12 (0.00 - 0.56)	*****, 0.06, 0.11, 0.12, 0.11
MACH	0.05 (0.00 - 0.24)	*****, 0.08, 0.07, 0.02, 0.00	MACH	0.08 (0.00 - 0.27)	*****, 0.04, 0.07, 0.08, 0.08
MGLY	0.32 (0.04 - 1.85)	*****, 0.53, 0.29, 0.36, 0.37	MGLY	0.32 (0.04 - 1.27)	*****, 0.45, 0.28, 0.33, 0.34
MO2	0.13 (0.00 - 0.71)	*****, 0.19, 0.18, 0.04, 0.01	MO2	0.18 (0.00 - 1.09)	*****, 0.09, 0.18, 0.18, 0.15
N ₂ O ₅	2.22 (0.03 - 16.61)	*****, 3.72, 1.80, 2.77, 4.18	N ₂ O ₅	2.55 (0.10 - 16.29)	*****, 2.90, 1.81, 2.82, 2.81
NO	0.00 (0.00 - 0.00)		NO	0.00 (0.00 - 0.00)	
NO ₂	0.16 (0.01 - 0.81)	*****, 0.23, 0.21, 0.05, 0.01	NO ₂	0.21 (0.00 - 1.24)	*****, 0.11, 0.21, 0.22, 0.19
NO ₂	0.14 (0.01 - 0.71)	*****, 0.20, 0.19, 0.05, 0.01	NO ₂	0.19 (0.00 - 1.11)	*****, 0.10, 0.19, 0.19, 0.17
O ₂	0.22 (0.01 - 0.91)	*****, 0.31, 0.28, 0.11, 0.05	O ₂	0.29 (0.01 - 1.29)	*****, 0.17, 0.28, 0.30, 0.26
OLI	0.00 (0.00 - 0.00)		OLI	0.00 (0.00 - 0.00)	
OLY	0.00 (0.00 - 0.00)		OLY	0.00 (0.00 - 0.00)	
ONIT	0.01 (0.00 - 0.06)	*****, 0.02, 0.02, 0.01, 0.00	ONIT	0.02 (0.00 - 0.07)	*****, 0.01, 0.02, 0.02, 0.02
OP1	0.18 (0.01 - 0.84)	*****, 0.26, 0.24, 0.08, 0.03	OP1	0.24 (0.00 - 1.24)	*****, 0.14, 0.24, 0.24, 0.22
OP2	0.14 (0.01 - 0.71)	*****, 0.21, 0.19, 0.06, 0.02	OP2	0.19 (0.00 - 1.11)	*****, 0.11, 0.19, 0.20, 0.17
PAA	0.14 (0.01 - 0.66)	*****, 0.20, 0.18, 0.06, 0.03	PAA	0.18 (0.00 - 1.03)	*****, 0.11, 0.18, 0.19, 0.16
PAN	0.11 (0.01 - 0.53)	*****, 0.16, 0.15, 0.04, 0.01	PAN	0.15 (0.00 - 0.86)	*****, 0.08, 0.15, 0.15, 0.13
SO ₂	0.44 (0.02 - 1.81)	*****, 0.75, 0.51, 0.30, 0.21	SO ₂	0.49 (0.06 - 2.14)	*****, 0.47, 0.52, 0.48, 0.45
TOL	0.01 (0.00 - 0.01)	*****, 0.01, 0.00, 0.01, 0.00	TOL	0.01 (0.00 - 0.02)	*****, 0.01, 0.00, 0.01, 0.01
TPAN	0.10 (0.01 - 0.49)	*****, 0.15, 0.14, 0.04, 0.01	TPAN	0.14 (0.00 - 0.79)	*****, 0.08, 0.14, 0.14, 0.12
VDD	1.19 (0.07 - 9.91)	*****, 2.42, 1.30, 1.05, 1.34	VDD	1.44 (0.12 - 9.77)	*****, 1.36, 1.25, 1.53, 1.17
XYL	0.01 (0.00 - 0.01)	*****, 0.01, 0.00, 0.01, 0.00	XYL	0.01 (0.00 - 0.02)	*****, 0.01, 0.00, 0.01, 0.01

TAB. 1.6 - Idem tableau 1.5 type de végétation : "végétation haute".

Espèce	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat	Espèce	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat
<i>ALD</i>	0.00 (0.00 - 0.01)		<i>ALD</i>	0.00 (0.00 - 0.01)	
<i>CH₄</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>CH₄</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>CO</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>CO</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>CSL</i>	0.45 (0.02 - 1.35)	0.47, 0.51, 0.27, 0.60, 0.82	<i>CSL</i>	0.44 (0.02 - 1.35)	0.79, 0.66, 0.28, 0.33, 0.37
<i>DCB</i>	0.63 (0.02 - 1.56)	0.53, 0.68, 0.45, 0.85, 1.00	<i>DCB</i>	0.62 (0.02 - 1.56)	0.92, 0.89, 0.47, 0.46, 0.42
<i>DIËN</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>DIËN</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>ETË</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>ETË</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>ËTN</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>ËTN</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>GLY</i>	0.72 (0.02 - 1.73)	0.54, 0.75, 0.56, 0.96, 1.05	<i>GLY</i>	0.71 (0.02 - 1.79)	0.96, 0.98, 0.59, 0.53, 0.44
<i>H₂O₂</i>	0.69 (0.02 - 1.55)	0.55, 0.72, 0.55, 0.91, 0.99	<i>H₂O₂</i>	0.69 (0.02 - 1.63)	0.92, 0.92, 0.57, 0.52, 0.49
<i>HCS</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>HCS</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>HCS</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>HCS</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>HCS</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>HCS</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>HCNO</i>	0.34 (0.02 - 0.99)	0.43, 0.40, 0.18, 0.44, 0.68	<i>HCNO</i>	0.33 (0.02 - 0.99)	0.69, 0.50, 0.18, 0.25, 0.34
<i>HKËT</i>	0.64 (0.02 - 1.49)	0.52, 0.68, 0.48, 0.85, 0.98	<i>HKËT</i>	0.63 (0.02 - 1.52)	0.91, 0.88, 0.50, 0.47, 0.42
<i>HNO₂</i>	0.67 (0.02 - 1.50)	0.54, 0.70, 0.53, 0.88, 0.96	<i>HNO₂</i>	0.67 (0.02 - 1.58)	0.89, 0.89, 0.55, 0.50, 0.47
<i>HNO₄</i>	0.36 (0.02 - 1.05)	0.44, 0.42, 0.20, 0.48, 0.71	<i>HNO₄</i>	0.36 (0.02 - 1.05)	0.71, 0.54, 0.21, 0.27, 0.34
<i>HO₂</i>	0.76 (0.02 - 1.89)	0.57, 0.79, 0.58, 1.03, 1.12	<i>HO₂</i>	0.75 (0.02 - 1.93)	1.02, 1.04, 0.61, 0.56, 0.46
<i>HONO</i>	0.01 (0.01 - 0.03)	0.02, 0.02, 0.01, 0.02, 0.02	<i>HONO</i>	0.01 (0.01 - 0.03)	0.03, 0.02, 0.01, 0.01, 0.02
<i>ISO</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>ISO</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>KËT</i>	0.00 (0.00 - 0.01)		<i>KËT</i>	0.00 (0.00 - 0.01)	
<i>MACR</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>MACR</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>MGLY</i>	0.64 (0.02 - 1.58)	0.53, 0.69, 0.46, 0.86, 1.01	<i>MGLY</i>	0.63 (0.02 - 1.61)	0.94, 0.90, 0.47, 0.47, 0.43
<i>MO2</i>	0.05 (0.01 - 0.15)	0.10, 0.05, 0.02, 0.05, 0.11	<i>MO2</i>	0.04 (0.01 - 0.15)	0.12, 0.06, 0.02, 0.03, 0.08
<i>N₂O₅</i>	0.71 (0.02 - 1.76)	0.53, 0.74, 0.55, 0.96, 1.04	<i>N₂O₅</i>	0.70 (0.02 - 1.81)	0.95, 0.97, 0.57, 0.52, 0.43
<i>NO</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>NO</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>NO₂</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.00, 0.00, 0.00, 0.01	<i>NO₂</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.00, 0.00, 0.00, 0.01
<i>NO₂</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01	<i>NO₂</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01
<i>O₂</i>	0.05 (0.01 - 0.15)	0.05, 0.05, 0.04, 0.05, 0.05	<i>O₂</i>	0.05 (0.01 - 0.15)	0.05, 0.05, 0.05, 0.04, 0.06
<i>OLI</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>OLI</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>OLT</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>OLT</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>ONIT</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>ONIT</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>OP1</i>	0.07 (0.01 - 0.16)	0.11, 0.08, 0.04, 0.08, 0.12	<i>OP1</i>	0.06 (0.01 - 0.16)	0.13, 0.09, 0.04, 0.05, 0.10
<i>OP2</i>	0.07 (0.01 - 0.20)	0.13, 0.08, 0.03, 0.08, 0.15	<i>OP2</i>	0.07 (0.01 - 0.20)	0.17, 0.10, 0.03, 0.05, 0.11
<i>PAA</i>	0.13 (0.02 - 0.34)	0.21, 0.15, 0.07, 0.15, 0.25	<i>PAA</i>	0.12 (0.02 - 0.34)	0.27, 0.18, 0.07, 0.10, 0.17
<i>PAN</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01	<i>PAN</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01
<i>SO₂</i>	0.67 (0.02 - 1.50)	0.51, 0.70, 0.53, 0.88, 0.95	<i>SO₂</i>	0.66 (0.02 - 1.57)	0.87, 0.89, 0.55, 0.50, 0.41
<i>TOL</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>TOL</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	
<i>TPAN</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01	<i>TPAN</i>	0.01 (0.00 - 0.02)	0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01
<i>UDD</i>	0.70 (0.02 - 1.74)	0.53, 0.73, 0.54, 0.95, 1.03	<i>UDD</i>	0.70 (0.02 - 1.78)	0.94, 0.96, 0.57, 0.52, 0.42
<i>XYL</i>	0.00 (0.00 - 0.00)		<i>XYL</i>	0.00 (0.00 - 0.00)	

TAB. 1.7 - *Idem tableau 1.5 type de surface : "océans".*

Espèces	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat	Espèces	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat
ALD	0.00 (0.00 - 0.00)		ALD	0.00 (0.00 - 0.00)	
CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)		CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)	
CO	0.00 (0.00 - 0.00)		CO	0.00 (0.00 - 0.00)	
CSL	0.02 (0.00 - 0.07)	*****, 0.00, 0.01, 0.02,*****	CSL	0.01 (0.00 - 0.05)	*****, 0.02, 0.01, 0.00,*****
DCB	0.07 (0.00 - 0.33)	*****, 0.02, 0.06, 0.10,*****	DCB	0.03 (0.00 - 0.22)	*****, 0.08, 0.02, 0.02,*****
DIEN	0.00 (0.00 - 0.00)		DIEN	0.00 (0.00 - 0.00)	
ETE	0.00 (0.00 - 0.00)		ETE	0.00 (0.00 - 0.00)	
ETH	0.00 (0.00 - 0.00)		ETH	0.00 (0.00 - 0.00)	
GLY	0.22 (0.00 - 0.38)	*****, 0.25, 0.24, 0.21,*****	GLY	0.25 (0.05 - 0.36)	*****, 0.21, 0.24, 0.28,*****
H ₂ O ₂	1.27 (0.00 - 6.17)	*****, 1.49, 1.29, 1.19,*****	H ₂ O ₂	1.72 (0.14 - 7.07)	*****, 1.08, 1.49, 2.09,*****
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCHO	0.01 (0.00 - 0.03)	*****, 0.00, 0.01, 0.01,*****	HCHO	0.00 (0.00 - 0.02)	
HNÉT	0.06 (0.00 - 0.18)	*****, 0.03, 0.05, 0.07,*****	HNÉT	0.03 (0.00 - 0.13)	*****, 0.07, 0.03, 0.03,*****
HNO ₂	1.20 (0.00 - 5.91)	*****, 1.41, 1.22, 1.12,*****	HNO ₂	1.62 (0.14 - 6.90)	*****, 1.03, 1.41, 1.97,*****
HNO ₃	0.01 (0.00 - 0.04)	*****, 0.00, 0.01, 0.01,*****	HNO ₃	0.00 (0.00 - 0.03)	
HO ₂	0.50 (0.00 - 2.75)	*****, 0.29, 0.43, 0.61,*****	HO ₂	0.32 (0.04 - 1.37)	*****, 0.49, 0.27, 0.30,*****
HONO	0.02 (0.00 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****	HONO	0.02 (0.01 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****
ISO	0.00 (0.00 - 0.00)		ISO	0.00 (0.00 - 0.00)	
KÉT	0.00 (0.00 - 0.00)		KÉT	0.00 (0.00 - 0.00)	
MACH	0.00 (0.00 - 0.00)		MACH	0.00 (0.00 - 0.00)	
MGLY	0.07 (0.00 - 0.33)	*****, 0.02, 0.06, 0.10,*****	MGLY	0.03 (0.00 - 0.23)	*****, 0.08, 0.02, 0.02,*****
MO2	0.00 (0.00 - 0.00)		MO2	0.00 (0.00 - 0.00)	
N ₂ O ₅	1.53 (0.04 - 14.81)	*****, 1.56, 1.40, 1.57,*****	N ₂ O ₅	1.92 (0.14 - 19.30)	*****, 1.09, 1.56, 2.44,*****
NO	0.00 (0.00 - 0.00)		NO	0.00 (0.00 - 0.00)	
NO ₂	0.02 (0.00 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****	NO ₂	0.02 (0.01 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****
NO ₂	0.02 (0.00 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****	NO ₂	0.02 (0.01 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****
O ₂	0.18 (0.00 - 0.27)	*****, 0.20, 0.19, 0.17,*****	O ₂	0.20 (0.10 - 0.25)	*****, 0.18, 0.20, 0.21,*****
OLI	0.00 (0.00 - 0.00)		OLI	0.00 (0.00 - 0.00)	
OLÏ	0.00 (0.00 - 0.00)		OLÏ	0.00 (0.00 - 0.00)	
ONÏÏ	0.00 (0.00 - 0.00)		ONÏÏ	0.00 (0.00 - 0.00)	
OP1	0.06 (0.00 - 0.09)	*****, 0.07, 0.07, 0.06,*****	OP1	0.07 (0.03 - 0.08)	*****, 0.06, 0.07, 0.07,*****
OP2	0.02 (0.00 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****	OP2	0.02 (0.01 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****
PAA	0.02 (0.00 - 0.03)	*****, 0.02, 0.03, 0.02,*****	PAA	0.02 (0.01 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****
PAN	0.02 (0.00 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****	PAN	0.02 (0.01 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****
SO ₂	0.08 (0.00 - 0.11)	*****, 0.08, 0.08, 0.07,*****	SO ₂	0.08 (0.02 - 0.10)	*****, 0.08, 0.08, 0.09,*****
TOL	0.00 (0.00 - 0.00)		TOL	0.00 (0.00 - 0.00)	
TPAN	0.02 (0.00 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****	TPAN	0.02 (0.01 - 0.03)	*****, 0.02, 0.02, 0.02,*****
VDD	0.93 (0.00 - 3.51)	*****, 1.04, 0.92, 0.90,*****	VDD	1.16 (0.14 - 3.94)	*****, 0.77, 1.01, 1.42,*****
XYL	0.00 (0.00 - 0.00)		XYL	0.00 (0.00 - 0.00)	

TAB. 1.8 - *Idem* tableau 1.5 type de surface : "désert".

Espèces	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat	Espèces	Moyenne (min-max)	Moyenne par lat
ALD	0.00 (0.00 - 0.02)		ALD	0.00 (0.00 - 0.01)	
CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)		CH ₄	0.00 (0.00 - 0.00)	
CO	0.00 (0.00 - 0.00)		CO	0.00 (0.00 - 0.00)	
CSL	0.01 (0.00 - 0.87)	0.01,***** 0.02, 0.01	CSL	0.01 (0.00 - 0.66)	0.00, 0.05,***** 0.02, 0.01
DCB	0.02 (0.00 - 1.86)	0.01,***** 0.04, 0.01	DCB	0.01 (0.00 - 0.75)	0.01, 0.07,***** 0.09, 0.03
DIEN	0.00 (0.00 - 0.00)		DIEN	0.00 (0.00 - 0.00)	
ETE	0.00 (0.00 - 0.00)		ETE	0.00 (0.00 - 0.00)	
ETH	0.00 (0.00 - 0.00)		ETH	0.00 (0.00 - 0.00)	
GLY	0.02 (0.00 - 1.47)	0.01,***** 0.04, 0.01	GLY	0.01 (0.00 - 0.78)	0.01, 0.07,***** 0.10, 0.03
H ₂ O ₂	0.05 (0.00 - 4.14)	0.04,***** 0.12, 0.02	H ₂ O ₂	0.16 (0.00 - 4.18)	0.01, 0.19,***** 0.82, 0.45
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCS	0.00 (0.00 - 0.00)		HCS	0.00 (0.00 - 0.00)	
HCHO	0.01 (0.00 - 0.65)	0.01,***** 0.01, 0.01	HCHO	0.01 (0.00 - 0.59)	0.00, 0.05,***** 0.01, 0.01
HKET	0.01 (0.00 - 1.14)	0.01,***** 0.03, 0.01	HKET	0.01 (0.00 - 0.74)	0.01, 0.06,***** 0.05, 0.02
HNO ₂	0.05 (0.00 - 3.89)	0.04,***** 0.11, 0.02	HNO ₂	0.16 (0.00 - 3.86)	0.01, 0.19,***** 0.77, 0.43
HNO ₄	0.01 (0.00 - 0.68)	0.01,***** 0.01, 0.01	HNO ₄	0.01 (0.00 - 0.60)	0.00, 0.05,***** 0.01, 0.01
HO ₂	0.05 (0.00 - 5.23)	0.04,***** 0.15, 0.02	HO ₂	0.03 (0.00 - 2.50)	0.01, 0.09,***** 0.42, 0.09
HONO	0.00 (0.00 - 0.05)		HONO	0.01 (0.00 - 0.08)	0.00, 0.01,***** 0.02, 0.02
ISO	0.00 (0.00 - 0.00)		ISO	0.00 (0.00 - 0.00)	
KET	0.00 (0.00 - 0.01)		KET	0.00 (0.00 - 0.01)	
MACR	0.00 (0.00 - 0.01)		MACR	0.00 (0.00 - 0.01)	
MGLY	0.02 (0.00 - 1.91)	0.01,***** 0.04, 0.01	MGLY	0.01 (0.00 - 0.76)	0.01, 0.07,***** 0.09, 0.03
MO2	0.00 (0.00 - 0.11)		MO2	0.00 (0.00 - 0.11)	
N ₂ O ₅	0.43 (0.00 - 25.19)	0.22,***** 1.32, 0.15	N ₂ O ₅	0.08 (0.00 - 5.60)	0.03, 0.10,***** 0.80, 0.16
NO	0.00 (0.00 - 0.00)		NO	0.00 (0.00 - 0.00)	
NO ₂	0.00 (0.00 - 0.05)		NO ₂	0.01 (0.00 - 0.08)	0.00, 0.01,***** 0.02, 0.02
NO ₃	0.00 (0.00 - 0.04)		NO ₃	0.01 (0.00 - 0.08)	0.00, 0.01,***** 0.02, 0.02
O ₃	0.01 (0.00 - 0.26)	0.02,***** 0.01, 0.00	O ₃	0.05 (0.00 - 0.41)	0.00, 0.06,***** 0.13, 0.14
OLI	0.00 (0.00 - 0.00)		OLI	0.00 (0.00 - 0.00)	
OLT	0.00 (0.00 - 0.00)		OLT	0.00 (0.00 - 0.00)	
ONIT	0.00 (0.00 - 0.01)		ONIT	0.00 (0.00 - 0.01)	
OP1	0.01 (0.00 - 0.12)	0.01,***** 0.01, 0.00	OP1	0.02 (0.00 - 0.18)	0.00, 0.03,***** 0.05, 0.05
OP2	0.00 (0.00 - 0.14)		OP2	0.01 (0.00 - 0.15)	0.00, 0.02,***** 0.02, 0.02
PA4	0.00 (0.00 - 0.24)		PA4	0.01 (0.00 - 0.24)	0.00, 0.02,***** 0.02, 0.02
PAN	0.00 (0.00 - 0.04)		PAN	0.01 (0.00 - 0.07)	0.00, 0.01,***** 0.02, 0.02
SO ₂	0.01 (0.00 - 0.92)	0.01,***** 0.02, 0.01	SO ₂	0.01 (0.00 - 0.71)	0.01, 0.06,***** 0.04, 0.02
TOL	0.00 (0.00 - 0.01)		TOL	0.00 (0.00 - 0.01)	
TPAN	0.00 (0.00 - 0.04)		TPAN	0.01 (0.00 - 0.07)	0.00, 0.01,***** 0.02, 0.02
UDD	0.05 (0.00 - 4.75)	0.03,***** 0.14, 0.02	UDD	0.03 (0.00 - 2.48)	0.01, 0.08,***** 0.42, 0.08
XYL	0.00 (0.00 - 0.01)		XYL	0.00 (0.00 - 0.01)	

TAB. 1.9 - *Idem* tableau 1.5 type de surface : "glace".

1.10 Perspectives

Nous décrivons dans ce paragraphe un certain nombre d'améliorations ou d'évolutions qui pourraient être apportées à la paramétrisation du dépôt sec de MOCAGE telle que présentée dans les paragraphes précédents. Les propositions ci-dessous résultent du fruit de nos simulations personnelles, rapportées jusqu'ici ou détaillées dans les chapitres 2 et 3, et de notre étude bibliographique ; elles concernent :

- l'hétérogénéité sous-maille,
- l'absorption par les sols continentaux et les océans,
- les modèles d'échanges en surface multi-couches,
- et la paramétrisation physiologique de la résistance stomatale.

Hétérogénéité sous-maille

Il est clair qu'aucun des paramètres ni aucune des variables de la paramétrisation ne sont homogènes dans une maille du modèle, et ceci aussi bien pour les paramètres liés à la végétation que pour les champs de forçage météorologiques.

Par exemple, les champs de précipitation convective ont rarement une intensité constante pendant plus de 10 minutes, la taille caractéristique des cellules convectives varie entre 1 et 10 km, et leur durée de vie entre une demi-heure et une heure.

L'hétérogénéité dans la maille est aussi celle de la couverture du sol qui va induire des hétérogénéités dans les flux des surface qui font le couplage entre l'atmosphère et la surface terrestre. Le flux d'évaporation, par exemple, sera très différent si le sol est couvert d'eau, de neige, de végétation mouillée ou sèche, et selon aussi le type de végétation. Différentes méthodes ont été développées pour prendre en compte cette hétérogénéité. L'approche "mosaïque" ou "tile" qui a été adoptée par plusieurs modèles NWP, dont le modèle du CEPMMT (Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme) et Méso-NH (Météo-France et Laboratoire d'Aérodynamique) paraît prometteuse : les flux sont calculées pour chaque fraction identifiée du point de grille. Ceci permet d'accroître le réalisme physique des flux simulés, et l'interprétation de leur rôle dans le modèle complet est plus facile.

Le modèle du CEPMMT distingue jusqu'à six fractions continentales : sol nu, végétation haute et végétation basse sans neige, neige sur sol nu/végétation basse, haute végétation avec neige au sol ; et deux fractions océaniques : mer et mer gelée. Cette approche a apporté des améliorations significatives dans la simulation des flux turbulents en zones boréales ou recouvertes de forêts (*Van den Hurk et al.*, 2000) ; par contre les résultats ont été peu modifiés dans les régions recouvertes d'herbes ou de cultures. Il convient

de noter que les performances du modèle deviennent encore plus dépendantes du choix des paramètres liés à la végétation. Ces paramètres ont été, au mieux, observés dans des campagnes spécifiques, mais leur utilisation dans un modèle global pose la question de leur validation dans différentes conditions environnementales, et de l'évaluation de leur impact à une échelle régionale ou continentale. Enfin, *Van den Hurk et al.* (2000) indiquent que ce concept "mosaïque" peut découper la maille de manière plus que souhaitable car des interactions, impossibles dans le modèle, peuvent intervenir dans la réalité entre deux fractions de la maille.

Absorption par les sols continentaux et les océans

Mieux paramétrer l'absorption des gaz par le sol, nu ou sous la végétation, est apparu de plus en plus important dans la dernière décennie. *Erisman and Van Pul* (1994b) rapportent que, dans un champ de maïs, entre 20 et 50% du flux de dépôt total d' O_3 est dû à l'absorption par les sols, tandis que pour SO_2 cette fourchette est de 20 à 30% pour le sol sous une forêt de feuillus. L'absorption par le sol est primordiale quand celle par les stomates est réduite, et donc en particulier la nuit, durant l'hiver, ou dans le cas d'une végétation éparse. Dans notre paramétrisation actuelle, la résistance du sol est indépendante du type de sol, et de ses caractéristiques physiques (contenu en eau par exemple). *Van den Hurk et al.* (2000) proposent pour le modèle NWP du CEPMMT une paramétrisation de la résistance du sol à l'évaporation qui reprend la formulation de la résistance stomatale, remplacée ici par une résistance au sol minimum à laquelle est appliquée le seul facteur F_2 . F_2 est calculé à partir du contenu en eau d'une première couche du sol d'épaisseur 7 cm. La résistance du sol pour un gaz quelconque pourrait être obtenue en appliquant le facteur que nous utilisons entre la résistance stomatale à la vapeur d'eau et la résistance stomatale (voir équation 1.18) selon *Wu et al.* (2003a). Un dernier exemple d'impact de la prise en compte de l'humidité du sol dans la paramétrisation de la résistance du sol est décrit dans *Sanderson et al.* (2003). *Sanderson et al.* (2003) soulignent l'amélioration apportée dans le cas du dépôt sec de l'hydrogène (H_2), et préconise d'inclure de telles paramétrisations pour le dépôt sec du CO et du CH_4 , dont l'absorption par les sols est contrôlée aussi par les microbes et bactéries.

Modèles d'échanges en surface multi-couches

Ganzeveld et al. (2002a,b) présentent un modèle global d'échanges atmosphère-biosphère à deux couches, une couche proche du sol d'épaisseur 0.5 m, et une couche qui inclut les étages supérieurs de la végétation, entre 0.5 et 15 m. Ce modèle a été développé pour quantifier le rôle de la végétation dans les flux de NO_x à l'échelle globale, et représenter les phénomènes d'émissions, de dépôt, de turbulence et de réactions chimiques à l'inté-

rieur de la végétation. *Ganzeveld et al.* (2002a) concluent à la sensibilité du modèle à la représentation des échanges nocturnes turbulents, et à la nécessité de tester une paramétrisation de la turbulence plus complexe que la théorie en K. Dans les régions où les émissions anthropogéniques de NO sont importantes, ce qui est le cas par exemple dans les latitudes tempérées, ce modèle génère des flux de dépôt de NO_x au-dessus de la végétation très comparables à ceux calculés à l'aide de la méthode "Big-leaf" (*Wesely*, 1989); cette conclusion n'est toutefois pas valable pour les sites où les émissions biogéniques sont comparables ou supérieures aux émissions anthropiques, par exemple dans les régions tropicales. *Ganzeveld et al.* (2002a) concluent aussi à la nécessité d'améliorer la paramétrisation de la résistance stomatale, en utilisant un modèle d'échange $H_2O - CO_2$ physiologique, en particulier pour les forêts tropicales.

Paramétrisation physiologique de la résistance stomatale

Un exemple de paramétrisation plus complexe que la nôtre est décrite dans *Wu et al.* (2003a,b) qui présente les améliorations apportées au modèle multi-couches (20 couches dans la végétation) de *Meyers et al.* (1998) à l'échelle des USA. La complexification se rapporte :

(i) à la distribution verticale du LAI fonction du type de végétation,

(ii) au schéma d'atténuation du rayonnement solaire incident dans le couvert végétal qui décrit que les feuilles du haut du couvert végétal interceptent une part importante du rayonnement incident, réduisant ainsi l'activité photo-synthétique des couches inférieures de la végétation,

(iii) à un développement dans la paramétrisation de la résistance du sol, fonction en particulier de l'humidité du sol et de l'air et de la turbulence, et

(iv) à la paramétrisation physiologique des résistance stomatales et cuticulaires. La résistance stomatale est calculée en distinguant les feuilles éclairées des feuilles non éclairées, et en prenant en compte les phénomènes de photosynthèse et de respiration, de manière très analogue à *Calvet et al.* (1998). *Calvet et al.* (1998) permettent de répondre au fait que les diverses variables environnementales agissent sur la résistance stomatale non pas indépendamment, mais au contraire avec de fortes interactions; une telle paramétrisation décrit de manière plus réaliste la résistance stomatale, qui est déduite de l'assimilation nette de CO_2 , et diagnostique le LAI en simulant la croissance et mortalité de la plante en fonction des conditions météorologiques et de la concentration en CO_2 , selon le type de plante (C_3 ou C_4).

Les comparaisons entre les simulations de *Wu et al.* (2003a) et celles d'un modèle basé sur *Wesely* (1989) et des observations effectuées sur deux sites de mesures ont montré que

Wu et al. (2003a) étaient plus en phase avec les observations, avec des maxima observés pour O_3 en milieu de matinée, et que les variabilités diurnes et saisonnières simulées étaient plus importantes et plus proches des observations. Ces comparaisons ont aussi souligné l'intérêt de la paramétrisation de la résistance des cuticules pour l'absorption de SO_2 par des surfaces mouillées.

Les évolutions citées ci-dessus intéressent des applications à différentes échelles d'espace et de temps. Pour plusieurs raisons, dont la forte incertitude encore attachée au dépôt sec sur les sols et les océans et le fait qu'un modèle multi-couches paraît avoir un effet surtout dans les régions tropicales, il nous semble que la prise en compte de l'hétérogénéité sous-maille et de la paramétrisation physiologique de la résistance stomatale sont les développements à mettre en place en priorité.

Chapitre 2

Evaluation des vitesses de dépôt sec sur une zone méditerranéenne

Les résultats de campagnes de mesures de flux, dont le flux de dépôt sec, sont utilisés régulièrement pour tester les schémas de paramétrisation des échanges en surface (Viterbo, 2002; Ganzeveld *et al.*, 2002a). Dans la majorité des cas, ces validations se font en comparant modèles et observations sur des écosystèmes spécifiques, durant des périodes plus ou moins longues; nous présentons de telles comparaisons dans ce chapitre et le suivant. Nous avons complété notre validation du schéma de dépôt sec de MOCAGE d'une part grâce à l'étude de Holland *et al.* (2004), qui estiment une distribution régionale du flux de dépôt sec d'espèces azotées, sur le continent Nord-Américain et l'Europe, à partir de mesures ponctuelles durant plusieurs années, et d'autre part en comparant nos simulations des flux de dépôt sec d'ozone et d'espèces azotées aux échelles planétaires et continentales avec celles d'autres modèles de Chimie Transport (voir chapitre 3).

2.1 Résumé en français

Des mesures de vitesses du dépôt sec de l' O_3 par corrélation turbulente ont été effectuées durant la campagne ESCOMPTE (Etude sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions), qui se déroula sur une région d'environ 140 km sur 140 km dans le Sud-Est de la France autour de Marseille et de l'Etang de Berre (Cros *et al.*, 2004). La variabilité du dépôt, liée à celle des écosystèmes locaux, a été observée pendant plusieurs semaines en mai, juin, et juillet 2001 sur quatre sites de mesures. Les périodes d'observations ont varié de deux à six semaines, couvrant les situations météorologiques estivales typiques de cette région : journées chaudes sans pluie et à faible humidité, périodes de vent calme et de vent violent (Mistral). Ces sites

d'observations incluaient un champ de maïs en pleine croissance, avec un LAI variant de 0.8 à 2.8 durant la période d'observations (17 jours); une forêt méditerranéenne (*Quercus Pubescens*) d'une hauteur moyenne de 12 m; une zone de maquis (*Quercus Coccifera*) d'une hauteur moyenne de 0.5 m; et un sol quasiment nu, à une vingtaine de kilomètres du complexe industriel de Fos-Berre. Sur ce dernier site, un système prototype "Relaxed Eddy Accumulation" a en outre mesuré les flux d'oxydes d'azote.

Il nous est apparu intéressant et important de valider notre paramétrisation du dépôt sec en utilisant les observations ESCOMPTE, d'une part car de telles comparaisons n'existaient pas dans la bibliographie, et d'autre part car cette région est une zone de forte production photochimique, avec des conditions propices à des vitesses de dépôt contrastées, et donc de très fortes incertitudes quantitatives sur le flux de dépôt de l' O_3 et de ses précurseurs. Nous présentons dans l'article une évaluation des vitesses de dépôt sec horaires simulées à l'échelle la plus fine (environ dix kilomètres) de MOCAGE, qui correspond à celle du modèle ALADIN. Les sorties "brutes" de notre paramétrisation ont été calculées en utilisant les champs d'ALADIN, aussi bien météorologiques que physiographiques de surface, résistance stomatale minimum, LAI et longueur de rugosité par exemple. La validation effectuée représente donc les performances réelles du module de surface de MOCAGE, sans aucun ajustement particulier aux conditions de la campagne de mesures.

Si les variations saisonnières de la vitesse de dépôt simulée sont en accord avec celles rapportées dans la bibliographie, avec des maxima mensuels en mai et juin, et un deuxième maximum relatif en octobre probablement lié à une augmentation du contenu en eau du sol, les comparaisons entre les sorties brutes du modèle et les observations, pour les différents sites de mesures et leurs périodes d'observations spécifiques, conduisent à un commentaire plus nuancé.

La météorologie simulée à l'échelle de dix kilomètres reproduit de manière satisfaisante les situations observées, même si nous avons pu relever des biais systématiques comme dans la vitesse de frottement la nuit. Il apparaît donc que le jeu de données physiographiques de la surface, moyenné à la résolution de la grille du modèle, est une des principales causes des écarts entre observations et sorties de modèle. Nous avons conduit des études de sensibilité, dans chaque cas, afin de déterminer l'impact de l'ajustement de ces données physiographiques aux observations, quand celles-ci étaient disponibles. Ces ajustements ont permis d'obtenir une représentation satisfaisante des vitesses de dépôt. Ceci plaide pour l'utilisation d'une représentation sous-maille des caractéristiques de la surface afin de simuler le dépôt sec sur une région aussi contrastée. Les jeux de données nécessaires sont dorénavant disponibles; nous présentons, dans le chapitre 4, ECOCLIMAP qui décrit la végétation et les paramètres associés nécessaires à l'initialisation des schémas de transfert sol-végétation-atmosphère à un kilomètre de résolution sur l'ensemble du globe (*Masson*

et al., 2003).

Toutefois, dans trois des quatre sites étudiés, les observations moyennes horaires de vitesses de dépôt augmentent dès trois heures locales solaires et atteignent leur maximum diurne très tôt dans la matinée, aux environs de six heures. Une ouverture des stomates inhabituellement matinale, et une humidité des feuilles sont deux raisons avancées pour expliquer ces observations. Nous n'avons pas pu reproduire cette caractéristique du cycle diurne avec notre paramétrisation.

Des simulations effectuées sur le site de maïs en utilisant en entrée tous les champs observés disponibles, dont la météorologie, le LAI et la longueur de rugosité, ont fait ressortir d'une part que la paramétrisation du dépôt sec sur les cultures devrait prendre en compte l'humidité de l'air, et d'autre part que le dépôt non-stomatal est insuffisant.

Nous avons souligné la nécessité de quantifier au mieux le contenu en eau du sol disponible pour le mécanisme de transpiration et donc de dépôt sec. Ce paramètre météorologique est apparu comme crucial pour nos simulations dans ces régions durant la période estivale.

Enfin, l'analyse des vitesses de dépôt sec des oxydes d'azote a montré la difficulté d'interpréter les mesures. Les vitesses de dépôt observées la journée sont comparables à celles rapportées pour HNO_3 durant d'autres campagnes (avec une moyenne proche de 2 cm s^{-1}); la nuit, les vitesses moyennes sont beaucoup plus basses ($\sim 0.5 \text{ cm s}^{-1}$). Une approche synergique qui combine mesures et sorties de modèle a permis de qualifier le fait que les vitesses mesurées étaient d'autant plus élevées que les oxydes d'azote étaient sous une forme plus oxydée.

2.2 Article



Measured and modeled dry deposition velocities over the ESCOMPTE area

M. Michou^{a,*}, P. Laville^b, D. Serça^c, A. Fotiadis^d, P. Bouchaud^e,
V.-H. Peuch^a

^aMétéo-France, Centre National de Recherches Météorologiques, Toulouse, France

^bINRA, Environnement et Grandes Cultures, Université Gregoie, France

^cLaboratoire d'Abrévia, Toulouse, France

^dUniversity of Ioannina, Laboratory of Meteorology, Ioannina, Greece

Received 1 July 2003; received in revised form 1 February 2004; accepted 1 April 2004

Abstract

Measurements of the dry deposition velocity of aerosols have been made by the eddy correlation method during ESCOMPTE (étude sur Site pour l'Ordonnance des Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'émissions). The strong local variability of natural ecosystems was sampled over several weeks in May, June and July 2003 for four sites with varying surface characteristics. The sites included a maize field, a Mediterranean forest, a Mediterranean shrub-land, and an arctic bare soil. Measurements of nitrogen oxide deposition fluxes by the relaxed eddy correlation method have also been carried out in the same bare soil site. An evaluation of the deposition velocities computed by the surface module of the multi-scale Chemistry and Transport Model MOCAGE is presented. This module relies on a resistance approach, with a detailed treatment of the stomatal contribution to the surface resistance. Simulations at the finest model horizontal resolution (around 10 km) are compared to observations. If the seasonal variations are in agreement with the literature, comparisons between raw model outputs and observations, at the different measurement sites and for the specific observing periods, are contrasted. As the simulated meteorology at the scale of 10 km nicely captures the observed situations, the default set of surface characteristics (averaged at the resolution of a grid cell) appears to be one of the main reasons for the

* Corresponding author. E-mail: michou@meteo.fr.

E-mail addresses: michou@meteo.fr (M. Michou), laville@grc.inra.fr (P. Laville), serca@atmos.obs-mip.fr (D. Serça), a.fotiadis@cc.uoi.gr (A. Fotiadis), bouchaud@obs-mip.fr (P. Bouchaud), vance@lami.peuch@meteo.fr (V.-H. Peuch).

discrepancies found with observations. For each case, sensitivity studies have been performed in order to see the impact of adjusting the surface characteristics to the observed ones, when available. Generally, a correct agreement with the observations of deposition velocities is obtained. This advocates for a sub-grid scale representation of surface characteristics for the simulation of dry deposition velocities over even a complex area. Two other aspects appear in the discussion. Firstly, the strong influence of the soil water content to the plant response, specifically in conditions of stress, is recalled. Second, we point out the difficulty in interpreting measurements of nitrogen oxide deposition velocities: a synergistic approach combining measurements and modeling is practical.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Dry deposition; Surface resistance; Scavenging coefficient; Chemistry and Transport Model

1. Introduction

Dry deposition onto soils and plants is a major sink for a number of primary pollutants and of their photochemical products, such as ozone (O_3) or nitric acid (HNO_3). Several studies have outlined its strong temporal and spatial variability, and thus the need to parameterize it depends dynamically on surface cover and meteorological parameters, both for the time and space scales of chemistry-climate interaction (Ganzeveld and Lelieveld, 1995; Ganzeveld et al., 1998), and for the simulation of continental to regional air pollution episodes (Weaver and Davis, 2000). Currently, the relative uncertainty on the numerical simulation of deposition velocities depending on location and time, for a range of compounds involved in the chemistry of tropospheric O_3 and of its precursors, is probably bigger than the one concerning the surface concentrations simulated with state-of-the-art Chemistry and Transport Models (CTM). Hence, accurate representation of deposition velocities is crucial to improvements in the simulation of the surface sink flux of species, which is an important part of their atmospheric cycle. In addition, a better evaluation of this flux could lead to a better estimation of uncertainties to the emissions inventories, since errors on emissions and on deposition fluxes may average out in models.

MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle) is the multiscale three-dimensional CTM of Météo-France, covering scales from the regional to the planetary one, and extending from the surface up to the middle stratosphere (Perch et al., 1999). The model comprises up to four levels of two-way nested domains, the parent global grid providing fully consistent boundary conditions to the inner grids. This original model setting allows us to cover a wide range of scientific applications, from the study of climate-chemistry interactions and global-scale redistributions of species (Cathala et al., 2003), to "chemical weather" forecasting, down to the regional scale (Dufour et al., 2004). During the ESCOMPIL campaign, field experiment to constrain models of atmosphere pollution and emission transport that took place in the South-East of France (Marseille, Boree area) in June–July 2001, MOCAGE was used to help define the measurement strategy, and provided real-time forecasts to decide on the launching of Intensive Observing Periods (IOP) and to direct mobile observing teams (aircrafts, vehicles, etc.) towards zones of potential interest (Cox et al., 2004). A companion paper focuses on

overall model performance against the ESCOMPTE observational database, and results of several sensitivity studies (Dufour et al., 2004). The surface module of MOCAGE includes dry deposition of gaseous species and aerosols. To compute realistic time-dependent fluxes at the surface, a 2D Interface (Michou and Penel, 2002) between MOCAGE and ARPEGE (Courtillot et al., 1991), the French operational numerical weather prediction model, was developed. Dry deposition of O_3 , sulfur dioxide, nitrogen containing compounds, as well as of long-lived and short-lived organic compounds, was parameterized on the basis of Wesely (1989), using the “big-leaf” resistance approach. MOCAGE calculates dry deposition velocities from three in series resistances (atmospheric, boundary, and surface), over the different MOCAGE domains with varying resolutions, generally from 2° over the globe down to 0.05° over zoom domains. A number of modifications were incorporated into the original surface resistance scheme, the main one being the formulation of the stomatal resistance that follows the Jarvis-type meteorological approach of Neffjan and Mahabuf (1996). This approach attempts to modify a minimum stomatal resistance defined a priori through external factors, such as moisture and radiation availability (see Section 2). Recently, this surface deposition module has been extended to consider particulate dry deposition (Nho-Kim et al., 2004).

We present in this study comparisons between MOCAGE simulations and observations of dry deposition velocity made over a range of Mediterranean ecosystems during ESCOMPTE, in May, June and July 2001. Contaminated episodes in terms of atmospheric chemistry were documented during the field campaign, covering the range of typical situations encountered in the region. Periods with very important photochemical production and accumulation of O_3 alternated with situations of strong turbulence (generally driven by “Mistral” established Northerly winds) leading to large dry deposition sinks and cleansing of the lower atmospheric layers. Therefore, it is of particular importance that the uptake of O_3 at the surface be accurately simulated within this region. Furthermore, the Mediterranean region appears as a crucial region for photochemistry at European and even global scales (Lelieveld et al., 2002), with both high photochemical production and high deposition. Even though such parameterizations of dry deposition as the one we use within MOCAGE are “universal”, in the sense that they aim to replicate actual physical and biological processes, they have often been developed and evaluated against measurements of velocities and of long-term and large scale estimates of pollutant uptake over Northern America ecosystems. It is worthwhile to estimate how well the parameterization performs in the ESCOMPTE Mediterranean zone.

On top of the regional specificities, an original aspect of this study is that the model surface (e.g., Leaf Area Index, LAI) or meteorological parameters have not been specifically tuned for these different comparisons, as is common for instance in box modeling. Surface parameters, as well as meteorological forcings, are taken directly from the ARPEGE model. Hence, comparisons really account for the actual model performances for regional modeling. It should be noted that discrepancies between modeled and observed deposition velocities are often large, typically as large as 30% (Wesely and Hicks, 2000). Such differences can be due to a number of factors, which include inherent model and observational uncertainties, differences between observed and modeled meteorologies, and uncertainty in surface hydro-meteorological conditions, as for instance in soil moisture which is not yet observed on a routine operational basis. At short time-

scales, other factors contribute to the variability (e.g., interactions between the plant and the atmosphere, physiological processes in the plant) which the big-leaf approach cannot account for. Hence, the high frequency variability will not be discussed further and we will focus on diurnal and synoptic evolutions.

After presenting some details on the deposition velocity parameterization used (Section 2), we mention briefly how the overall model performances in the Mediterranean region compare with data in the literature (Section 3). We present the ESCOMPTE dry deposition observation sites in Section 4. Then, in Section 5 we discuss measurements and compare them with the corresponding model outputs; sensitivity tests further complete the analysis.

2. Dry deposition parameterization

The dry deposition flux of a pollutant x in the atmospheric surface layer is often expressed as the product of its concentration C_x and its deposition velocity V_{dx} , with V_{dx} being defined in terms of resistances (Wealy, 1989):

$$F_{dx} = V_{dx} \times C_x \text{ and } V_{dx} = \frac{1}{(R_a + R_{bx} + R_{sx})} \quad (1)$$

where R_a is the aerodynamic resistance between the flux calculation level and the surface, identical for all substances, R_{bx} is the quasi-laminar resistance, and R_{sx} the bulk surface resistance. An account of the parameterizations used in MOCAGE for the different terms R_a , R_{bx} , and R_{sx} appears in Michon and Petch (2002). We present below an element of the parameterization which is not detailed in this previous paper, but is useful in the discussion of Section 5.

The stomatal resistance R_{stom} is a key term of the bulk surface resistance R_{sx} . It is proportional to the stomatal resistance to water vapor, R_{stom} was formulated in MOCAGE according to the ISBA (Interaction between Soil Biosphere and Atmosphere) surface scheme (Noilhan and Morcrette, 1996), used both for operational numerical weather prediction and climate modeling. ISBA follows the Jarvis-type meteorological approach:

$$R_{stom} = R_{stom} \times \frac{D_{H_2O}}{D_x} \text{ and } R_{stom} = \frac{R_{stom}}{LAI} \times \frac{1}{F_1 F_2 F_3} \quad (2)$$

where D_x is the molecular diffusivity of the gas x , R_{stom} the minimum stomatal resistance, F_1 accounts for the photosynthetically active radiation (PAR) term, F_2 represents the stress related to the soil moisture, F_3 is the stomatal closure when the environment becomes drier (fraction of the vapor pressure deficit in the atmosphere), and F_4 is the effect of temperature. We recall below the F_3 formulation:

$$F_3 = \begin{cases} 1 & w_2 > w_{fc} \\ \frac{w_2 - w_{wp}}{w_{fc} - w_{wp}} & w_{wp} < w_2 < w_{fc} \\ 10^{-5} & w_2 \leq w_{wp} \end{cases} \quad \begin{array}{l} w_{fc}: \text{deep soil volumetric water content} \\ w_{wp}: \text{wilting point volumetric water content} \\ w_2: \text{field capacity volumetric water content} \end{array}$$

The stomatal resistance is minimum when R_{stom} is also minimum, which requires that, for a given R_{stom} and LAI, the meteorological constraints are close to 1. This is the case

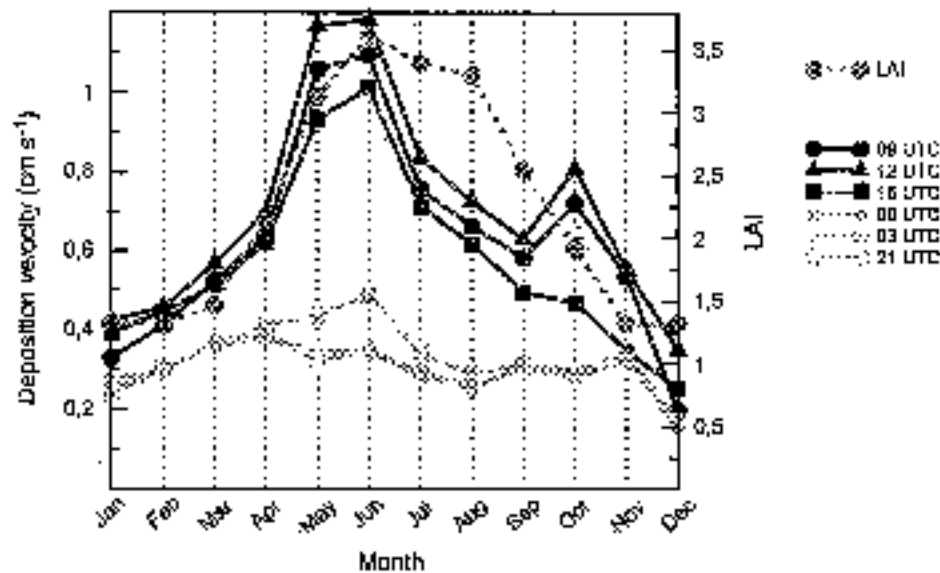
when the PAR is high, the soil moisture content is above its field capacity, and the air is close to saturation with a temperature of about 298 K.

All low-level meteorological and surface forcing fields are taken from the ARPEGE or ALADIN (limited area version of the previous, providing an approximate resolution of 10 km over France and neighboring countries) operational analyses and short-term forecasts, available on a three-hourly basis at Météo-France. A cubic spline temporal interpolation is used to yield hourly forcings; hourly dry deposition velocities are computed within the surface module of MOCAGE for approximately 100 gaseous compounds, over the different model domains. Among other forcings provided by the meteorological models, soil moisture is calculated within ARPEGE and ALADIN from prognostic equations that distinguish surface and deep soil water contents (Gieré and Bazile, 2009). The land use description within MOCAGE is the same as in ARPEGE and ALADIN. In particular, over the ESCOMPTE domain, a Météo-France dataset (2-km mesh size interpolated to a $5'$ resolution) provides a reliable forest mask, and an accurate description of the annual vegetation cycle (Champeaux *et al.*, 1999). Look-up tables provide values for root depth, vegetation albedo, vegetation roughness length, minimum stomatal resistance, and monthly LAI values and vegetation fraction (percentage of soil covered by vegetation in a grid cell). The model R_{min} does not vary during the year even though field experiments revealed that it is indeed dependent on the phenological phase of the vegetation (Niyogi and Raman, 1997). For crops, ARPEGE/ALADIN typical values of R_{min} are 40 s m^{-1} (80 s m^{-1} for Mediterranean crop and vineyard), of z_0 0.15 m, and of root depth 2 m, while for temperate forests these typical values are respectively 150 s m^{-1} , 2 m, and 3 m.

3. Seasonal variations in the Mediterranean region

Even though we mainly focus on specific site and case comparisons, it is useful to consider briefly the typical model performances in the Mediterranean region over longer periods of time. We present in this paragraph a comparison of modeled and observed deposition velocities over an annual cycle at a Mediterranean site.

We selected one MOCAGE cell (5.3°E , 44.1°N from the 0.25° model domain) within the ESCOMPTE domain, to compare with the observations of O_3 deposition velocity of Pio *et al.* (2000). These observations were carried out during approximately 1 year over a grass field in Portugal under southern European climate conditions, by eddy correlation measurements. Fig. 1 shows the model output: there is a clear seasonal cycle for the day-time hours (9, 12 and 15 UTC), while there is no such cycle for the night-time hours (00, 03, and 21 UTC), in agreement with the observations reported in Pio *et al.* (2000). Minimum mean model deposition velocities of 0.3 cm s^{-1} agree with the observations, while maximum ones are significantly higher, 1.28 cm s^{-1} vs. 0.55 cm s^{-1} . We present in Section 5 various possible causes (other than measurement site specific features that could play a role in the error) for such a discrepancy. As in Pio *et al.* (2000), maximum values are observed in May and June, and correspond to the vegetation cycle with maximum stomatal activity before the senescence of the plant, during the hot summer. A smaller peak appears in autumn. Similar two peak-patterns are reported in Wu *et al.* (2001b) for a deciduous forest site in Pennsylvania, and a soybean field site in Tennessee. It is believed that the



fall-off between the two peaks is due to drought, while the second peak is due to rainfall occurring late in the season that fills in the soil water reservoirs. We can note that introducing seasonal variations in the R_{rain} , as suggested in Pio et al. (2006), would certainly lead to better agreement between observations and model outputs. In conclusion, the model appears to capture nicely the diurnal and seasonal features in the deposition; the most challenging part of the comparison is for the summer months, for which deposition is highest and the model is overestimating the maximum values. These conditions prevailed during ESCOMPTE and we will investigate them in Section 5.

4. Site description

Data collected at the sites instrumented during ESCOMPTE for trace gas flux measurements were used in this study. These four sites were chosen for their representativity of the main land use types of the ESCOMPTE domain, and comprised a maize field, a Mediterranean forest, a shrub-land area, and an almost bare soil. A summary of the site descriptions can be found in Table 1. A short description of both instrumental and environmental conditions follows.

Table 1
Site summary.

Site	Coordinates	Vegetation cover	Observation period
Mozurgues	43°39' N, 5°32' E, 165 m	Maize	12 to 28 June 2001
Montmeyan	43°39' N, 6°05' E, 525 m	Mediterranean forest	19 to 26 June 2001
La Buzet	43°33' N, 5°13' E, 165 m	Mediterranean shrub	29 June to 12 July 2001
La Crau	43°14' N, 4°49' E, 10 m	Almost bare soil	20 April to 21 May 2001 (09) 15 May to 7 June 2001 (20)

4.1. Meyragues: maize site

The maize field was located 30 km North of Marseilles (43°39' N, 5°32' E, altitude: 195 m) over an area of 13 ha. The fetch exceeded 200 m in all directions apart from the South, where the field boundary was only 100 m from the instruments. The surrounding areas were occupied in a flat terrain, the Duranco valley. During the period of observations, the crop was growing fast, with an estimated LAI varying from 0.8 to 2.8, and a roughness length from 0.05 to 0.12 m.

Two major instrument systems, fast and slow response instruments, were installed and managed at this site by the "Environnement et Grandes Cultures" team of INRA (Institut National de la Recherche Agronomique), yielding to the evaluation of O_3 fluxes with both eddy correlation and gradient methods. Additional fluxes, such as H_2O fluxes, were also measured. A standard meteorological station, installed on the site for the experiment, provided measurements of solar radiation, air temperature, humidity, pressure, precipitation, and wind direction. In addition, vegetation height and LAL, heat flux to the ground, soil humidity and temperature, as well as parameters to characterize the soil texture and composition were measured.

We present in this study results from the eddy correlation measurements only. Fluxes were estimated from the covariance between the vertical wind speed measured with a 3D sonic anemometer (model 1012R2, Gill Instruments, UK), and the concentration measured either with a fast-response O_3 chemiluminescent analyser (OS-G-2, Gustin, 1997), or a fast response CO_2/H_2O infrared absorption spectrometer (LI 6262, LI-COR, USA). All turbulent data were sampled at 21 Hz. Flux integration was performed over 15 min. All data were measured at 2.8 m above ground. The calibration of the O_3 OS-G-2 analyser was continuously checked against the slow-response O_3 monitor (model 41M, UV photometric, Environnement SA, Poissy, France; sensitivity: 1 ppbv).

Measurements were carried out from 2 to 28 June 2001, covering IOP 1 and 2a/2b, during a rain-free period with mostly clear skies, elevated temperatures and low humidity during the day. A period of established North-westerly wind (so-called Mistral) started in the afternoon of 16 June and ended after noon on 18 June. During that period, the observed wind velocity at night was higher than 3 m s^{-1} , in contrast with values of all other nights when calm winds were observed, while mean day-time values were about 7 m s^{-1} . Humidity of the soil decreased slowly throughout the period until a field irrigation on 27 June.

4.2. Montcuoyan: Mediterranean forest site

The land cover at Montcuoyan (43°39' N, 6°05' E, altitude: 525 m) was typical of a Mediterranean forest, made up of 95% of *Quercus Pubescens*, with a mean height of 12 m, and an under-layer relatively dense and homogeneous (estimated LAL: 2.3, and roughness length: 0.77 m).

An instrumented tower, 14 m high, was installed and managed by the Laboratoire d'Aérodynamique (LA). A number of parameters were measured to calibrate the fast sensors and to characterize the meteorological conditions of the experiment, including pressure, wind, temperature and humidity profiles, etc. and solar radiation. The vertical wind speed and O_3

concentration fluctuations were measured at the top of the tower with fast response instruments, a sonic anemometer and a chemiluminescent analyser, respectively (same systems as the ones used at the Meyrueges site). In addition, fluxes of sensible heat, latent heat and CO_2 were sensed, as well as NO_x , SO_2 and aerosol mean concentrations, and temperature profiles in the soil. Soil humidity was not estimated. Turbulent data were sampled at 64 Hz, and averaged over half-hour periods. Measurements were carried out from 10 to 26 June 2001 during a period of typical summer Mediterranean weather, with dry, mostly cloud-free days with elevated temperatures. The area, mainly flat, was under the influence of two wind regimes. There were either South-Easterly winds or generally stronger North-Westerly winds. Further details can be found in Bruchon (2004).

4.3. La Barberie: shrub-land site

Measurements of O_3 fluxes above Mediterranean shrub-land (La Barberie, 43°35' N, 5°15' E, altitude 63 m), mostly composed of *Quercus coccifera*, with a mean height of 0.5 m (estimated roughness length: 0.03 m), have been carried out from 29 June to 15 July 2001 by the eddy correlation method. The instrumented tower, 8 m high, identical to the one described in Section 4.2, was managed by LA. Again, at this site, meteorological conditions consisted mostly of dry cloud-free weather, with maximum daily temperatures around 303 K, and low air humidity during the day (40% relative humidity). Further details can be found in Bruchon (2004).

4.4. La Crau: bare soil site

This experimental site (43°34' N, 4°49' E, altitude: 10 m) was located in the semi-arid part of the La Crau plain which covers an area of 11,500 ha, and consists of a totally flat, uniform, almost bare soil. The fetch was large in all directions, at least 1 km, and the estimated roughness length was 1.54 cm. Local emissions were low, but the very important industrial complex of Fos-Berre was located just 20 km south. Observations of O_3 fluxes were made by LA between 20 April and 31 May 2001, actually before the beginning of the field campaign, using an instrumentation on a mast (height 8 m) identical to the one described in Section 4.2, and the eddy correlation technique. Local meteorological parameters (see list in Section 4.2) have also been measured at the site from the mast (further details can be found in Bruchon, 2004). Observations of NO_x (nitric oxide + NO_2 nitrogen dioxide NO_2) fluxes were made between 15 May and 7 June 2001, with the Relaxed Eddy Accumulation (REA) method, also by LA from a separate mast (height 6 m). This REA method is an evolution of the eddy accumulation method, and has received increasing attention over the past few years as it determines trace gas fluxes combining the use of a fast response wind anemometer and of a slow response trace gas analyser (see description of the REA method in Pryor et al., 2002 and in Feriadi et al., in press-a). This system allows estimation of nitrogen oxide fluxes at the scale of a field ($\text{kg} \text{C}^{-2}$). The instrumental device used is described in details in Fotiadis (2005): in summary, it was a prototype system developed at LA that included a 3D sonic anemometer (Young TM, model 81000) and a chemiluminescent $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ analyser (model 42S, Thermo Environmental Instruments TM). NO and NO_2 concentrations were obtained differentially with a

molybdenum NO_x to NO converter (at 325 °C). This converter is known to be non-specific to the determination of NO_x , as it also converts other reactive nitrogen compounds to NO (Kikidou et al. (2002), and references therein). The experimental conditions at La Crau prevented us from identifying specific nitrogen compounds that were, or were not, reduced by the molybdenum converter. Quality control criteria described in Kotjidi et al. (in press-b) have been applied to the measured fluxes and included dynamic, REA operation, and chemical criteria: rejected samples mostly corresponded to neutral, stable nocturnal, and some high convective instability cases that occurred during the development of the atmospheric boundary layer.

Two main wind regimes characterized the meteorological conditions at La Crau: the first one with strong North-north-westerly winds (Mistral, mean velocity of 9 m s^{-1} with peaks up to 18 m s^{-1}) that brought dry air to the area; the second one with lighter and more humid winds from the South-south-east which was reinforced by the sea-breeze circulation. During most of the periods of observation, the sky was clear or only partially cloudy. Further details on the meteorological conditions can be found in Kotjidi (2005).

5. Observations and model evaluation

5.1. Ocean deposition velocities over a maize field

We computed hourly averages over the period of observations, of both modeled and observed meteorological conditions, and we present in Table 2 some typical parameters: the daily maximum of the incoming solar radiation at the surface (R_p), the daily minimum and maximum of the surface temperature (T_{surf}), which is one of the surface variables in ARPEGE/ALADIN; a night and a day value of the friction velocity (u_*), parameterized as in Michou and Pouch (2002), the night value being the average of the 00, 03 and 21 UTC values, and the day value the average of the 09, 12 and 15 UTC values (note that at all sites the solar time and the UTC time are the same); we also present the soil volumetric humidity (HU_{vol}), the model one being the humidity over the soil-root depth (see Section 2 for typical model root depths).

Table 2
Modeled and observed meteorological parameters at the ESCOMPTE sites

	R_p [W m^{-2}]	T_{surf} [K] min-max	u_* [m s^{-1}] night-day	HU_{vol} [$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$]
Obs Meyrignac	975	288–312	0.11–0.42	0.22
Mod Meyrignac	929	286–302	0.21–0.56	0.26
Obs Montmeran	922	286–314	0.27–0.62	
Mod Montmeran	907	287–305	0.43–0.77	0.21
Obs La Crau	821	291–328	0.20–0.53	
Mod La Crau	875	292–310	0.26–0.57	0.19
Obs La Crau (O_3)	717	280–299	0.25–0.59	0.09
Mod La Crau (O_3)	758	285–300	0.29–0.44	0.18

Values are hourly averages over the period of observations. R_p : maximum of incoming solar radiation at the surface; T_{surf} : minimum–maximum of surface temperature; u_* : friction velocity, night–day values (see text); HU_{vol} : volume of water per volume of soil.

At the maize site, the model appeared to reproduce well the maximum R_a , the minimum V_{min} and the $11U_{\text{min}}$ while there were discrepancies between the observed and modeled night w^* (0.11 m s^{-1} vs. 0.21 m s^{-1}). Thus, the dynamic model turbulence was higher than observed during the night. Furthermore, the model underestimated the maximum surface temperature, very sensitive to the local land cover conditions (302 K vs. 312 K).

Observed O_3 deposition velocities varied from 0 to 0.80 cm s^{-1} , with a mean minimum of 0.05 cm s^{-1} and a mean maximum of 0.50 cm s^{-1} . Nocturnal values were most of the time close to 0, except during a windy Mistral period (7–18 June). The average diurnal cycle was quite symmetrical, with deposition velocities increasing from 5 to 10 UTC, then remaining fairly constant until 18 UTC (see Table 3 and Fig. 2(b)). During strong wind conditions, O_3 deposition velocity was mostly controlled by the dynamic turbulence (correlation coefficient between V_{dep, O_3} and w^* of 0.87), while during day-time observations revealed that a significant part of the O_3 deposition was due to non-stomatal uptake.

We compared hourly dry deposition velocities of O_3 , observed from 8 to 28 June, to the corresponding 0.05° resolution MOCAGE cell values. Though modeled and observed velocities appear quite reasonably correlated ($r=0.67$, see Table 3), MOCAGE systematically overpredicts deposition velocities, both during the night and the day; the mean bias is of 0.26 cm s^{-1} and the centered pattern root mean square error (RMSE) of 0.21 cm s^{-1} . This centered RMSE is defined as the RMSE of the observed and modeled fields from which respective means have been subtracted (see formula in Table 3 (c)). There is also a greater temporal variability in the model, with a standard deviation of 0.78 cm s^{-1} against the observed value of 0.19 cm s^{-1} .

Observed and modeled O_3 depositions at Meynégues are presented in Fig. 2. O_3 deposition velocities over crops can be quite different, depending on the type of crop but observations higher than 1 cm s^{-1} have seldom been reported while our simulations can be on occasions in excess of this value. Exceptionally high values of 1.5 cm s^{-1} were observed over soybean fields in North Carolina (Wesely and Hicks, 2000) and in Tennessee (Nyogi et al., 2003). Coxter and Schwede (2000) outlines the important role of the value of the minimum stomatal resistance R_{stom} to the estimation of the deposition velocity of O_3 in particular, but there is substantial disagreement between atmospheric scientists and plant modelers concerning appropriate values of R_{stom} : for instance, in Bragança et al. (1991) and in Masson et al. (2003) $R_{\text{stom}}=10 \text{ s m}^{-1}$ for crops in general, in Clairol et al. (1998)

Table 3
Statistics on deposition velocity (cm s^{-1})

Site	n	\overline{obs}	\overline{mod}	σ_{obs}	σ_{mod}	r	Bias	C-RMSE
Meynégues	306	0.27	0.53	0.19	0.28	0.67	0.26	0.21
Montroyan	278	0.26	0.24	0.20	0.14	0.30	0.00	0.21
La Barberie	157	0.19	0.03	0.14	0.08	-0.58	0.14	0.18
La Crau O_3	650	0.21	0.31	0.13	0.20	0.56	0.10	0.19
La Crau NO_2 , HNO ₃	280	1.31	1.81	1.30	0.96	0.39	0.60	1.26

n: number of hourly observations; \overline{obs} : average observed deposition velocity, \overline{mod} : average modeled deposition velocity; σ_{obs} : standard deviation of observations; σ_{mod} : standard deviation of model outputs; r: correlation coefficient; bias: $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (mod_i - obs_i)$; C-RMSE: centered pattern root mean square error: $\left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(mod_i - \overline{mod}) - (obs_i - \overline{obs})]^2 \right\}^{1/2}$.

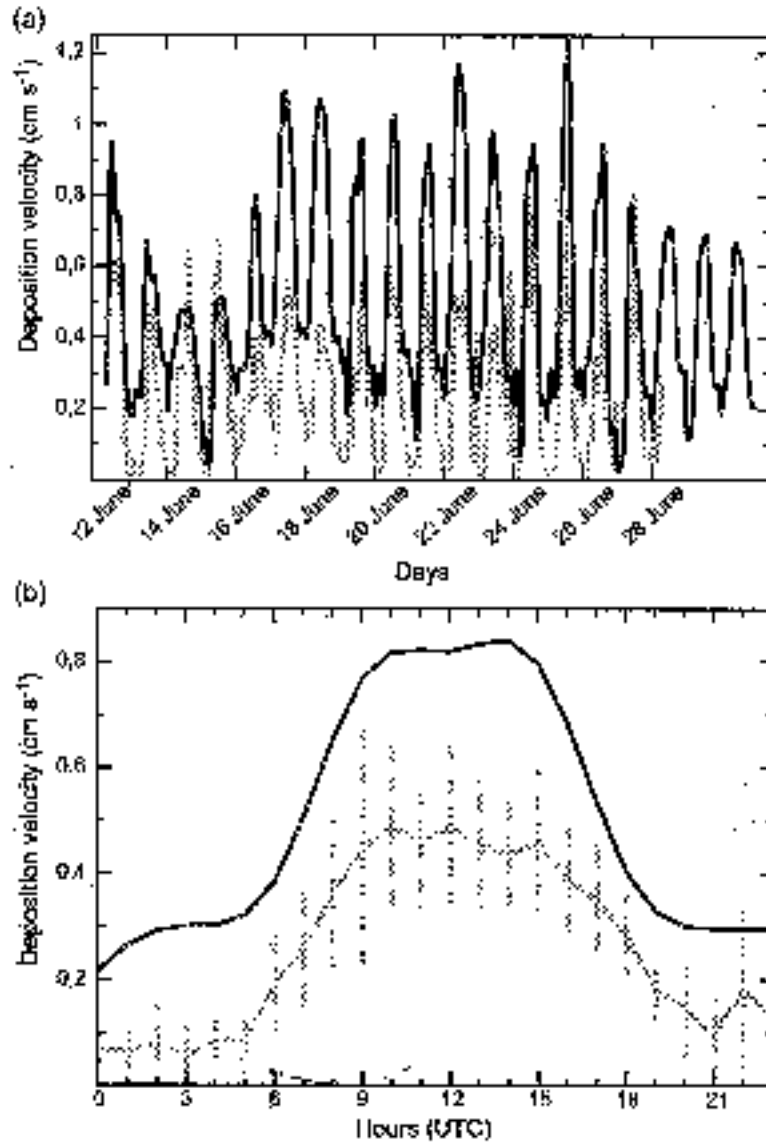


Fig. 2. (a) Deposition velocities over a maize field (Meytingues) from 12 to 29 June 2011. (a) Time series of hourly values, observed (grey) and calculated by MOCA3D at 0.08° resolution (black) with $u_0=0.25$ m and $R_{\text{atm}}=58$ s m⁻¹. (b) Average diurnal cycles for the atmosphere (grey) and the forest (black). Dashed lines represent the measure deviations of the observations.

$R_{\text{atm}}=130$ s m⁻¹ for maize, and in Zhang et al. (2002) $R_{\text{atm}}=250$ s m⁻¹ also for maize. We therefore conducted two additional simulations, differing only by the value of R_{atm} in the calculation of R_{atm} , despite the known fact that other input variables are correlated to the R_{atm} (e.g., latent heat, sensible heat, surface temperature). As a matter of consequence, these sensitivity tests should be regarded more qualitatively than quantitatively, displaying

only our model sensitivity to one of the parameters. R_{s-in} was changed from the initial model value of 58 s m^{-1} (the model grid cell is mainly composed of crops), to 100 and 250 s m^{-1} , the meteorological and soil hydrological forcings remaining unchanged. Peak deposition velocities are remarkably smaller when R_{s-in} is set to 250 s m^{-1} , close to the observed values, with differences between deposition velocities when $R_{s-in}=58 \text{ s m}^{-1}$ and $R_{s-in}=250 \text{ s m}^{-1}$ reaching 0.55 cm s^{-1} (see Fig. 3(a)).

Modeled velocities are generally too high during the night (see Fig. 2), though they have realistic very low values ($<0.1 \text{ cm s}^{-1}$) on certain dates as on 15, 24 and 27 June. This bias has been reported in the literature: Wesely and Hicks (2000) indicates that the aerodynamic resistance R_a that controls deposition during the night, cannot be easily modeled with conventional micrometeorological approaches in a very stable near surface atmospheric conditions prevailing at night. It should be noted also that both measurements of turbulence and of O_3 concentrations are more problematic during the night: the night-time turbulence is more intermittent, and low levels of O_3 can approach the detection level of the analyzer. Hence, uncertainties on measured deposition velocities are larger during the night. As our modeled friction velocity is in general too high, both during day and night hours (see Table 2), we looked at the impact of changes in the roughness length (z_0), reducing it from 0.25 m (model initial value) to 0.08 m (mean observed z_0). As in Ganzeveld et al. (1998), we assumed that this change in z_0 did not affect the wind speed at the reference height (20 m), nor did it change the temperature gradient which was mainly determined by the surface cover and not the surface roughness. The stability described by the Richardson number has thus not been modified in this simulation. Fig. 3(b) reveals a noticeable reduction of the deposition velocity for all hours of the day, improving the performances of the model. To finish on deposition at night, we point out higher night deposition velocities on 17 and 18 June, both modeled and observed, that coincide with the unstable boundary layer conditions of the Mistral period described in Section 4.1.

In complement to the sensitivity tests, we calculated dry deposition velocities with the dry deposition code, and meteorological, surface and soil observations used as input to the code. The dry deposition code was not altered in this modeling exercise. Various simulations underlined the following issues: model deposition velocities were in better agreement with observations when we took into account measurements of the LAI. During the period of observations, the maize was growing fast, and the LAI, estimated every other day, increased steadily from 0.8 to 2.8. Considering the stomatal pathway as the only pathway to the uptake of O_3 by the surface ($R_{s-O_3}=R_{stom-O_3}$ with R_{s-in} set to 100 s m^{-1} and P_s, P_a, P_d calculated with the observed meteorology), we obtained correct daily maxima for a number of days, but overestimations of this daily maximum for other days. These overestimations could be due to the fact that our model has no stomatal closure linked to air humidity deficit for crops (the F_3 factor in Eq. (2) is set to 1). Observations of deposition velocity of O_3 and relative humidity at Meyragues revealed that the daily maximum of deposition velocity was lower when the air humidity was lower. A personal communication from J.C. Calvet confirmed that the P_s parameterization of our model should be changed for crops. Again with the hypothesis $R_{s-O_3}=R_{stom-O_3}$, we obtained too low deposition velocities during the nights with turbulence, as our model closes all stomata when there is no solar radiation (R_{s-in} is then set to 5000 s m^{-1}). This confirms the

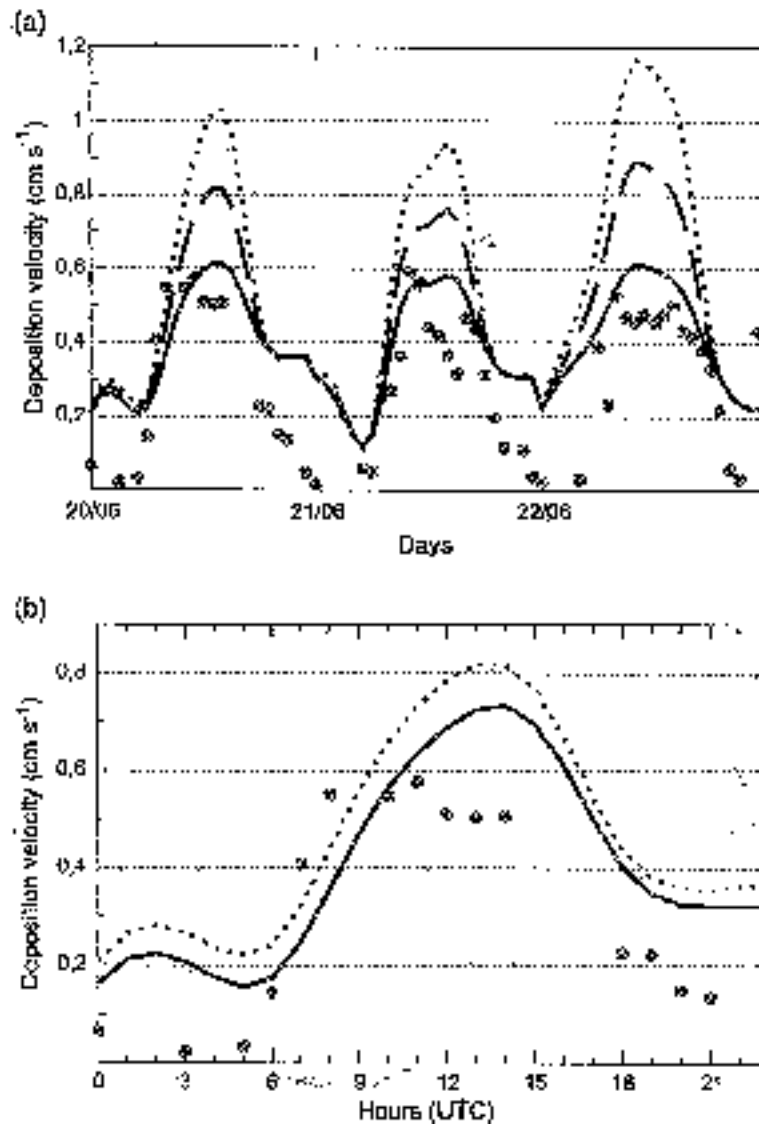


Fig. 2. (a) Sensitivity of the O_3 deposition velocity over a maize field to the $R_{0,ref}$: $R_{0,ref} = 58 \text{ s m}^{-1}$ (dotted line), $R_{0,ref} = 100 \text{ s m}^{-1}$ (dashed line), $R_{0,ref} = 250 \text{ s m}^{-1}$ (solid line), and observations (dots), during 20–22 June 2001 (z_0 was set to 0.25 m for this experiment). (b) Sensitivity to the roughness length z_0 with $R_{0,ref}$ set to 0.00 s m^{-1} , $z_0 = 25 \text{ m}$ (dotted line), $z_0 = 0.03 \text{ m}$ (solid line), and observations (dots) for 20 June 2001.

importance of the non-stomatal uptake. Zhang et al. (2002) found that it increased with increasing dynamic turbulence. Finally, simulations with observed soil water content produced too low deposition velocities (average daily maximum lower than 0.2 cm s^{-1}) until 27 June when the field was irrigated. We calculated the wilting point and field capacity volumetric water contents from the percentage of soil observed and simulation

of our study (Neilson and Mahood, 1996). Observed soil humidity was close to the wilting point during most of the period, and this simulated large stomatal closure. Several explanations can contribute to explain the differences between the simulations and the observations: representativity of the observations of the soil humidity, made over the first 15 cm of the soil, can probably be questioned. NO_x was emitted by this cultivated soil, and chemical reactions within the vegetation may have biased the observations of dry deposition. At last, non-stomatal uptake, such as uptake by the soil, may have contributed to a certain extent to the dry deposition of O_3 during day light hours.

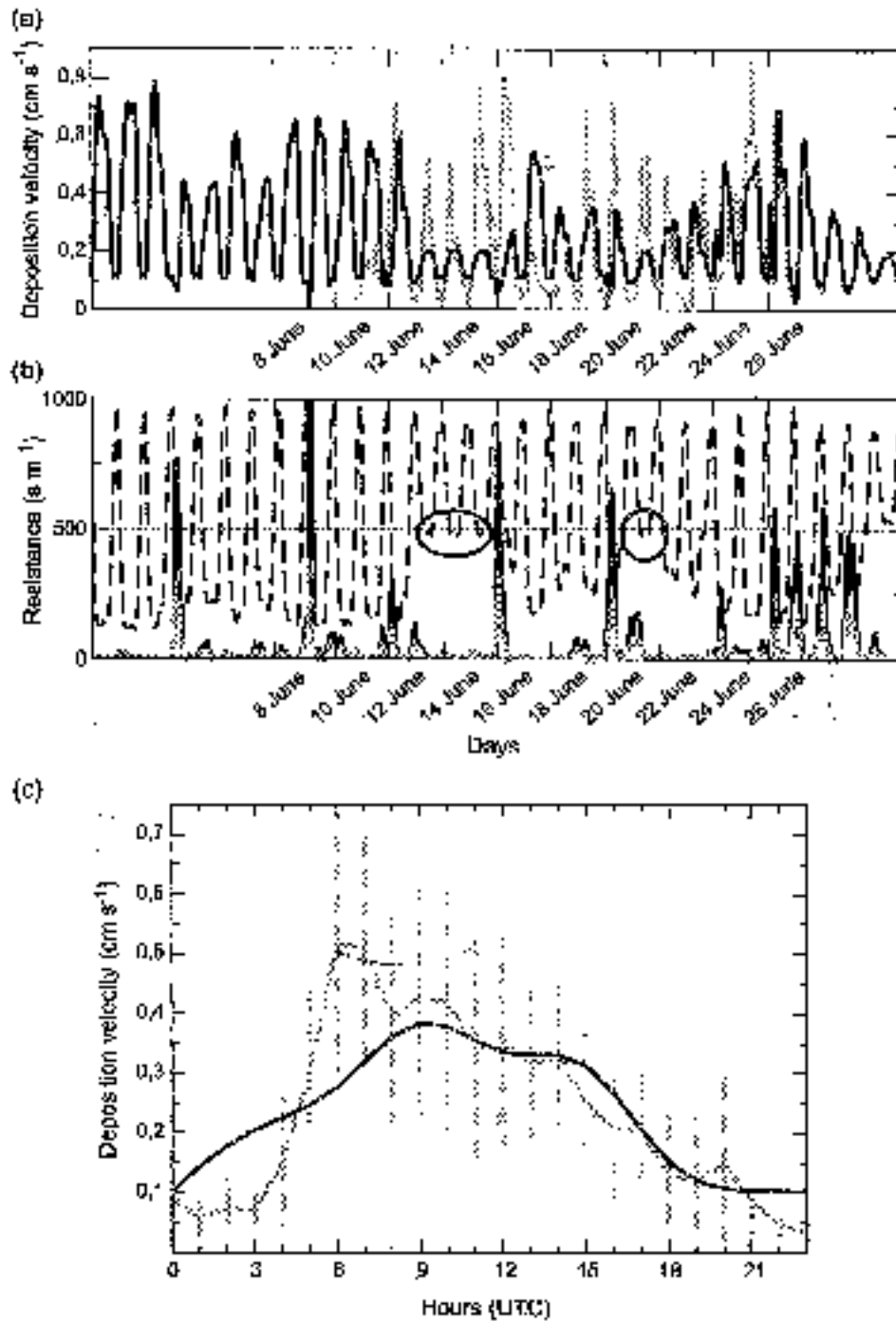
5.2. Ozone deposition velocities over a Mediterranean forest

The model appeared to simulate fairly accurately the maximum R_p and the minimum V_{max} , while it underestimated the maximum V_{max} and it overestimated ρ_* , both during the night and the day (see Table 2). Without such discrepancies, the model O_3 deposition velocity could be lower, both during the night (impact of ρ_*), and during the day (more stomatal closure with higher temperatures). Similar comments apply to the meteorological observations of the shrub-land site (Section 5.3).

Although the average and standard deviation of the observed deposition velocities were similar to those at the maize site (see Table 3), the striking feature in this data set is the asymmetry of the average diurnal cycle, with a peak very early in the morning (6 UTC or local solar time, see Fig. 4 (c)). Peaks at mid-morning hours (8 or 9 local solar time) have been reported in previous studies (e.g. Finkelsch et al., 2009, and references therein), and it has been suggested that the stomata of some plants are more sensitive to blue light, and open very early in the predawn hours. In our case, deposition velocities started to increase between 3 and 4 UTC, and increased steeply until 6 UTC, when they started falling back quite regularly to their nocturnal values. The increase in deposition velocity may also be due to increased surface moisture that impacts on the surface chemistry. Lauraud et al. (2007) observed that surface wetness associated with dew significantly enhanced ozone deposition to a pine forest in France (Les Landes), during the night as well as in the morning. In our case, the surface wetness would have been caused by dew, as the period of observations was rain free (see Section 4.2). However, identification of dew on forest leaves appeared quite problematic. Clearly, further studies on dry deposition in nocturnal or surface wetted conditions are needed. As for the decrease in observed deposition velocities during day hours, it may be linked to particularly early and progressive closure of stomata during the day that seems quite specific to the Mediterranean forest and shrub-land observed during summer months in ESCOMPTE.

Fig. 4 (a) shows the comparison between the hourly observations and the outputs of the 0.08° resolution MOCAGE cell containing the site, obtained with the meteorological conditions simulated by ARPEGE.

Fig. 4. O_3 deposition velocities over a Mediterranean forest (Montfaucon) in June 2007. (a) Time series of hourly deposition velocity; observed (grey) and calculated by MOCAGE at 0.08° resolution (black). (b) Corresponding resistance sums calculated by MOCAGE; aerodynamic (solid black line), quasi-bi-linear (solid grey line) and total (dotted line). (c) Average diurnal cycles of O_3 deposition velocity over the period of observations (10–26 June 2007); model (black), observations (grey, in dashed lines); standard deviations.



Observed and modeled velocities appear to be poorly correlated over the period of observations ($r=0.30$, see Table 3); firstly, there is often a temporal lag between observations and model values, with a diurnal peak for the model around 9 UTC (see Fig. 4(c)); this delay in predicting the daily maximum has been reported in other model evaluations. Wu et al. (2003b) presents a comparison of several dry deposition models, including Wesely (1989), evaluated against data from six experimental fields in the USA; a lag of about three hours (observed peaks in mid morning at 8:00 or 9:00 local solar time) between Wesely (1989) and observed diurnal cycles appears for all of the sites examined. Wu et al. (2003a) indicates that, though the actual mechanisms by which some of the factors regulating stomatal opening are not well understood, methods that calculate stomatal conductance by considering photosynthesis and respiration processes have several advantages compared to the Jarvis method, one of them being the ability to better predict the diurnal cycle. However, it should be noted that, after 9 UTC, the mean observed and modeled deposition velocities compare well (see Fig. 4(c)). As the O_3 surface concentration is usually higher at these day-hours, then this implies that the MOCAGE estimation of the overall O_3 deposition flux is accurate.

At this site and for the period of interest, MOCAGE underestimates the peak amplitude of the O_3 deposition velocity. As the stomatal resistance generally determines the deposition velocity during day light hours, we examined its various components and Fig. 5 shows model deposition velocities against F_1 , F_2 , F_3 , F_4 values (see Eq. (2)). These F_1 ,

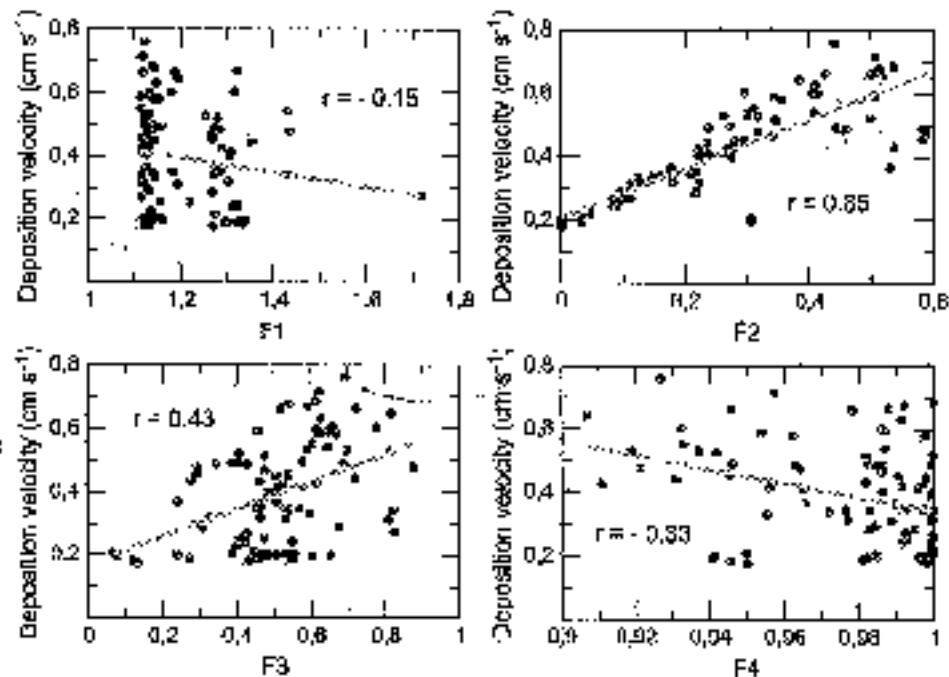


Fig. 5. Modeled deposition velocities of O_3 for June 2001 at 09, 12 and 15 UTC over a Montserrat forest (Montserrat) against the various modeled terms of the stomatal resistance F_1 , F_2 , F_3 , F_4 (see text and Eq. (2)). The correlation coefficient is reported on each graph.

P_0 , P_1 , and P_2 values are MOCCA outputs calculated with the meteorological and soil forcings simulated by ARPERE. Though there is some correlation between the P_2 parameter (influence of water vapor deficit on the stomatal closure) and the deposition velocity, the striking feature is the strong correlation with the P_0 parameter (availability of water in the root zone) during day hours ($r=0.85$). In addition, when the water content is under the wilting point, P_2 is set to a very small value that leads to a day-time resistance of 300 s m^{-1} and a velocity of 0.2 cm s^{-1} , as on 13–15 June and on 21 June (Fig. 4(a) and (b)). Such low deposition velocities have not been measured. Model underpredictions of the O_3 deposition velocity could be due to an incorrectly modeled soil water content, and/or to an incorrect specification of the wilting point at this site.

5.3. Ozone deposition velocities over Mediterranean shrub-land

Mean and standard deviations of observed deposition velocities are somewhat lower than those at the forest site (see Table 3), and these lower velocities could be related to the amount of vegetation. However, we can formulate similar comments about the average diurnal cycle as the ones we made in Section 5.2; here again, this cycle is asymmetrical (see Fig. 6(b)). Bouchev (2004) could separate the observations into two sets, comparable in terms of numbers of days, with and without dew. Clearly, deposition velocity increased earlier and the diurnal peak was higher (by more than 0.2 cm s^{-1}) on the days with dew.

Observed and modeled deposition velocities at 0.08° resolution appear to be poorly correlated: the diurnal cycles of both data sets are not well in phase: like at the forest site, this peak appears later in the model (9 UTC). Generally, the model peak value is maintained during several hours whereas spikes occur in the observed day, deposition because of the influence of small-scale processes such as the transient passage of clouds, that are hardly included in the model (forcings are available every 3 h).

Modeled deposition velocities show fairly constant daily maxima throughout the entire period: as this is the case for the forest site on some days, here the model soil water content is below its wilting point on most days. This sets the stomatal resistance to the specified infinite value (see Eq. (2)), and the daily maximum deposition velocity of O_3 to about 0.4 cm s^{-1} . On the contrary, night modeled velocities show some variability, with daily minima between 0.02 and 0.32 cm s^{-1} .

5.4. Ozone and nitrogen oxide deposition velocities over a bare soil

5.4.1. Ozone deposition

Modeled and observed micro-meteorological conditions from 26 April to 31 May 2001 at La Cruz are presented in Table 2. Overall, the model performed well, even if a slight overestimation was found for the maximum radiation R_{net} , the minimum surface temperature T_{surf} , and the friction velocity u_0 . All these biases contributed to an overestimation of the O_3 deposition velocity. The discrepancy in the soil humidities could be due to a wrong model estimate, or to uncertainties in the observations related to the estimation of the soil bulk density which was especially difficult to make due to the rocky texture of the soil.

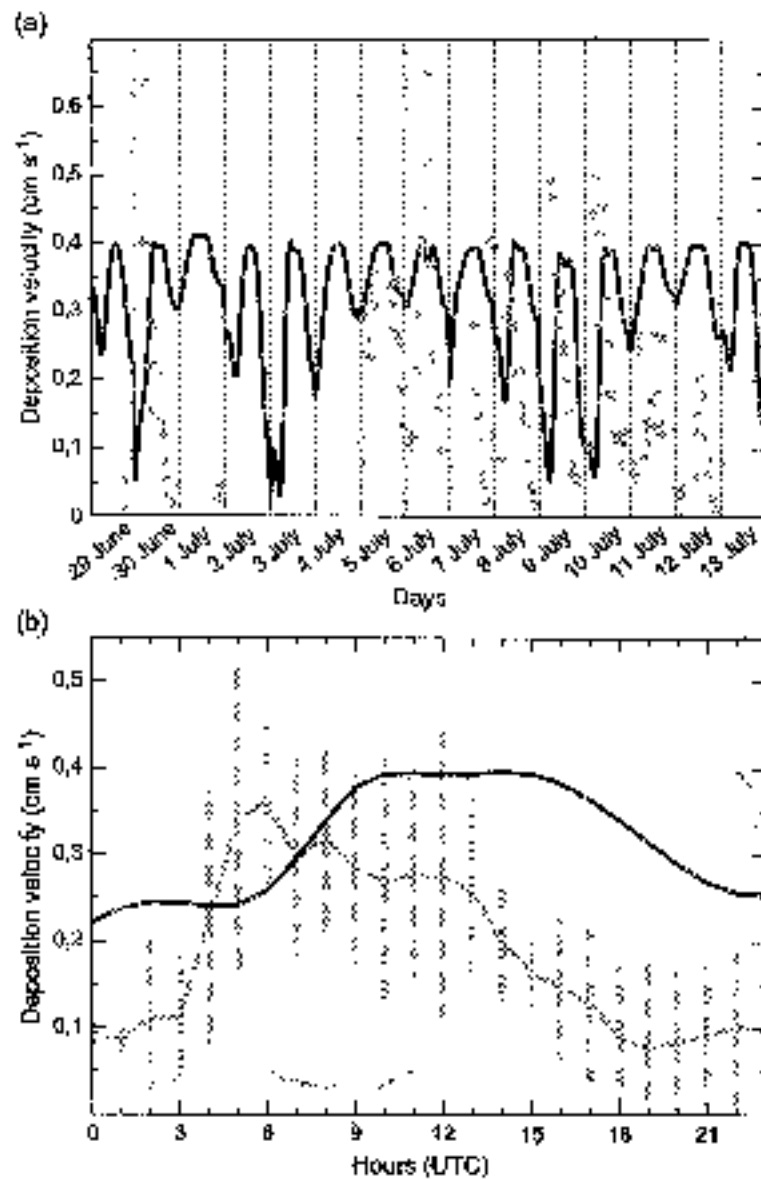


Fig. 5. (a) Deposition velocities over a Mediterranean shrub-land (La Ruten) from 29 June to 13 July 2001, observations are shown in grey, model output as shown in black. (b) Time series of hourly deposition velocity, observed and calculated by MOCCA-G at 0.05° resolution. (c) Average diurnal cycles over the period of observations (in dashed lines standard deviation of observations).

The time series of the hourly observed deposition velocities (not presented here) revealed that the diurnal cycles presented peaks varying from 0.2 to 0.6 cm s^{-1} . Here in the absence of vegetation, the mean velocity was a little higher than the one obtained at the shrub-land site (0.21 vs. 0.19 cm s^{-1}), and this is in contrast with other

studies that outlined the importance of the stomatal pathway for O_3 (e.g., Wesely and Hicks, 1990; Trinkelstein et al., 2000). However, references indicate also that ozone removal by soil surfaces is highly variable, and can be as large as 1 cm s^{-1} (Wesely and Hicks, 2000). Again, as at the forest and shrub-land sites, deposition velocities started to increase between 3 and 4 UTC, but in this case they remained fairly steady from 5 to 12 UTC. However, Bouchev (2004) showed that in the presence of dew during the second part of the night there was a small peak (velocities higher by about 0.1 cm s^{-1}) around 5 UTC. In the absence of vegetation, deposition velocities should be controlled by dynamical processes. Nevertheless, analyzing periods of strong winds, Bouchev (2004) concluded that higher turbulence was not always associated with higher deposition velocity, all other observed environmental conditions being quite similar.

MOCAGE's 0.08° resolution deposition velocities are higher than observations (bias of 0.30 cm s^{-1} , see Table 3 and Fig. 7(a)). Differences in model and observed LAI are one of the causes for this model overestimation. Fig. 7(b) shows two model simulations over a three-day period, from 16 to 18 May, with two values of the LAI, 2.1 (model initial value), and 0.1, to simulate an almost bare soil. The latter simulation results in reduced stomatal uptake, with day-time model deposition velocities in better agreement with observations. In addition, night-time model velocities approach closer to observations when one adjusts the initial roughness length z_0 (10 cm in the model) to the observed value of 1.54 cm: results of model sensitivity to the adjustment of the roughness length are presented in the next section.

At this stage of our analysis on the dry deposition velocity of O_3 , it appears that the dry deposition parametrization is not intrinsically erroneous, but that the non-linear effects of the sub-grid variability in the surface characteristics have to be taken into account over complex areas such as the USCOMPTC domain, especially during the summer months characterized with higher deposition velocities. The use of sub-grid scale information, such as the one available for instance in the ECCLIMAP database of land surface parameters at 1 km resolution (Meyson et al., 2005), could lead to improved modeled deposition velocities. LAI, R_{veg} and z_0 values used in MOCAGE and listed in the ECCLIMAP database are presented in Table 4. In most cases, with no surprise, land cover parameters at 1 km resolution are closer to the local estimates than the 0.08° resolution current model values; on the basis of the various sensitivities we have studied, we conclude that 1 km input parameters would lead to modeled deposition velocities closer to observations. In other words, the sensitivity of modeled deposition velocities on surface characteristic parameters is such that the spatial averaging, even at the relatively fine scale of approximately 10 km, is strongly detrimental to model performance for such a region and such a period of the year (see Section 3). On the other hand, the meteorological forcings at 0.08° resolution that we use in MOCAGE are satisfactory, even over such complex areas. Since surface modeling is by essence bi-dimensional, one computationally tractable approach for accurate dry deposition modeling could be the following: interpolate meteorological forcings at the scale of 1 km; apply our parametrization at this very fine resolution using the ECCLIMAP data; last, average the obtained deposition velocities at the larger scale of the 3D CTM grids (Smith and Lawrence, 1995).

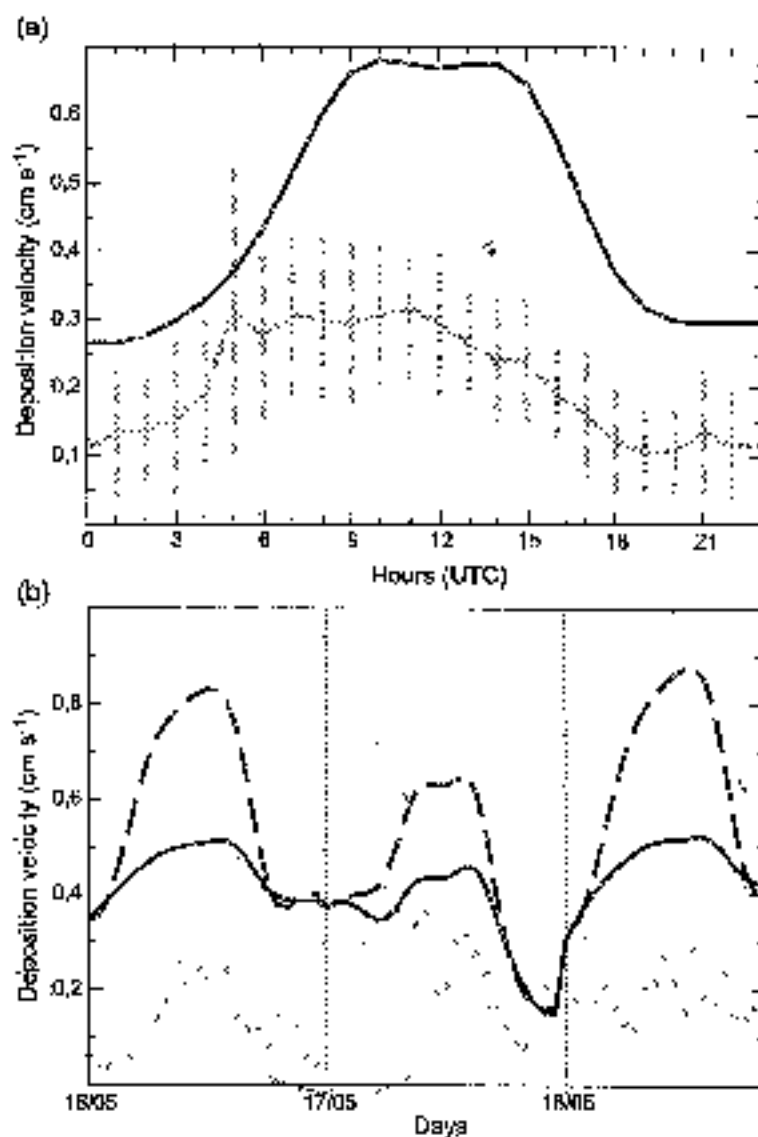


Fig. 7. (a) Average diurnal cycles of O_3 deposition velocity as seen at Athens and La Cava between 26 April and 31 May 2011, model output (black), observed vs. (grey) with standard deviations. (b) Sensitivity of the O_3 model deposition velocity to the LAI for 3 days (16–18 May 2011; LAI=2.1 (dashed line); LAI=0.1 (solid line); observed deposition velocity (dots).

5.4.2. Nitrogen oxide deposition

Total nitrogen oxides, denoted NO_x , comprise the individual species NO and NO_2 , together referred to as NO_x , as well as a number of other species among which peroxyacetyl nitrate (PAN), HNO_3 , nitrous acid ($HOONO$), and dinitrogen pentoxide (N_2O_5). They are key species in the O_3 photochemical cycle, being either active precursors, reservoirs or oxid

Table 4
Modeled and observed leaf cover parameters in June 2001

Site	Type	LAJ	R_{veg} (s m^{-1})	z_0 (m)
Kevnigues	Observed	0.8–2.8		0.05–0.15
	MOCAGE 0.08°	3.0	58	0.25
	ECOCLEMAP 1 km	1.4	49	0.03
Montbrégy	Observed	2.3		0.77
	MOCAGE 0.08°	3.8	87	1.72
	ECOCLEMAP 1 km	3.9	150	1.39
La Harcel	Observed			0.03
	MOCAGE 0.08°	2.2	19	0.15
	ECOCLEMAP 1 km	1.0	150	0.10
La Crau	Observed	0		0.01
	MOCAGE 0.08°	2.1	49	0.10
	ECOCLEMAP 1 km	1.3	48	0.04

products, which behave very differently in the deposition process: for instance, the deposition velocity of HNO_3 is an order of magnitude more important than the one of NO_2 , whereas the one of NO is close to zero. Fig. 21 concerns the time profiles and average diurnal cycles of deposition velocities, observed with the $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ analyser, and modeled for NO_2 and HNO_3 . There is a possibility that the deposition measurements account, in fact not only for NO_x , but also for NO , to some extent. Indeed, a rough comparison indicates that observed day-time values are one order of magnitude larger than modeled deposition velocities for NO_2 , and are more consistent with model outputs for HNO_3 . On the contrary, night-time observations are closer to NO_2 model outputs than to HNO_3 ones. We will investigate further these two aspects, using the model to help interpret the data. It should be noted that, in the surface module of MOCAGE, we do not consider currently the rapid in-air reactions between NO , NO_2 , and O_3 that may occur between the soil and the height at which the deposition velocity is computed. The processes of emission of NO from soils, rapid in-air reactions, and NO_2 deposition will need to be evaluated, and such a task represents a significant challenge to modelers, especially if the processes are to be described adequately in regional and large-scale models (Wesely and Hicks, 2000). Ganzeveld et al. (2002a,b) present an atmosphere-biosphere trace gas exchange model with two layers of canopy that includes the processes cited by Wesely and Hicks (2000), and is aimed for use at the global scale. Comparisons of the NO_x fluxes calculated by the big-leaf approach, such as the one adopted in MOCAGE, and by the biosphere model confirms the applicability of the big-leaf approach for polluted regions. In the specific case of La Crau the soil was not a source of NO . NO was mainly advected from the neighboring Bern industrial area and Marseille.

Daily observed maximum velocities are very high, in the order of 3 cm s^{-1} , and occasionally up to 7 cm s^{-1} . These values are higher than what has been usually reported for NO_2 deposition velocities (see review in Fotiadé, 2003). It should be noted that the literature generally describes observations on vegetation and not on bare soils, as this is the case at La Crau. On the other hand, one could expect to have lower deposition velocities at La Crau than on vegetation as the La Crau roughness length is smaller than most vegetated surface roughness lengths. Two hypotheses have been formulated by Fotiadé (2003) to justify such high velocities at La Crau. The first hypothesis is that the characteristics of the

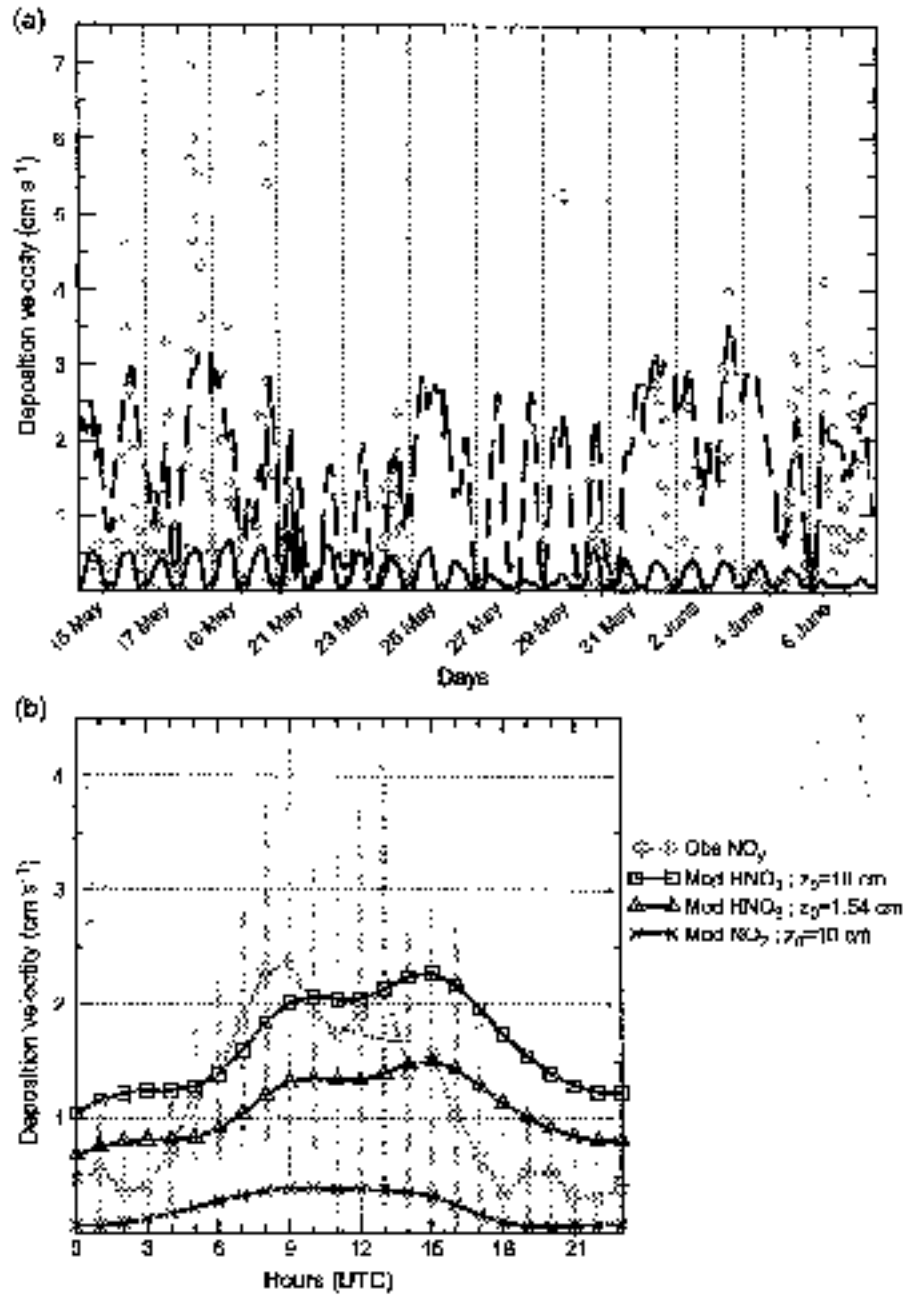


Fig. 8. Nitrogen cycle deposition velocities over a bare soil (La Crau) from 15 May to 5 June 2001. (a) Time series of hourly deposition velocity, observed (NO_x , dots) and calculated by MOCAGE at 0.5° resolution (HNO_3 , dashed line, and NO_2 , solid line). (b) Average diurnal cycles over the period of observations, observed NO_x (dotted line), MOCAGE NO_2 and HNO_3 at two different heights along the

analyser yield to measurements that are valid for NO_2 , rather than NO_x , as the system appears to reduce into NO not only NO_2 but also other nitrogen species such as HNO_3 . The second hypothesis formed is that this type of soil, which is very poor in organic matter, could fix atmospheric nitrogen at a very important rate using ecological processes which, though rather uncertain, have already been described in the literature. We will focus on the first hypothesis and test its probability in the light of our model results. In contrast to NO_2 , previously observed HNO_3 deposition velocities better agree with our observations: Meyers *et al.* (1998) measured HNO_3 deposition velocities over three different crops; mean day time velocities ranged from 2.5 to 3.2 cm s^{-1} . Brook *et al.* (1999) reports measurements made over various crops, forests and grass which generally range from 0 to 8 cm s^{-1} , with occasional higher observations, up to 26 cm s^{-1} .

NO_x mixing ratios have been measured simultaneously with fluxes at La Crau. Corresponding MOCAGE simulations for the period 16–18 June are presented in Fig. 9. A fair agreement is found: mixing ratios of NO_x vary from 0.5 to 29 ppb in the model, with low values during the afternoon of the 16th and during the whole day of the 18th. On the 18th, established northerly winds (Fig. 9(c)) bring cleaner air, with lower NO_x concentrations, to the area. Unfortunately, the NO_2/NO_x ratio has not been measured in situ at La Crau. From aircraft passing over the site in the Planetary Boundary Layer, it is estimated that this ratio ranged from 1/3 to 4/5, with air masses being either polluted air from the South, coming directly from the Bette Pond industrial area, or relatively clean air, coming from the North during Mistral wind conditions (Gicoldi, 2003). In the former case (recently polluted air mass), NO_x have not yet oxidized into so-called NO_y ($\text{NO}_2 = \text{NO}_x - \text{NO}$), thus the NO_2/NO_x ratio is close to 1; in the latter case, the air mass being older and arguably originally less polluted (since air masses go along the industrial Rhone Valley), a large part of the initial NO_x is oxidized, decreasing the NO_2/NO_x ratio. We also present in Fig. 9(b) the time series of the NO_2/NO_x ratio modeled by MOCAGE at the model lowest level (approximately 20 m above ground). During the periods of low NO_x concentrations, the NO_2/NO_x ratio calculated by MOCAGE is below 0.7, and down to 0.27 on the 18th; simultaneously, the REA system measured high deposition velocities, from 5 to 7 cm s^{-1} (see Fig. 9(d)). On the 18th, the combined effects of low NO_2/NO_x ratios and of a large turbulence lead to the highest deposition velocities measured during the period of observations (see Figs. 8 and 9). By sharp contrast, with high concentrations of NO_x , and high NO_2/NO_x ratios (>0.8), as on May 17th, caused by direct input of NO_x from the Fos-Bette area with Southerly winds, lower deposition velocities have been measured. It appears that the model corroborates the first hypothesis formulated concerning the high deposition velocities measured: to a noticeable extent, the high deposition velocities could be related to deposition of HNO_3 . However, additional measurements need to confirm this hypothesis, and at the same time further validate the REA system fluxes that are rather new.

We compare 280 hourly observations to modeled NO_2 and HNO_3 deposition velocities in the matching MOCAGE 0.05° resolution cell. HNO_3 velocities are the highest we model, as our surface HNO_3 resistance is set to a small value of 10 s m^{-1} (see Michou and Pouch (2002)). HNO_3 is thus deposited as rapidly as the turbulent transfer allows. During day light hours, mean observations and model values match reasonably well, but the variability of observations is quite large (standard deviation of 1.46 cm s^{-1}), larger than that of MOCAGE outputs (0.71 cm s^{-1}). This is in contrast with night-time values

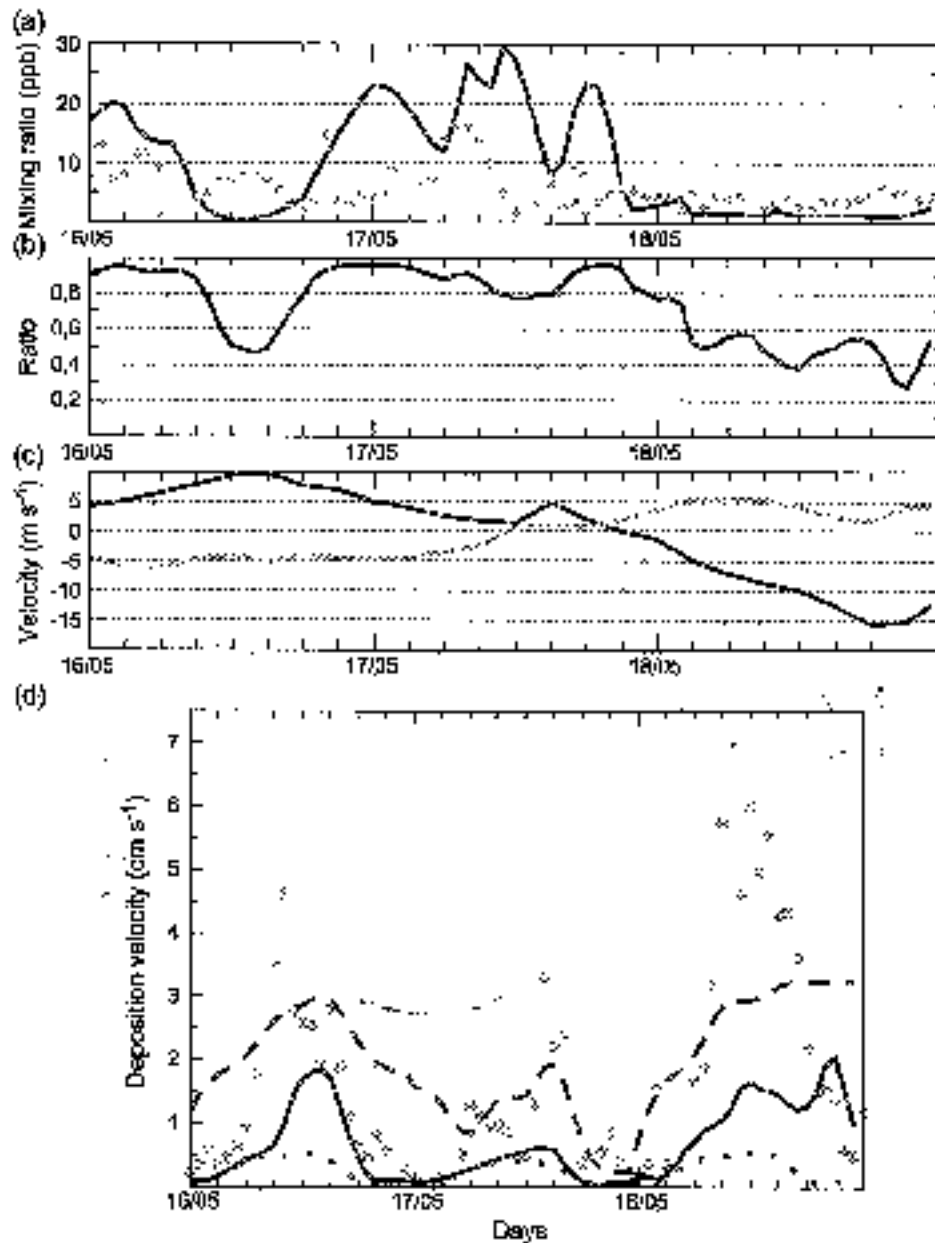


Fig. 9. Time series of hourly values from 16 to 18 May 2001. (a) NO_x concentrations, observed (dots), and modeled (line). (b) Modeled NO_2/NO_x ratio. (c) Model wind velocity, meridional wind (black), zonal wind (grey) (positive meridional wind northerly wind, positive zonal wind westerly wind). (d) Observed NO_x (dots), modeled HNO_3 (dashed) and NO_2 (dotted) deposition velocities for 3 days 16–18 May 2001. The solid line shows the sum of the two species HNO_3 and NO_2 as described in the text.

when the variability of observations is small (0.46 cm s^{-1}), and smaller than that of modeled velocities (0.95 cm s^{-1}). During day light hours, MOCAGE HNO_3 velocities are smaller than observations, with a maximum of 3.6 cm s^{-1} obtained with $R_a=12 \text{ s m}^{-2}$ and $R_s=6 \text{ s m}^{-2}$. If we set the surface resistance to 0 instead of 10, as suggested for instance in Wesely and Hicks (2000), this maximum velocity increases up to 5.5 cm s^{-1} . During night-time hours, model velocities are too high and several possible explanations can be put forward. Part of the difference is due to a z_0 being too large (10 cm in the model against the observed value of 1.54 cm): a simulation with the observed z_0 performed as presented in Section 5.1, resulted in the diurnal cycle presented in Fig. 6(b): hourly differences between model outputs with the two z_0 range from 0.37 to 0.77 cm s^{-1} . Another part of this difference has been reported in the literature: Wesely and Hicks (2000) indicates that for substances such as HNO_3 , that have very small values of surface resistance and whose deposition velocity is mainly controlled by turbulence, the uncertainties in deposition velocity induced by the aerodynamic resistance R_a are large. Very low deposition appear though correctly modeled during a few nights, as on 18 May, 21 May, 31 May or 6 June.

We put in place a simple model that used observed meteorological information to compute HNO_3 deposition velocity. V_{HNO_3} was expressed as $V_{\text{HNO}_3}=1/R_a$ and $R_a=U^*/u^2$, formulation that we use in MOCAGE, with a wind velocity measured at 8 m, and u^* friction velocity calculated from observations. We obtained a maximum V_{HNO_3} of 5.6 cm s^{-1} . It should be noted that the expression $R_a=U^*/u^2$ is correct in stable or neutral conditions as a first-order approximation. In unstable cases, however, this simplified expression of R_a could lead to errors in the estimation of the deposition velocity of species such as HNO_3 , as R_a determines the dry deposition velocity in this case. At the site of Le Cray, deposition velocities higher than 5.6 cm s^{-1} have been observed several times, and both the approximation in the formulation of R_a and the measurements uncertainties could explain our only relative success in matching simulations and observations of the deposition velocity.

Finally, we have used the modeled concentrations of NO_2 and HNO_3 to derive a composite NO_x deposition velocity, which could be more directly comparable to observations. We simply estimated the total nitrogen oxide deposition velocity by computing the nitrogen oxide flux as the sum of the modeled NO_2 and HNO_3 fluxes, and by dividing this flux by the sum of the concentrations of these two species. Even though this averaging cannot, of course result in composite NO_x deposition velocities higher than the ones for HNO_3 —meaning that the combined effect of a lower roughness length and a lower surface resistance for HNO_3 are indeed important to be closer to the in situ conditions—we obtain a satisfactory comparison to the observations during the night, as demonstrated in Fig. 9(d), solid line).

6. Conclusions

Measurements of the dry deposition velocity of O_3 and nitrogen oxides have been made during ESCOMPTE over a range of ecosystems, chosen for their representativity of the main land-use types. In three of the four sites studied, very early morning peaks (around 6:00) of

the deposition velocity of O_3 were observed, with velocity starting to increase at 3 UTC, even before any light had reached the vegetation; early opening of the stomata and increased surface wetness because of dew could explain this feature. Deposition velocities computed within the surface module of the 3D-CTM MOCAGE were evaluated. The simulated yearly cycle captured the main seasonal features of deposition in the Mediterranean region, but the summer months were the most challenging to model. Overall, the raw comparison of the model deposition velocities with the observations of the cases and sites documented in ESCOMPTE were rather unsatisfactory. Using sensitivity studies, we outlined that the model performance strongly depended on the specification of land use types and associated characteristics, such as the minimum stomatal resistance, the roughness length, or the leaf area index. Overall, by fixing the land cover parameters to their local evaluation, the model was able to reproduce rather accurately observations, suggesting that the dry deposition parameterization was not intrinsically erroneous, but that the effect of the sub-grid variability in the surface characteristics had to be taken into account. The use of a high-resolution database is advocated, as well as the need for a good specification of soil moisture. Concerning this last point, routine remotely sensed measurements (for instance within the European project SMOS) of the soil water content are a key to progress in the numerical simulation of the surface energy budget, evapotranspiration and surface deposition. Finally, it appeared that MOCAGE outputs such as compound concentrations and deposition velocities could help interpreting qualitatively and quantitatively the rather complex dry deposition measurements of nitrogen oxides.

Acknowledgements

Our warm thanks go to J. L. Champoux, A. Dufour and H. Clark (Mérignac-France) for the ESCOMPTE land cover map, MOCAGE outputs and helpful comments, and to L. Cantavelle (MPI for Chemistry) as well as to the late M.L. Wesely for very useful discussions. We also would like to thank two anonymous reviewers for their very constructive suggestions.

References

- Houdouin, P., 2004. Quantification et élargissement de la paramétrisation de dépôt sec de l'ozone à l'interface sol/végétation-atmosphère au-dessus de trois écosystèmes méditerranéens (programme ESCOMPTE). PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Huguenot, P., Naïthou, J., Lhomme, P., Masson, J., 1991. An experiment with an advanced surface parameterization in a mesoscale-scale model: Part I. Implementation. Monthly Weather Review 119, 2358–2373.
- Houk, B.R., Zhang, J., Li, Y., Jurewicz, D., 1999. Description and evaluation of a model of deposition velocities for neutral and acidic deposition over North America. Atmos. Environ. 33, 5053–5070.
- Gilbert, J.-C., Naudin, J., Boujean, J.-L., Bassacoulin, P., Cabotguems, M., Ottenc, A., Wigneron, J.-P., 1998. An interactive vegetation SVAT model, tested against data from six contrasting sites. Agric. For. Meteorol. 97, 73–95.

- Cahndz, M.-L., Paillerie, G., Pech, V.-H., 2003. Improving global chemistry simulations of the upper troposphere–lower stratosphere with regional assimilation of MOCAGE data. *Tellus* 55B, 1–10.
- Champoux, L.-L., Arons, D., Bazile, E., Cimini, D., Giraudon, J.-P., Hély, J., Nicolon, J., Roujan, J.-L., 1999. AVHRR-derived vegetation mapping over western Europe for use in numerical weather prediction models. *Int. J. Remote Sens.* 20, 1153–1159.
- Coala, F.J., Schwabe, D.B., 2003. Sensitivity of the national oceanic and atmospheric administration–umbiligo model to instrument error and parameterisation uncertainty. *J. Geophys. Res.* 108, 6065–6077.
- Comrie, Ph., Freydier, C., Góyca, J.F., Robier, F., Ruchat, M., 1991. The AGRIF-Gis project at METEX-FRANCIS. *ECMWF Seminar Proceedings, Reading, 9–10 Sept 1991*, vol. 01, pp. 193–231.
- Cros, B., Durand, P., Cacther, J.T., Drożdżki, G., Freijó, J., Kormann, G., Penon, P.F., Poppel, V.-H., Poudier, J.L., Rubin, D., Saïd, T., Tanguenot, G., Werthner, H., 2004. The ESCOMPTE program overview. *Atmos. Res.* 69, 241–279.
- Dufour, A., Amodei, M., Anselletti, G., Pech, V.H., 2004. Observes vs. Modells: 'Chemical Weather' during ESCOMPTE. *Atmos. Res.* 74, 161–199 (this issue).
- Einkelman, R.J., Hestni, T.G., Linke, J.P., Vespala, T.P., Helmore, D.B., Herten, E.O., Neal, J.A., 2000. Ozone and sulfur dioxide dry deposition forests: observations and model evaluation. *J. Geophys. Res.* 105 (D12), 15465–15477.
- Fouca, A.K., 2003. Échanges biogénico-atmosphériques des oxydes d'azote et de l'isoprène en région Méditerranéenne (programme ESCOMPTE), Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Fouca, A.K., Leduc, F., Duilhet, A., Sarda, D., Brunet, Y., Delmas, R., 2004a. Methodological development on the conditional sampling method: Part 1. Sensitivity to statistical and technical characteristics. *Boundary-Layer Meteorol.* (in press).
- Fouca, A.K., Leduc, F., Duilhet, A., Sarda, D., Saïd, F., Laville, P., Dent, A., 2004b. Methodological development on the conditional sampling method: Part 2. quality control criteria of relaxed eddy sampling along lakes measurements. *Boundary Layer Meteorol.* (in press).
- Ganzeveld, L., Lelieveld, J., 1995. Dry deposition parameterization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases. *J. Geophys. Res.* 100 (D10), 20999–21012.
- Ganzeveld, L., Lelieveld, J., Kneifel, G.-J., 1998. A dry deposition parameterization for eddy sinks in a chemistry and general circulation model. *J. Geophys. Res.* 103 (D6), 5639–5654.
- Ganzeveld, L., Lelieveld, J., Dentener, F.J., Krol, M.C., Kneifel, G.-J., 1999a. Atmosphere–biosphere trace gas exchange simulated with a single-column model. *J. Geophys. Res.* 104 (D16).
- Ganzeveld, L., Lelieveld, J., Dentener, F.J., Krol, M.C., Bouwman, A.J., Kneifel, G.-J., 2002b. Global soil biogenic NH_3 emissions and the role of canopy processes. *J. Geophys. Res.* 107 (D16).
- Grisol, D., Bazile, E., 2000. Implementation of a dry deposition scheme for soil and surface variables in a global NPP model. *Non. Weather Rep.* 178, 997–1015.
- Griener, H., 1997. A novel sampling system for various environmental applications. In: Hudjon, K.D. (Ed.), *Systems in the troposphere and stratosphere*. Part 1, NASA Conference Publication, vol. 3246. Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA, pp. 127–129.
- Kirkling, G.A., Gu, A., Anaman, C., Calé, L.V., Cordeiro, A.M., Moura, M.A.F., Andrade, M.C., Moura, F.X., 2002. Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide, and ozone in a native prairie in Rondonia, Brazil. *J. Geophys. Res.* 107 (D20), 8083.
- Lemaud, E., Carrara, A., Druzet, Y., Lopez, A., Duilhet, A., 2002. Ozone fluxes above and within a pine forest canopy in dry and wet conditions. *Atmos. Environ.* 36, 77–88.
- Lelieveld, J., Dentener, F.J., Dummer, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Fehsenfeld, G., Fleau, J.L., Heind, J., Holzinger, K., Kormann, R., Lawrence, V.H., Lelieveld, J., Markowicz, K., Michalopoulos, N., Mikrini, A., Romanchuk, V., de Rosa, V., Kneifel, G.J., Simeonov, H.A., Steiner, J., Solignac, D., Straka, M., Nizyanski, P., Stein, B., Stephanou, E.G., Strat, P., Tsimbali, M., Vokonas, C., Williams, J., Ziercke, D., 2002. Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 794–799.
- Mason, V., Champoux, L.-L., Ulin via, K., Marguel, C., Lazaac, R., 2003. A global database of land surface parameters at 1-km resolution for meteorological and climate models. *J. Climate* 16 (9), 1261–1282.
- Meyers, R.P., Finkbeiner, P., Clark, J., Bluestein, T.G., Sims, P.F., 1998. A multivariate model for inferring dry deposition using standard meteorological measurements. *J. Geophys. Res.* 103 (D17), 22605–22611.
- Michou, M., Pech, V.-H., 2002. Surface exchanges in the MOCAGE multiscala chemistry and transport model. *J. Water Sci.* 15, 172–202. (no special).

- Niu-King, B.-Y., Michou, M., Peuch, V.-J.L. 2001. Parameterization of size dependent particle dry deposition velocities for global modeling. *Atmos. Environ.* 35(13), 1953–1962.
- Nivigi, D., Bouza, S., 1997. Comparison of four different stomatal resistance schemes using FIFE observations. *J. Appl. Meteorol.* 36, 902–915.
- Nivigi, D., Alajaty, K., Karim, S., 2003. Photosynthesis based dry deposition modeling approach. *Water Air Soil Pollut.* 24, 171–190.
- Neilson, J., Lacorina, R., 1995. GEM grid-scale deposition from aerosols: a modeling study. *Atm. 8*, 206–253.
- Neilson, J., Mulford, J.-P., 1996. The INRA and aerosol parameterization. *Qual. Atmos. Quant.* 13, 145–159.
- Peuch, V.-J.L., Amodeo, G., Ballez, T., Calafat, M.-J., Joss, J., Michou, M., Simeon, P., 1999. MOCAGE: Modèle de l'Atmosphère Grande Echelle. *Annales des Ateliers de Modélisation de l'Atmosphère, Metz-France*, pp. 33–36.
- Pin, C.A., Fehsenfeld, M.S., Venkatkr, A.T., Sures, E.C., 2000. Seasonal variability of ozone dry deposition under southern European climate conditions, in Portugal. *Atmos. Environ.* 34, 195–205.
- Pjota, S.C., Butler, R.J., Jansen, B., Jensen, N.O., Strimling, L.L., 2002. NO_x fluxes to a deciduous forest derived using gradient and REA methods. *Atmos. Environ.* 36, 5993–5999.
- Wesely, M.L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmos. Environ.* 21 (6), 1293–1304.
- Wesely, M.L., IEcke, D.B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmos. Environ.* 34, 2261–2282.
- Wu, Y., Brubaker, B., Pichelstein, R.L., Fleim, J.E., 2003a. A multilayer hierarchical dry deposition model: 1. Model formulation. *J. Geophys. Res.* 108 (D1), 4014.
- Wu, Y., Brubaker, B., Pichelstein, R.L., Fleim, J.E., 2003b. A multilayer hierarchical dry deposition model: 2. Model evaluation. *J. Geophys. Res.* 108 (D1), 4014.
- Zhang, J., Brook, J.R., Ver, R., 2002. On ozone dry deposition—will complex and non-stomatal uptake and wet scavenging. *Atmos. Environ.* 36, 4787–4799.

Chapitre 3

Global dry deposition of ozone and reactive nitrogen species, with emphasis on deposition velocities over tropical regions¹

3.1 Résumé en français

Les flux de dépôt sec de l' O_3 et des espèces azotées réactives ont été simulés aux échelles globale et continentale avec le module de surface de MOCAGE. Le flux d'une espèce gazeuse x , cumulé sur une certaine période et noté $\overline{F_{x\text{Période}}}$, est défini comme suit :

$$\begin{aligned}\overline{F_{x\tau}} &= \overline{V_{dx}} \times \overline{c_x} \times \tau \\ \overline{F_{x\tau}} &: \text{flux cumulé sur la période } \tau \text{ (molec m}^{-2}\text{)} \\ \overline{V_{dx}} &: \text{vitesse de dépôt sec moyenne sur la période } \tau \text{ (m s}^{-1}\text{)} \\ \overline{c_x} &: \text{concentration en surface moyenne sur la période } \tau \text{ (molec m}^{-3}\text{)} \\ \tau &: \text{période élémentaire, dans le cas présent 1 heure (s)} \\ \overline{F_{x\text{Période}}} &= \sum \overline{F_{x\tau}}\end{aligned}$$

Une simulation MOCAGE a été mise en place dans le contexte des travaux préparatoires au 4^{ème} Rapport d'Evaluation de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate

¹à soumettre à "Atmospheric Chemistry and Physics", avec Béatrice Josse et Vincent-Henri Peuch comme co-auteurs

Change), et plus précisément de l'exercice d'inter-comparaison de modèles de Chimie Transport "2030 Photocomp" qui s'est déroulé fin 2004-début 2005. La météorologie correspond aux analyses opérationnelles de l'année 2000 d'ARPEGE, et les émissions sont celles décrites dans *Dentener et al.* (2004).

Les flux d' O_3 à l'échelle du globe de MOCAGE ont été comparés aux résultats de plusieurs autres modèles (18) : ces flux varient entre 534 et 1529 $Tg(O_3) \text{ an}^{-1}$, avec 711 $Tg(O_3) \text{ an}^{-1}$ pour MOCAGE, dans la moyenne des estimations les plus récentes. Le rapport entre les flux des deux hémisphères est proche de deux, et le flux sur les océans représente 30% du flux global. Le cycle saisonnier du flux dans la bande de latitudes 30N-60N est dû au cycle de la vitesse de dépôt, alors que des cycles opposés, moins marqués, apparaissent dans les bandes 0-30S et 0-30N suite à des variations de concentration liées aux feux de biomasse.

Des comparaisons, d'une part avec les simulations de deux modèles de *Emmons et al.* (2003) (flux mensuels sur les domaines 30N-90N et 60N-90N de février à juin), et d'autre part avec celles rapportées dans *Liang et al.* (1998) (flux saisonniers sur le continent nord-américain), ont révélé des caractéristiques communes, comme dans les variations temporelles et dans l'estimation quantitative de certains flux ; des différences notables ont aussi été mises en évidence, et ceci plaide pour la mise en place d'exercices supplémentaires de validation à l'échelle continentale des deux termes qui déterminent les flux de dépôt, soit la concentration en surface et la vitesse de dépôt sec.

Nous avons ensuite comparé nos flux de dépôt de NO_2 et de HNO_3 sur les Etats-Unis et l'Europe de l'Ouest avec ceux de *Holland et al.* (2004), calculés à partir de concentrations de surface mesurées par des réseaux d'observations "permanents" (période de mesures utilisée 1978-1994) et de vitesses de dépôt modélisées. Les différences entre MOCAGE et *Holland et al.* (2004) s'expliquent en partie par les caractéristiques de réseau de mesures qui induisent des biais dans les flux spatialisés à l'échelle des continents. Des différences entre les flux de NO_2 sont dues aussi à des différences entre les vitesses de dépôt ; *Holland et al.* (2004) estiment que les incertitudes sur ces vitesses de NO_2 sont très grandes.

Le dépôt total d'espèces azotées que nous avons calculé (dépôt de $NO + NO_2 + PAN + HNO_3$) est largement dominé par le dépôt de HNO_3 , et un tiers du dépôt global a lieu sur les océans.

Dans la seconde partie de cet article, le module de dépôt sec de MOCAGE a été évalué dans les régions tropicales étant donnée l'importance des tropiques dans la chimie de l'atmosphère du globe tout entier, et dans la perspective de la campagne AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) qui s'intéressera à la variabilité et à la prédictabilité de la mousson africaine, avec des périodes d'observations spéciales en 2006.

Nous avons comparé les sorties du modèle avec des observations des vitesses de dépôt de l' O_3 et du NO_2 , ainsi qu'avec des observations des différentes résistances, aérodynamique, quasi-laminaire et de surface. Les simulations sur les deux points de grille MOCAGE en forêt équatoriale retenus, l'un sur l'Afrique Centrale et l'autre sur l'Amazonie, se sont révélées très inférieures aux observations, surtout en Afrique (vitesse moyenne maximum sur une période de deux mois de 0.36 cm s^{-1} versus 1.5 cm s^{-1}). Notre sous-estimation des vitesses de dépôt de l' O_3 sur les forêts équatoriales peut être en partie expliquée par un forçage météorologique inadéquat, plus précisément en termes de rayonnement solaire et de contenu en eau du sol. Concernant ce dernier, des observations ont montré que les forêts équatoriales ne seraient pas sensibles au stress hydrique; nous proposons donc une modification simple de la paramétrisation de la résistance stomatale sur ces écosystèmes qui la rende indépendante de l'humidité du sol. De plus, des campagnes de mesure devraient avoir pour objectif de mieux caractériser la résistance stomatale minimum des forêts équatoriales, la sensibilité à ce paramètre étant cruciale.

Sur les couverts non forestiers, les simulations de MOCAGE, pour l' O_3 et le NO_2 , sont satisfaisantes durant la journée, mais sous-estiment le dépôt pendant la nuit. Les différentes résistances simulées ont été confrontées à celles observées en 1999 sur un site de prairies en Amazonie : la résistance de surface de NO_2 mesurée la nuit est comparable à celle mesurée la journée; pour l' O_3 , elle est inférieure. Nous modélisons des résistances de surface en moyenne bien plus élevées la nuit que la journée. D'autres études sont nécessaires pour comprendre le cycle diurne observé ici.

Abstract

Dry deposition fluxes of ozone and reactive nitrogen species have been computed at the global and continental scales with the Chemistry and Transport Model MOCAGE. Comparison of these fluxes with recent simulations from other global models or with fluxes deduced from direct observations showed that, though there was some agreement at the yearly global scale, notable differences appeared over regional domains and/or seasons, both due to differences in the atmospheric concentrations and in the computed deposition velocities. In the second part of this paper, in view of the importance of the tropics in the chemistry of the global atmosphere, and in the perspective of the AMMA campaign, multidisciplinary project that aims at addressing the understanding of the West African monsoon, the MOCAGE deposition velocity parameterization was tested over tropical regions. We compared model outputs with observations of both O_3 and NO_2 deposition velocities and of its various components: aerodynamic, quasi-laminar, and surface resistances. We performed sensitivity tests to the various terms of the stomatal resistance, that follows a Jarvis-type meteorological approach. MOCAGE appears to underestimate O_3 deposition velocity over equatorial forests; this can be explained partly by inadequate meteorological forcings, such as solar radiation and soil water content. In addition, it seems that the parameterization of the stomatal response to hydric stress should be specifically adapted for use in these ecosystems. Furthermore, as the sensitivity to the minimum stomatal resistance is strong, further work should be done to better characterize this biological parameter in equatorial forests. Over non-forested covers, MOCAGE outputs, both for O_3 and NO_2 , are quite satisfactory for day values, and underestimate deposition at night. Modeling developments should particularly consider night-time conditions.

Key words: Ozone and nitrogen oxide dry deposition, Deposition velocity, Big-leaf approach, Chemistry and Transport Model, Tropical regions.

3.2 Introduction

The global budget of an atmospheric trace gas consists of three quantities: its source, sink and burden. The source strength is the sum of all sources, including emissions and in-situ chemical production; likewise, the sink strength has several independent components (*Prather et al.*, 2001). We focus in this paper on the sink due to the loss by dry deposition at the earth surface. We consider ozone (O_3), as O_3 drives the oxidative state of the atmosphere and is one of the two species on which relies the parameterization of dry deposition we adopted (*Wesely*, 1989; *Michou and Peuch*, 2002). In addition, surface O_3 is of particular importance as it can have detrimental effect on human health and on

crops, and better understanding of the factors controlling the tropospheric O_3 budget is at present a major research priority in the field of climate change. Nitrogen oxides (NO_x) catalyze tropospheric O_3 formation and, though nitrogen deposition is less documented than the one of O_3 , a number of surface measurements of dry deposition of nitrogen dioxide (NO_2) and nitric acid (NHO_3) have become available, making the comparison with modeling outputs worthwhile. We present in the first sections of the paper results concerning deposition fluxes at the global and continental scales. Then in the rest of the paper we focus on tropical regions, as tropical biomes exhibit some of the most dynamic and complex but little documented biogeochemistry on Earth. Field campaigns conducted in the last twenty years have confirmed the importance of the tropics on the regional and global composition and chemistry of the atmosphere. Fluxes of many trace gas species are expected to be important, due to high temperature and humidity, intense sunlight, and biomass burning. These fluxes depend largely on the vegetation cover, and rapid changes of tropical ecosystems due to anthropogenic deforestation complicate even further their evaluation. *Fan et al.* (1990) (and references therein) indicated that O_3 in these regions may be an important contributor to the global budget, and that deposition to tropical forests was a significant sink.

MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle) is the multi-scale 3D Chemistry and Transport Model (CTM) of Météo-France, covering scales from the regional to the planetary one, and extending from the surface up to the middle stratosphere (*Peuch et al.*, 1999). The surface module of MOCAGE includes dry deposition of gaseous species and aerosols (*Nho-Kim et al.*, 2004): to compute realistic time-dependent fluxes at the surface, a 2D interface (*Michou and Peuch*, 2002) between MOCAGE and ARPEGE (*Courtier et al.*, 1991), the French operational numerical weather prediction model, was developed. Dry deposition of about a hundred compounds including O_3 , sulfur dioxide, nitrogen-containing compounds, as well as long-lived and short-lived intermediates organic compounds, was parameterized on the basis of *Wesely* (1989), using the "big-leaf" resistance approach, but with a specific parameterization for the stomatal resistance depending upon environmental factors (e.g. soil wetness). The coupling with meteorological analyses allows the study of specific events.

We present in sections 3.3 and 3.4 results concerning dry deposition fluxes of MOCAGE, that we compare with observations, when available, and with other recent model results. Then after a short description in section 3.5 of elements on the temporal and spatial variability of MOCAGE O_3 dry deposition velocities over tropical regions, we present an evaluation of O_3 and NO_2 velocities over these regions, focusing on O_3 deposition velocity over equatorial forests in section 3.6, and on non-forested tropical covers in section 3.7.

3.3 O_3 deposition flux

Calculating the abundances of chemically reactive greenhouse gases in response to projected emissions requires models that can predict how the lifetime of these gases are changed by an evolving atmospheric composition. The Third Assessment Report (TAR) of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) focused in particular on predicting changes in the oxidative state of the troposphere, specifically O_3 and OH (Prather *et al.*, 2001). Several research groups had already studied and predicted changes in the global tropospheric chemistry, and the IPCC TAR sought to establish a consensus in these predictions, using a standardized set of scenarios. It provided results for well constrained atmospheric simulations performed by eleven 3D global CTMs that included the treatment of non-methane hydrocarbon chemistry. One of these simulations represented the current (year 2000) atmosphere: though modeled tropospheric concentrations generally agreed with observations, yet the individual budget components, sources and sinks, varied greatly. Modeled O_3 surface sinks ranged from 500 to 1200 $Tg(O_3) yr^{-1}$ (see Table 3.1), and were very comparable to the stratospheric O_3 influx into the troposphere (400 - 1400 $Tg(O_3) yr^{-1}$).

Since Prather *et al.* (2001) a number of publications have also presented O_3 budgets. Deposition fluxes may differ by region/model because of differences in the geography of the emissions, the strength and quality of the atmospheric transport, the chemical reactions involved from emission to deposition, and the processes involved to calculate the dry deposition. Table 3.1 summarizes, for various recent models, these model characteristics that have a major impact on surface exchanges, including horizontal and vertical resolutions at the surface, number of species in the chemical scheme, emissions inventories and dry deposition scheme used. Horizontal resolutions and thickness of the lowest layer of the models vary, from $4^\circ \times 5^\circ$ and ≈ 130 m for the IMPACT model (Rotman *et al.*, 2004), to $1.9^\circ \times 1.9^\circ$ for MATCH-MPIC (Kuhlmann *et al.*, 2003), and ≈ 40 m for MOCAGE. Description of chemistry has also evolved with models including an increasing number of Volatil Organic Compounds (VOC), using chemical schemes formerly developed for regional air quality concerns. Emission inventories also differ, the main differences being in the scaling of the biogenic VOCs, and in the biomass burning inventories used. The emission of isoprene by vegetation is associated with large uncertainties: Prather *et al.* (2001) indicated that there was a serious discrepancy between the isoprene emissions derived by Guenther *et al.* (1995), based on a global scaling of emission from different biomes, about 500 $Tg C yr^{-1}$, and those used in the IPCC TAR for global chemistry-transport modeling exercise, about 200 $Tg C yr^{-1}$; when larger isoprene fluxes are used in the CTMs, many observational constraints on CO and even isoprene itself are poorly matched. This highlights a key uncertainty in global modeling of highly reactive trace

Dry dep. scheme	Spa. res. (long./lat.)	Lowest layer	Emissions	Chem. sch.	Dry dep. flux Global (NH/SH)
<i>ECHAM4/CBM-4</i> Roelofs et al. (2000) Wesely (1989) + Ganzeveld et al. (1998)	$\approx 3.75^\circ \times 3.35^\circ$	≈ 60 m	EDGAR v2.0, GEIA Guenther et al. (1995) reduced Biom. burn. Hao and Liu (1994)	37 species	668
<i>GEOS</i> Bey et al. (2001) Wesely (1989) + Wang et al. (1998)	$2^\circ \times 2.5^\circ$	≈ 100 m	GEIA yearly scaled Guenther et al. (1995) reduced Biom. burn. Wang et al. (1998)	80 species	1070 (740/330)
<i>MOZART</i> Horowitz et al. (2003) Wesely (1989) + monthly means	$2.8^\circ \times 2.8^\circ$	≈ 100 m	from EDGAR v2.0 Guenther et al. (1995) reduced Biom. burn. Hao and Liu (1994); Andrea and Merlet (2001)	63 species	857 (583/274)
<i>MATCH-MPIC</i> Kuhlmann et al. (2003) Wesely (1989) + Ganzeveld et al. (1998)	$\approx 1.9^\circ \times 1.9^\circ$	≈ 90 m	from EDGAR v2.0 Guenther et al. (1995) reduced Biom. burn. Galanter et al. (2000)	54 species	820 (550/260)
<i>LMDz-INCA</i> Hauglustaine et al. (2004) Wesely (1989)	$3.8^\circ \times 2.5^\circ$	≈ 140 m	EDGAR v3.2 Biom. burn. Hao and Liu (1994); Andrea and Merlet (2001)	33 species	1090 (695/395)
<i>IMPACT</i> Rotman et al. (2004) Wesely (1989) + Wang et al. (1998)	$4^\circ \times 5^\circ$	≈ 130 m	GEIA Guenther et al. (1995) Biom. burn. several ref.	100 species	826
<i>TOMCAT</i> O'Connor et al. (2004) Bernsten and Isaksen (1997)	$2.8^\circ \times 2.8^\circ$	≈ 70 m	Prather et al. (2001) Biom. burn. Hao and Liu (1994)	48 species	1529
<i>MOCAGE</i> , this study Wesely (1989) + Noilhan and Mahfouf (1996)	$2^\circ \times 2^\circ$	≈ 40 m	Dentener et al. (2004) Guenther et al. (1995) Biom. burn. Dentener et al. (2004)	118 species	711 (517/194)
<i>IPCC TAR 2001 : 11 CTMs</i> Prather et al. (2001)					534 - 1178

Table 3.1 - Annual global dry deposition of O_3 ($Tg(O_3) yr^{-1}$).

gases: namely, what fraction of primary emissions escapes immediate reaction/removal in the vegetation canopy or immediate boundary layer and participates in the chemistry on the scales represented by global models. Differences in the dry deposition parameterization also exist, although in the most recent models parameterizations are based on the *Wesely* (1989) approach (with sometimes important differences in the formulation of certain key resistance terms, as in MOCAGE for instance), except in the TOMCAT model (*O'Connor et al.* (2004), see Table 3.1).

For the most recent models, listed in Table 3.1 separate from the models of the IPCC TAR 2001, the range of the O_3 dry deposition fluxes, over the entire globe and one year, is of 668 - 1529 Tg(O_3) yr⁻¹, with a shift towards somewhat higher limits than the IPCC TAR range (534 - 1178). MOCAGE simulation, whose deposition flux results are shown here, was conducted in the context of the IPCC Fourth Assessment Report, and more specifically in the framework of the 2030 Photocomp multi-model experiment. In this experiment, a variety of models (CTMs and Climate Chemistry Models) explore the expected range of surface O_3 concentrations, assuming new emission scenarios described in *Dentener et al.* (2004). We present here results that correspond to the baseline, or so-called S1, scenario concerning the year 2000. MOCAGE meteorological forcing consisted in the 6-hourly operational analyses of ARPEGE for the year 2000, the chemical scheme in the RACMOBUS scheme that includes a very detailed treatment of non-methanic hydrocarbons, in total 118 species to account for tropospheric and stratospheric chemistry (see *Dufour et al.* (2004)). Dry deposition fluxes have been integrated from instantaneous dry deposition fluxes (moles m⁻² s⁻¹), which are the product of the gas concentration at the model lowest level (moles m⁻³) and of its dry deposition velocity (m s⁻¹). The MOCAGE global deposition flux of 711 Tg(O_3) yr⁻¹ is in the low range of the recent models. For all models however, the Northern hemisphere flux/Southern hemisphere flux ratio is of the order of 2, from 1.8 for LMDz-INCA to 2.2 for GEOS and a little larger for MOCAGE (2.7). Both the hemispheric repartition of land and ocean, that induces higher deposition velocities in the Northern hemisphere, and the hemispheric repartition of industrialized regions, that generate higher surface O_3 concentrations, contribute to this unequal repartition of the fluxes. Figure 3.1 shows the spatial distribution of the MOCAGE O_3 deposition flux, in kg(O_3) ha⁻¹ yr⁻¹, and illustrates this uneven repartition both parts of the Equator: continental fluxes are higher than 80 kg(O_3) ha⁻¹ yr⁻¹ over large parts of the USA, Western Europe, India and China, and oceanic ones between 10 and 20 kg(O_3) ha⁻¹ yr⁻¹ over oceans North of the Equator. Deposition over oceans amounts to 218 Tg(O_3) yr⁻¹, that represents about 31% of the global flux. This proportion is very close to the one reported by *Kuhlmann et al.* (2003) for the MATCH-MPIC model (30%).

Seasonal variations are presented in Fig. 3.2: MOCAGE monthly deposition over the

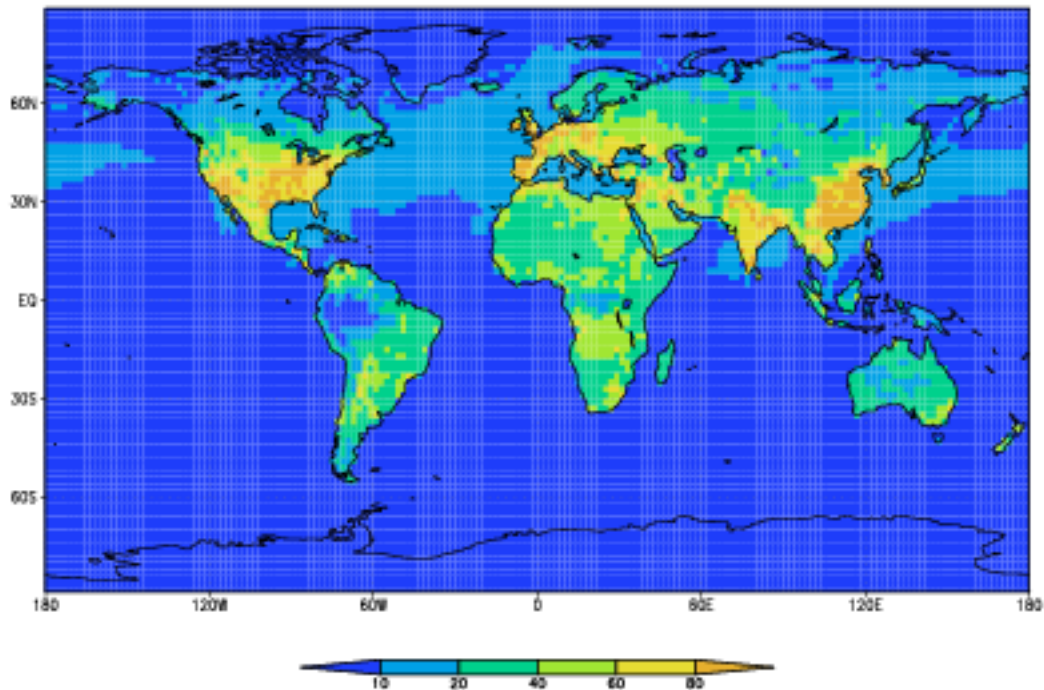


Figure 3.1 - Annual dry deposition of O_3 ($kg(O_3) ha^{-1} yr^{-1}$).

globe almost doubles between December and June (39 to 73 $Tg(O_3)$). These monthly variations are somehow smaller than those of the IMPACT model, with an earlier peak in May and June for MOCAGE, MOCAGE and IMPACT being very close during the first months of the year, relative monthly differences being always lower than 32% (in December). Global monthly variations are primarily due to the seasonal cycle in the 30N-90N band, where fluxes increase from 10 $Tg(O_3)$ in January to 37 $Tg(O_3)$ in May, mainly because of an increase in the deposition velocity due to changes in the atmospheric forcing and in the characteristics of the vegetation. Variations in the tropical band (30S-30N) are smaller, from 25 $Tg(O_3)$ in November to 34 in March. The monthly deposition of the TOMCAT model in the 30S-30N band is always much higher than that of MOCAGE (from 61 in November to 74 $Tg(O_3)$ in July, see Fig. 3.2).

Figure 3.3 further compares MOCAGE outputs over different regions of the world, by presenting MOCAGE results against ones that appear in the literature. The Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox (TOPSE) experiment was conducted 4 February to 23 May 2000 to sample the composition of the troposphere in the northern middle and high latitudes from winter through spring, and investigate the key question of the origin of the Northern Hemisphere O_3 spring maximum that has been observed in O_3 sondes as well as in surface measurements (Emmons *et al.* (2003) and references therein). February to June monthly O_3 deposition fluxes calculated over the 30N-90N and

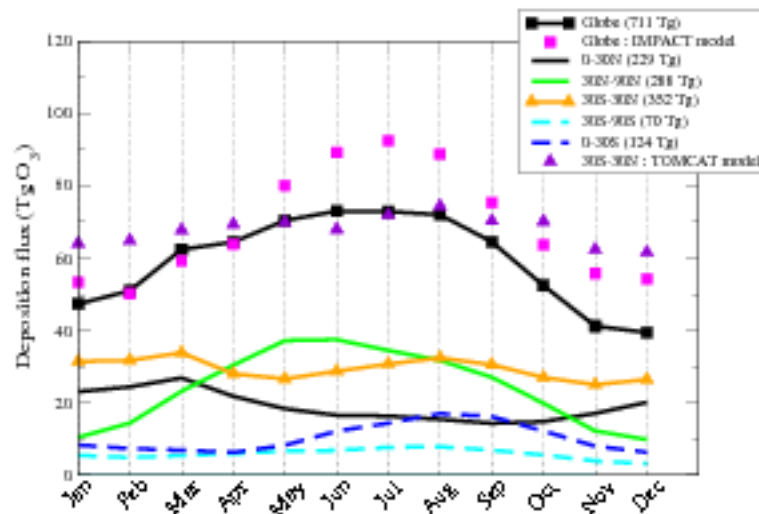


Figure 3.2 - Monthly dry deposition of O_3 , simulated by MOCAGE, over different latitudinal bands, with annual totals (e.g. 711 Tg over the globe), and simulated by the IMPACT (magenta squares) and TOMCAT (violet triangles) models.

60N-90N latitudinal bands by two models, HANK and MOZART evaluated in (*Emmons et al.*, 2003), and by MOCAGE are presented in Fig. 3.3 (a). HANK, MOZART and MOCAGE show similar increases of the deposition flux from one month to the next in these two latitudinal bands. In the 30N-90N band, MOCAGE fluxes are always higher than HANK ones, with however small relative differences (lower than 19%); when compared to MOZART, MOCAGE fluxes are higher in February-March-April, but lower in May and June (-10% and -20% relative differences respectively). In the 60N-90N band, MOCAGE monthly fluxes are higher than both HANK and MOZART ones, except in June, with relative differences lower than 30%. *Emmons et al.* (2003) noted that the rate of O_3 removal by deposition in HANK in late spring was somewhat less than that in MOZART because the O_3 was less, and that both models underestimated O_3 on average. However, *Emmons et al.* (2003) added that this underestimation, consistent with an underestimation of NO_x , was small. Further evaluation of the deposition flux over these regions in late spring, i.e., May and June, when models diverge most, appears appropriate.

Figure 3.3 (b) presents seasonal rates of the O_3 deposition flux, over continental USA (24N - 48N, 126W - 66W), as reported in *Liang et al.* (1998) and simulated by MOCAGE; this figure shows also, in a comparison perspective, MOCAGE outputs over Western Europe and over East Asia. Western Europe extends 36N - 70N, 10W - 40E, as in *Holland et al.* (2004) who investigated nitrogen deposition (see section 3.4), and East Asia covers the same latitudinal bands as the USA (24N - 48N) and extends 106E - 142E. *Liang et al.* (1998) used a continental-scale photochemical model to investigate seasonal budgets

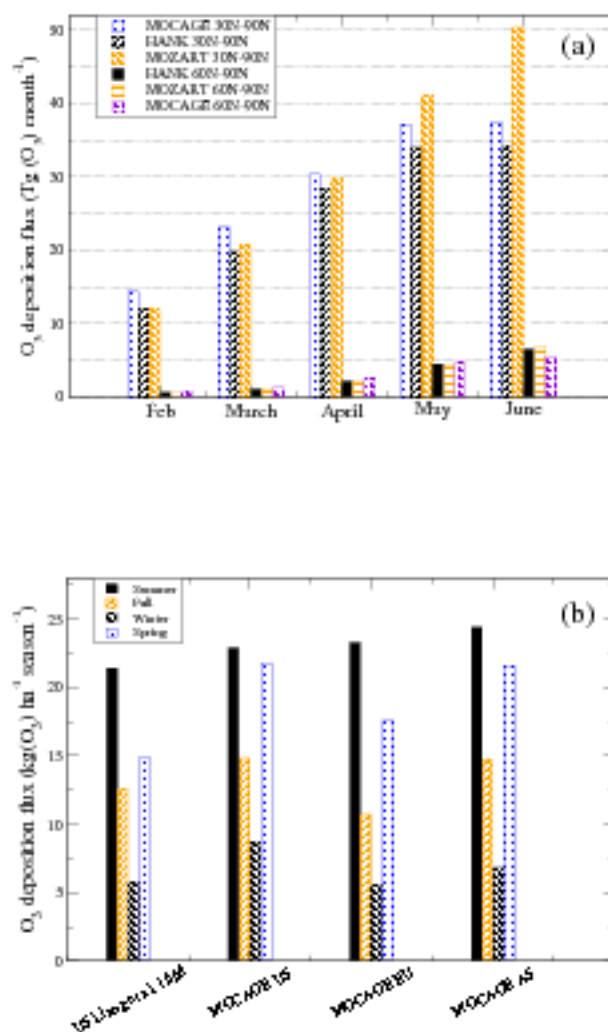


Figure 3.3 - (a) Monthly dry deposition of O_3 over the 30N-90N and 60N-90N latitudinal bands, calculated with the MOCAGE, HANK and MOZART models (see text). (b) Seasonal dry deposition of O_3 over continental industrialized regions of the world, USA (US), Western Europe (EU) and Asia (AS, see text).

of O_3 and NO_y species in the boundary layer over the United States; their model results were evaluated with year round observations. MOCAGE O_3 deposition rates are larger than in Liang *et al.* (1998), for all seasons, relative differences varying from 7% in summer (June, July, August) to 42% in winter (December, January, February), though absolute differences being less than $3 \text{ kg ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$ in summer, fall and winter. Liang *et al.* (1998) presents mean afternoon seasonal surface concentrations of O_3 , and the discrepancy in deposition fluxes in winter is linked to the concentrations that are higher in MOCAGE. MOCAGE deposition rates over the USA and East Asia are very similar, for each season; these rates are higher than those over Europe, except in summer, as the European domain extends further North, over less polluted and colder regions. MOCAGE deposition rates over the American and Asian domains are almost as large in spring (March, April, May) as in summer, in spring due to elevated concentrations and moderate deposition velocities, and in summer because of elevated deposition velocities and medium concentrations.

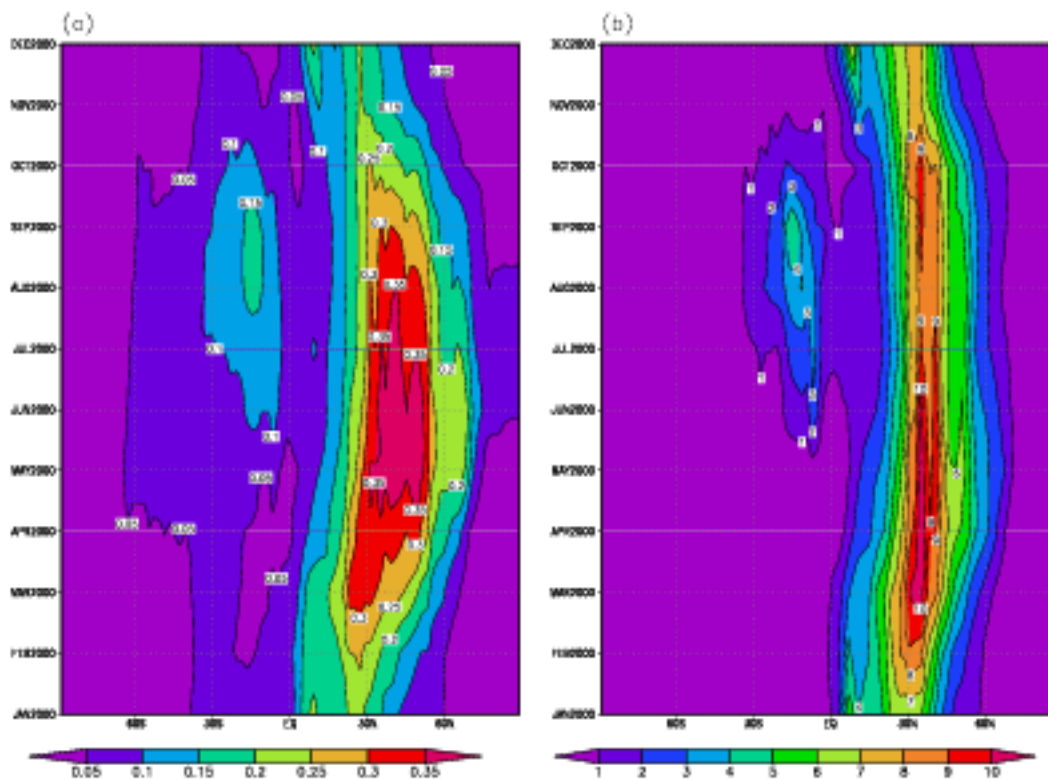


Figure 3.4 - Zonal monthly means over 2° latitudinal bands, from January to December 2000: (a) dry deposition flux of O_3 ($\text{g m}^{-2} \text{ month}^{-1}$), (b) dry deposition flux of HNO_3 ($10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ month}^{-1}$).

Time variations of the deposition fluxes are presented in Fig. 3.4 that shows, as Hovmuller diagrams, zonal monthly means (over 2° latitudinal bands), versus time of the

year, of O_3 and HNO_3 deposition fluxes respectively in (a), and (b). Figure 3.4 outlines that (1) the strong seasonal cycle of the O_3 deposition flux in the temperate latitudes of the Northern hemisphere is driven by the deposition velocity, as the concentration does not show such seasonal cycle (not shown here); (2) in the 0-30S band, a small seasonal cycle exists in the O_3 deposition flux, with maxima from July through September, linked to higher O_3 surface concentration due to biomass burning emissions; (3) at high latitudes, very small deposition velocity prevents deposition any time of the year; (4) for HNO_3 , species that contributes the most to nitrogen deposition (see section 3.4), some seasonal cycle appears in the tropical bands, both sides of the Equator, with higher flux in December-January North of the Equator, and in August-September South of the Equator; (5) finally, the HNO_3 flux is maximum at temperate Northern latitudes where it shows small relative variability with time.

3.4 NO_2 and HNO_3 deposition flux

Holland et al. (2004) focused on nitrogen deposition, wet and dry, over two regions of the Northern hemisphere, the continental USA and Western Europe (same domains as the ones described in section 3.3). Dry deposition fluxes were calculated using concentrations at the surface measured during the period 1978 - 1994, and modeled dry deposition velocities (*Wesely*, 1989). Table 3.2 presents *Holland et al.* (2004) and MOCAGE yearly average, peak (in $kg\ N\ ha^{-1}\ yr^{-1}$), and total ($Tg\ N\ yr^{-1}$) HNO_3 and NO_2 dry deposition fluxes, over these two regions. We also provide results over East Asia (see domain boundaries in section 3.3).

	<i>Holland et al.</i> (2004)			MOCAGE		
	Aver. ($kg\ N\ ha^{-1}\ yr^{-1}$)	Peak ($kg\ N\ ha^{-1}\ yr^{-1}$)	Total ($Tg\ N\ yr^{-1}$)	Aver. ($kg\ N\ ha^{-1}\ yr^{-1}$)	Peak ($kg\ N\ ha^{-1}\ yr^{-1}$)	Total ($Tg\ N\ yr^{-1}$)
<i>HNO_3</i>						
USA	1.35	5.70	1.20	1.62	6.02	1.47
West. Eur.	2.34	11.00	2.27	1.48	4.37	1.12
Asia	-	-	-	2.15	6.15	1.04
<i>NO_2</i>						
USA	-	-	-	0.54	4.85	0.49
West. Eur.	1.30	11.2	1.24	0.61	3.61	0.46
Asia	-	-	-	0.66	4.96	0.32

Table 3.2 - Annual global dry deposition of HNO_3 and NO_2 over three industrialized regions of the globe (see text).

Numbers in Table 3.2 are valid for deposition over land only. HNO_3 average, and thus total, MOCAGE flux is higher than the one of *Holland et al.* (2004) over the USA, and lower over Western Europe. Particularly, HNO_3 MOCAGE peak rate over Europe is less than half that of *Holland et al.* (2004) (4.37 versus 11.0), and this is discussed later on. For NO_2 , *Holland et al.* (2004) total deposition over Western Europe is about twice larger than MOCAGE one. Discrepancies between MOCAGE and *Holland et al.* (2004) can be attributed to several causes: with regard to concentrations, large differences are expected in observations made near urban/industrial sources or at remote/rural sites. *Holland et al.* (2004) used the CASTNet observations over the USA and EMEP observations over Europe, and noted that, on the one hand, within the USA, the practice of locating sites at remote locations far from sources undersampled deposition, whereas the countries within Europe that have the greatest emissions had devoted the most efforts to deposition measurements, providing a bias towards higher estimates of deposition: these drawbacks of the observation networks lead to higher confidence into the MOCAGE outputs. Furthermore, *Holland et al.* (2004) noted that their estimates of dry deposition fluxes were less robust than those of wet deposition fluxes, and called for a comprehensive comparison of dry deposition model estimates and direct flux measurements (see references therein). *Holland et al.* (2004) added that a critical evaluation of the estimated NO_2 deposition was required because of the balance between leaf uptake and release of NO_2 . With regard to deposition velocities, we computed with MOCAGE a mean annual value over the USA of 1.9 cm s^{-1} , quite comparable to the mean of *Holland et al.* (2004) (1.54 cm s^{-1}). As for NO_2 , the MOCAGE mean over Europe is of 0.14 cm s^{-1} , less than half the value reported in *Holland et al.* (2004) (0.34 cm s^{-1}). *Holland et al.* (2004) questioned this high value of 0.34 cm s^{-1} , and indeed the differences in MOCAGE and *Holland et al.* (2004) NO_2 fluxes can largely come from such differences in deposition velocities.

Table 3.3 shows additional results over the US domain, by season, for NO_x , PAN and HNO_3 , both from *Liang et al.* (1998) and MOCAGE.

Season	Summer (JJA)	Fall (SON)	Winter (DJF)	Spring (MAM)
NO_x <i>Liang et al.</i> (1998)	0.077	0.094	0.064	0.092
NO_x MOCAGE	0.092	0.108	0.101	0.091
PAN <i>Liang et al.</i> (1998)	0.030	0.015	0.004	0.020
PAN MOCAGE	0.037	0.027	0.009	0.025
HNO_3 <i>Liang et al.</i> (1998)	0.470	0.441	0.400	0.447
HNO_3 MOCAGE	0.370	0.372	0.278	0.469

Table 3.3 - Seasonal dry deposition of NO_x over the conterminous US (see text, $Gmol \text{ day}^{-1}$).

For HNO_3 and PAN, lowest deposition rates appear in winter. The change of deposition rate is especially important for MOCAGE HNO_3 , due to lower concentrations in winter, linked to variations in the chemical transformations, and to much lower deposition velocities. The latter are the consequence of the combination of a reduced turbulence in conjunction with winter continental cold weather conditions, and of increased surface resistance, either due to the presence of snow, or to a temperature correction applied to the surface resistance (see *Michou and Peuch (2002)*). MOCAGE NO_x highest deposition appears in the fall; the seasonal cycle of NO_x surface concentrations, with winter maxima and summer minima, due to the differences in turbulence (planetary boundary height) and in photo-chemical activity, is counter-balanced by the seasonal cycle of deposition velocities. MOCAGE and *Liang et al. (1998)* are often within 20%, except for PAN in fall and winter, and for HNO_3 in winter. *Liang et al. (1998)* compared their model results with observations at the Harvard Forest site, 1-2 days downwind a major source region: model dry deposition fluxes were much larger than observations (a factor 2 to 3), except in the fall, but then the model turbulence, and therefore the dry deposition was too low. MOCAGE total $NO_x+PAN+HNO_3$ flux is lower than *Liang et al. (1998)* one, except in the spring, and hence closer to observations.

Finally, Fig. 3.5 shows the spatial distribution of the annual dry deposition flux of $NO+NO_2+PAN+HNO_3$. This distribution is quite comparable to the one that appears in *Hauglustaine et al. (2004)*, as *Hauglustaine et al. (2004)* presented wet+dry deposition and indicated that this total distribution was almost equally distributed between wet and dry deposition. Similar MOCAGE and *Hauglustaine et al. (2004)* largest deposition rates appear over the USA, Western Europe and East Asia ($> 5.5 \text{ kg(N) ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$), corresponding also to the main regions of NO_x anthropogenic emissions. Deposition over these regions (as defined in this article) amount respectively to 12%, 10% and 8% of the global deposition; deposition over oceans is significant, about 31% of the global total (40% in *Hauglustaine et al. (2004)*). However, MOCAGE simulates lower rates than *Hauglustaine et al. (2004)* over regions in Central Africa and South America. In view of the importance of the tropics in the chemistry of the atmosphere, and in the perspective of the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) campaign, that aims at addressing both fundamental scientific questions related to the understanding of the west african monsoon variability and practical issues related to prediction and applications, with specific observing periods in 2006, we studied in the second part of this paper (section 3.5 and following) the validity of the MOCAGE deposition velocities over tropical regions.

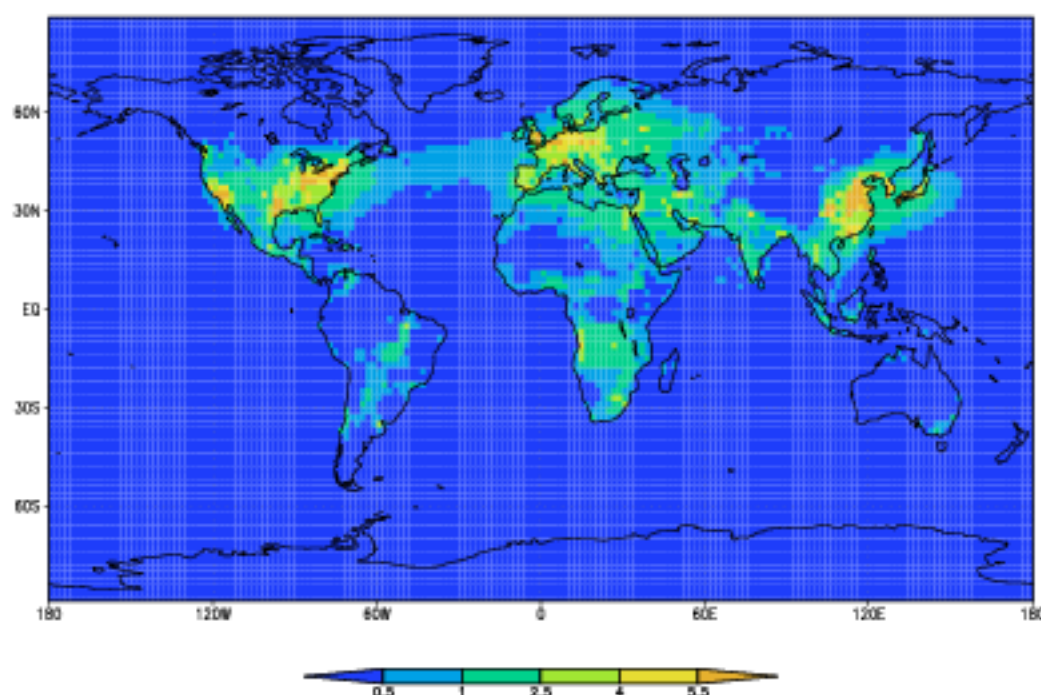


Figure 3.5 - Annual dry deposition of nitrogen reactive species (NO , NO_2 , HNO_3 , PAN , $kg(N) ha^{-1} yr^{-1}$).

3.5 Seasonal features of ozone deposition velocity

We present in the following sections MOCAGE O_3 deposition velocities, at a number of grid points that we could evaluate against observations reported in the literature. Grid point characteristics appear in Table 3.5: Cells 1, 2 and 3 extend from the tropical forests of Democratic Republic of Congo to the dry savanna of southern Chad in Central Africa, while cell 4 is located in the Central Amazonian rain forest of Brazil (see Fig. 3.6). The objective in this section is to present the annual context from which we extracted the 3-hourly outputs that we compare to observations in the next sections.

Cell	Coordinates	LAI	$z_0(m)$	Altitude (m)	Vegetation cover
Cell 1	1N , 21E	6	3.7	344	Equatorial forest
Cell 2	5N , 19E	1.7 - 2.9	0.3	473	Humid savanna
Cell 3	13N , 19E	0.5 - 1.3	0.1	372	Dry savanna
Cell 4	1N , 65W	6	4.0	545	Equatorial forest

Table 3.4 - Coordinates and surface characteristics of the MOCAGE sites (so-called cells) studied (LAI: Leaf Area Index, z_0 : roughness length).

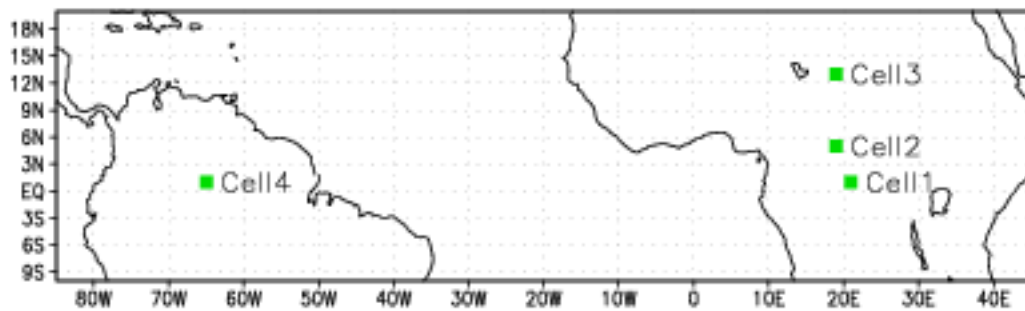


Figure 3.6 - Map locating the MOCAGE sites presented in table 3.5.

Figure 3.7 shows monthly means over the year 2001 of O_3 deposition velocity for cells 1 and 4, both covered by equatorial forests. There is a relatively marked seasonal cycle at cell 1, for both day hours 09 and 12 UTC (10 and 13 local time respectively), with the highest values at 09 UTC comprised between 0.41 and 0.73 $cm\ s^{-1}$, depending on the month. At cell 4, the highest values appear from April to August, and maxima at 15 UTC (11 local time) are higher than those at cell 1 (range: 0.57 – 0.89 $cm\ s^{-1}$). Deposition velocity cycles are quite comparable with those of water soil content, at both cells (see Fig. 3.8). These water cycles are qualitatively in agreement with observations: *Andreae, M. O., et al. (2002)* reported two marked seasons for the Manaus region close to cell 4 (November-May wet; June-October dry), with however rainfall present throughout the year, while *Cros et al. (2000)* described rainfall evenly distributed in Africa near the equator, although some seasonality was apparent. For cell 4, the mean monthly incoming solar radiation (at 15 UTC) follows a cycle inverse to the soil water content cycle, as could be expected, whereas radiation and water content do not exhibit such patterns at cell 1. Elements on the impact of these two meteorological variables on deposition velocity are provided in section 3.6.

We present in Fig. 3.9 MOCAGE outputs at 12 UTC during two two-month periods of 2001, June-July and November-December, for the African cells that correspond to a variety of vegetation covers, and extend over a number of latitudes. We chose these periods, again to coincide with available observations (November-December as in (*Cros et al., 2000*)), and to represent opposite times of a year. Seasonal differences in deposition velocities (see Fig. 3.9 (a)) at cells 1 and 2 were due to differences in surface resistances R_s (see 3.9 (b)). We also noted that, for both cells, seasonal differences in the aerodynamic R_a and quasi-laminar R_b resistances (not shown here) were much lower than those in the surface resistance, and that they were counterproductive. For instance, at cell 1 mean values of R_a were 40.3 in June-July, 33.7 in November-December, of R_b 43.2 and 37.5 and of R_s 156.3 and 233.6 $s\ m^{-1}$.

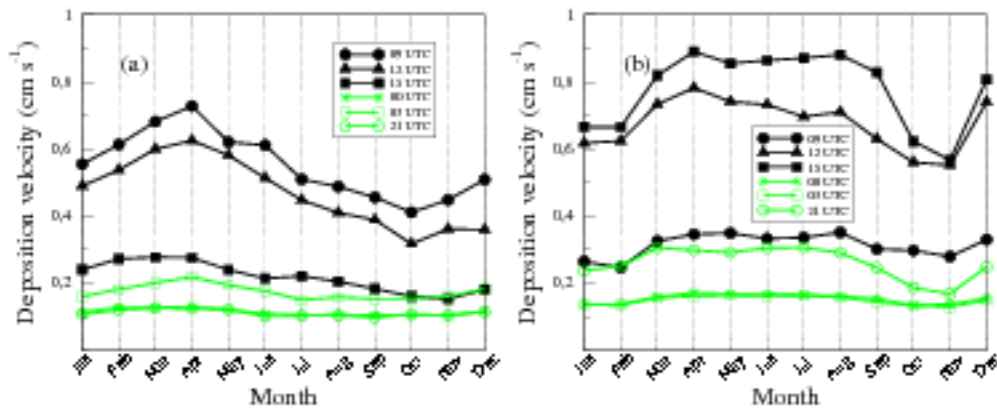


Figure 3.7 - Monthly means (2001) of MOCAGE O_3 deposition velocity at different hours, over equatorial forests: (a) cell 1 (Congo) - (b) cell 4 (Brazil).

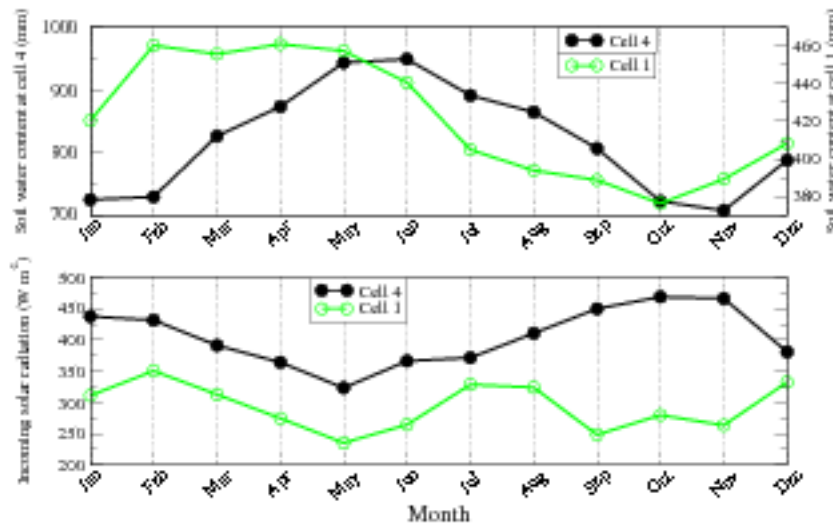


Figure 3.8 - Monthly means (2001) at cells 1 and 4: above MOCAGE soil water content, below: incoming solar radiation at 12 UTC (cell 1) and 15 UTC (cell 4).

3.6 Evaluation of MOCAGE ozone deposition velocity over equatorial forests

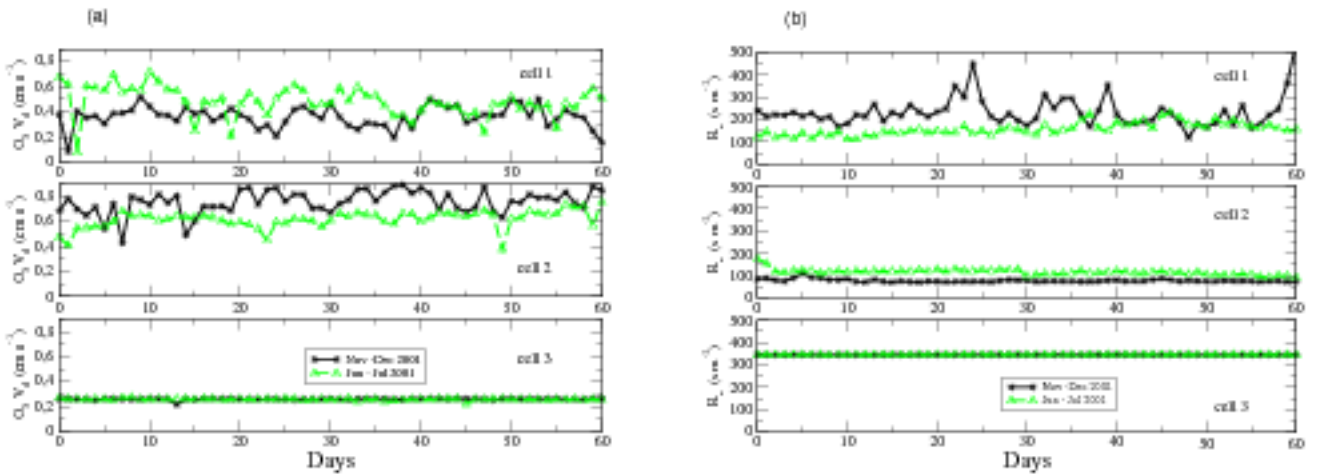


Figure 3.9 - (a) MOCAGE O_3 deposition velocity and (b) surface resistance at 12 UTC at three African cells (see text) during two two-month periods.

3.6 Evaluation of MOCAGE ozone deposition velocity over equatorial forests

We compared our results over equatorial forests with measurements of *Cros et al.* (2000) in Africa, and of *Fan et al.* (1990) in Amazonia. *Cros et al.* (2000) focused on Equatorial Africa where the EXPRESSO experiment took place in November-December 1996 and reported airborne eddy correlation O_3 fluxes in the lower layers of the atmosphere; *Fan et al.* (1990) performed eddy correlation measurements of O_3 fluxes in the Central Amazon forest, near Manaus, in April and May 1987 as part of the NASA/INPE ABLE2b mission. We selected MOCAGE outputs at 12 UTC for Africa-cell 1, and 15 UTC for Amazonia-cell 4 (to guarantee same local hours) during November-December that coincide with the period of observations in Africa, and June-July that had the highest modeled velocities in 2001 at the Amazonian cell. Differences between modeled O_3 deposition velocities of Africa and Amazonia are striking and reach $0.7\ cm\ s^{-1}$ (see Fig. 3.10). Mean observed O_3 deposition velocities and corresponding resistances are presented in Table 3.6 together with MOCAGE two-months averages (November-December 2001 at 12 UTC for Africa and June-July at 15 UTC for Amazonia). Large discrepancies between these mean observed and modeled values appear, especially in Africa.

	R_a obs	R_a mod	R_b obs	R_b mod	R_c obs	R_c mod	V_d obs	V_d mod
Cell 1 (Nov-Dec)	3.7	33.7 (81.5)	27.5	63.9 (87.4)	35	233.6 (68.9)	1.5	0.36 (0.08)
Cell 4 (Jun-Jul)	10	10.1 (2.1)		16.2 (4.7)	45 (inclu. (R_b))	89.8 (7.9)	1.8	0.87 (0.08)

Table 3.5 - Observed and MOCAGE mean R_a , R_b , R_c (in $s\ m^{-1}$) and O_3 deposition velocity (in $cm\ s^{-1}$), MOCAGE standard deviations in parenthesis.

3.6.1 Aerodynamic resistance

Apart from representativity (in time and space) errors, part of the problem in Africa comes from the modeled aerodynamic resistances, that are largely overestimated on certain days. For instance at 12 UTC on 2 November $R_a = 609\ s\ m^{-1}$ and on 8 December $R_a = 220\ s\ m^{-1}$; R_a is then the major contributor to spikes of the deposition velocity (see Fig. 3.10). Such high values of R_a reflect very stable atmospheric conditions and should be questioned, firstly as such conditions are quite unlikely at those latitude and hour, and secondly as the literature illustrates the breakdown of conventional micro-meteorological approaches in stable conditions (*Padro et al.*, 1991; *Wesely and Hicks*, 2000).

As the initial model roughness length was much lower than the observations of *Cros et al.* (2000) at this specific location (3.7 versus 10 m), we conducted a sensitivity study of R_a to the roughness length. We looked at the impact of this change (3.7 m into 10 m) on the 3-hourly values of R_a and of O_3 deposition velocity during the period 1 - 10 June 2001: though there are differences in modeled aerodynamic resistances (see Fig. 3.11 (a)), the impact on the O_3 deposition velocity can be considered as minor: when the velocity is high the relative difference between the two velocities is around 10% because the dominant term in the computation of the velocity is at that time the surface resistance (see Fig. 3.11 (c)). And in the cases of low velocities ($< 0.2\ cm\ s^{-1}$) because of large R_a , velocities remain small (again $< 0.2\ cm\ s^{-1}$) because large R_a are still modeled despite a z_0 of 10 m. So discrepancies between observed and modeled O_3 deposition velocities cannot be quantitatively explained by an inaccurate specification of the roughness length.

3.6.2 Stomatal resistance

As the overestimation of the surface resistance appears to be the main cause for underestimating the O_3 deposition velocity, we analyzed more closely its various terms, and more specifically those of the stomatal resistance R_{stom} that is admitted to drive the surface

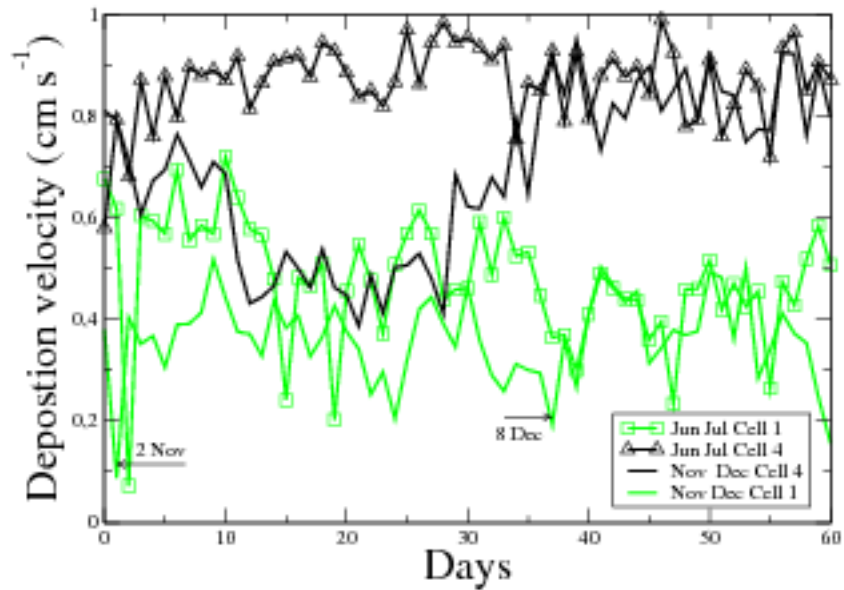


Figure 3.10 - MOCAGE O_3 deposition velocity over two two-month periods, at an African (cell 1) and an Amazonian (cell 4) cells (see text).

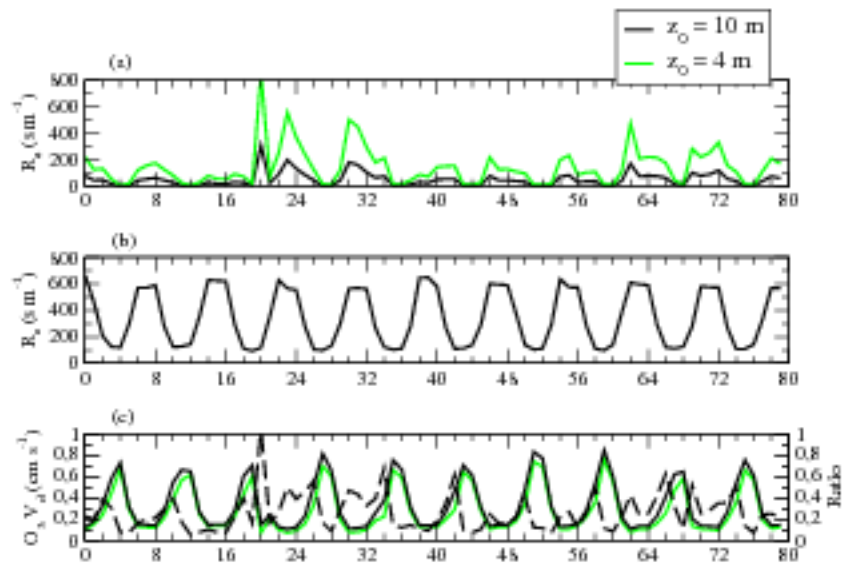


Figure 3.11 - 3-hourly values from 1 to 10 June 2001, for two different roughness lengths, z_0 ($z_0 = 4$ m, and $z_0 = 10$ m): (a) R_d , (b) R_c , (c) O_3 deposition velocity, and ratio $\frac{V_d(z_0=10m) - V_d(z_0=4m)}{V_d(z_0=4m)}$ as a dash line.

resistance at mid-day. The R_{stom} that we use in MOCAGE has been presented in *Michou and Peuch (2002)* and analyzed in the context of Mediterranean regions in *Michou et al. (2004)*: it is based upon *Noilhan and Mahfouf (1996)* and follows the Jarvis-type meteorological approach that attempts to modify a minimum stomatal resistance R_{smin} defined a priori through external factors, such as moisture and radiation availability.

$$R_{stom} \propto \frac{R_{smin}}{LAI} \frac{F_1}{F_2 F_3 F_4} \quad (3.1)$$

where F_1 parameterizes the effect of photosynthetically active radiation (PAR), F_2 describes the availability of water in the root zone for transpiration, F_3 represents the effect of water pressure deficit in air, and F_4 allows for a temperature dependence of the stomatal resistance.

F_1

A possible source of the underestimation of deposition velocities could be related to solar radiation. *Zhang et al. (2001)* presented various estimations of in-canopy PAR and their influence on canopy stomatal resistance and O_3 deposition velocity: they concluded that differences in these estimations lead to significant differences in deposition velocity. In our case, the term that accounts for the PAR in the formulation of the stomatal resistance is as follows:

$$F_1 = \frac{1 + f}{f + \frac{R_{smin}}{R_{smax}}} \quad \text{with} \quad f = 0.55 \frac{F_{solar}}{F_{solarlim}} \frac{2}{LAI} \quad (3.2)$$

where F_{solar} is the incoming solar radiation, $0.55 \times F_{solar}$ represents the PAR, $F_{solarlim}$ is a constant depending on the type of vegetation that represents the PAR compensation point at the leaf scale. In MOCAGE, $F_{solarlim}$ equals 30 W m^{-2} for forests. R_{smax} is a constant (5000 s m^{-1}), R_{smin} depends on the vegetation type, and LAI on the vegetation type and on the period of the year.

We present in Fig. 3.12 O_3 deposition velocity versus incoming solar radiation simulated considering the following hypotheses aimed at maximizing the deposition velocity: (a) the surface resistance equals the stomatal resistance ($R_c = R_{stom}$); (b) the stomatal resistance is unstressed by soil or air humidity and air temperature ($F_2 = F_3 = F_4 = 1$), and is thus only light dependent; (c) R_u and R_b are minimal and equal to 10 s m^{-1} .

The three curves in Fig. 3.12 fulfill these conditions: Case A correspond to results with MOCAGE original settings ($F_{solarlim} = 30 \text{ W m}^{-2}$, $R_{smin} = 250 \text{ s m}^{-1}$). We have noted discrepancies between observed and modeled incoming solar radiation, with

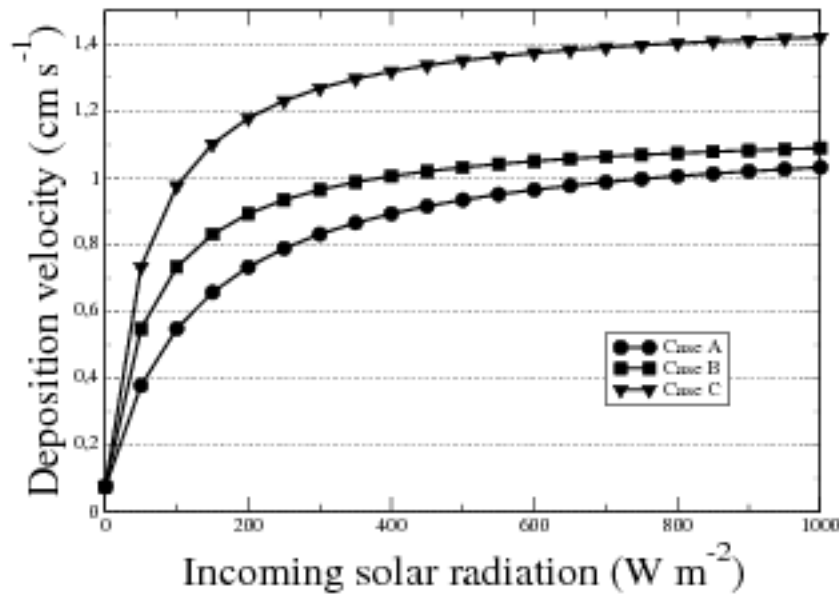


Figure 3.12 - Simulated O_3 deposition velocity against incoming solar radiation, considering a number of hypotheses (see text). Case A: $F_{solarlim} = 30$, $R_{min} = 250$; Case B: $F_{solarlim} = 15$, $R_{min} = 250$; Case C: $F_{solarlim} = 15$, $R_{min} = 175$.

model underestimation of the daily maximum. For instance, at cell 4, mean monthly maximum incoming solar radiation ranged from 323 (in May) to 469 $W m^{-2}$ (in October) whereas *Fitzjarrald et al.* (1990) reported for the Amazonian forest ($2^{\circ}57' S$, $59^{\circ}57' W$), during the wet season (April-May), measured maximum solar radiation above 800 $W m^{-2}$ every day, and *Carswell et al.* (2002) cited similar values, again during the wet season in Amazonia ($1^{\circ}43' S$, $51^{\circ}27' W$). This discrepancy between observed and modeled incoming solar radiation can be attributed to several causes: firstly, both the spatial (2° horizontal grid) and temporal (integrated fluxes over three hours) resolutions of the model data are likely to smooth (in space and time) the incoming fluxes. Secondly, it is known that the parameterization of the convection in ARPEGE (*Bougeault, 1985*) tends to develop convective clouds in the tropical regions earlier and more frequently than observed. Our model underestimation of the solar radiation can lead to significant differences in O_3 deposition velocity: in the case A presented in Fig. 3.12, $V_{dO_3} = 0.86 cm s^{-1}$ with $F_{solar} = 350 W m^{-2}$, while we obtain $V_{dO_3} = 1.00 cm s^{-1}$ with $F_{solar} = 800 W m^{-2}$.

We looked at the influence of the various constants in Eq. 3.2: the 0.55 factor that determines the PAR from the incoming solar radiation, appears to be a high end value. Much lower factors can be found in the literature, down to 0.40 (*Schafer et al., 2002*). When changing this factor from 0.55 to 0.40, deposition velocities diminished and were thus further apart from observations, but relative changes were lower than 10%. We also simulated velocities modifying the $F_{solarlim}$ value from 30 to 15 $W m^{-2}$ (E. Simon personal

communication). Results are presented in Fig. 3.12 under case B ($R_{smin} = 250 \text{ s m}^{-1}$): O_3 deposition velocity is sensibly higher at low incoming solar radiation, about 0.2 cm s^{-1} higher when $F_{solar} = 200 \text{ W m}^{-2}$, but differences are lower when the solar radiation increases.

F_2

Part of the too low deposition velocities of cells 1 and 4 is due to hydric stress: as the F_2 coefficient that represents this constraint gets lower, the stomatal resistance gets higher. In the absence of hydric stress, F_2 equals 1, but in MOCAGE, much lower values exist in the equatorial regions: for instance, the mean F_2 for November 2001 is 0.48 at cell 1 and 0.60 at cell 4. It appears that there are both underestimations of the soil rooting depth and of the soil volumetric water content in MOCAGE: *Calvet et al.* (1998) reported for the Amazon forest (ARME experiment) an annual mean soil water content as high as 3500 mm, for a soil depth of 8 m; the volumetric water content was thus $437 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. These values contrast with the ones used in MOCAGE: the annual mean soil water content was 818 mm at cell 4 and 421 mm at cell 1, respective soil depths 2.1 m and 1.5 m, and volumetric water contents $389 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ and $281 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. *Delire et al.* (1997) went even further on this issue of hydric stress indicating that in these equatorial regions the forest did not show any significant moisture stress, neither during the dry nor during the wet season. Therefore, it appears that, for these ecosystems, the parameterization of the stomatal resistance should be independent of any water stress.

F_3

As *Noilhan and Mahfouf* (1996) indicated that the F_3 parameter (that represents the stomatal closure when the environment becomes drier) was crucial for forests, we conducted a sensibility study over the period 6-10 December 2001: during this period, the O_3 surface resistance at 12 UTC at cell 1 was particularly large and the O_3 deposition velocity variability was caused by variations in F_3 . F_3 reads as follows:

$$F_3 = 1 - \gamma(q_{sat}(T_a) - q_a) \quad (3.3)$$

where T_a , q_a and $q_{sat}(T_a)$ are respectively the air temperature, the specific humidity and the saturated specific humidity at the model lowest level, and γ is a constant, set to 40 for forests.

When changing the γ coefficient from 40, its original value in *Noilhan and Mahfouf* (1996) derived for a coniferous forest from the HAPEX-MOBILHY dataset, to 20, 12 UTC O_3 deposition velocities during this 5-day period changed from 0.30, 0.29, 0.19, 0.36,

0.27 $cm\ s^{-1}$ to 0.37, 0.30, 0.20, 0.42, 0.44 $cm\ s^{-1}$. Thus differences could be significant, up to 0.17 $cm\ s^{-1}$. When changing the γ coefficient from 40 to 10, differences up to 0.25 $cm\ s^{-1}$ appeared.

R_{amin}

Finally, we investigated the impact of changes in R_{amin} , whose values are somehow controversial in the literature (Michou *et al.*, 2004). The original MOCAGE value for equatorial forests had been proposed by Manzi (1993) who indicated that he adjusted the R_{amin} value, to reproduce the Bowen ratio measured in the Amazonian forest, to a value of 250 $s\ m^{-1}$ higher than values observed reported in the literature that varied between 130 and 160 $s\ m^{-1}$. Manzi (1993) noted that the choice of the R_{amin} value depended strongly on the value of the model *veg* parameter, that represents the proportion of vegetation in the model grid cell and determines the soil evaporation, especially for high values of *veg* as this is the case in equatorial regions. Delire *et al.* (1997), who used the same air-soil interface as Manzi (1993), calibrated the R_{amin} to another set of Amazonian observations, minimizing the error on the surface fluxes, and obtained a value of 175 $s\ m^{-1}$. This optimization was realized with the available data lasting for short periods, mostly during the dry season. As a final example, measurements of stomatal resistance to water vapor of a tropical forest in Rondonia, Brazil, as part of the LBA-EUSTACH experiment, during wet to dry and dry to wet season variations in 1999 lead to an R_{amin} value of 200 $s\ m^{-1}$ (Kuhn *et al.*, 2002). We present in Fig. 3.12 simulated O_3 deposition velocity, considering the hypotheses presented above for case A, but setting R_{amin} to 175 $s\ m^{-1}$, as in Delire *et al.* (1997), and $F_{solarlim}$ to 15 $W\ m^{-2}$ (so-called Case C). Differences between case A and case C are striking, up to 0.45 $cm\ s^{-1}$.

Other remarks

It is generally admitted that equatorial forests are a particular efficient sink for O_3 and models are 'tuned' to produce high values of O_3 deposition velocity (Ganzeveld *et al.*, 2002a): Ganzeveld (personal communication) indicated that their model LAI was forced to 10 over tropical forests in order to simulate velocities of 2 $cm\ s^{-1}$. However, recent observations do not seem to confirm these large deposition velocities. A first example appears in Gut *et al.* (2002) that reported measurements made during the dry season (23 September-2 November 1999) at the Reserva Biologica Jarù (RBJ) site of the LBA experiment (Rondonia, Brazil): midday O_3 deposition velocity, measured by eddy-correlation technique at 20 m above the forest canopy was of 0.6 $cm\ s^{-1}$, with a surface resistance term of 130 $s\ m^{-1}$. Another example, that comes again from the LBA experiment: Kuhn *et al.* (2002) reported stomatal resistance to transpiration for trees of a secondary forest,

about 7 km south of the RBJ site: the lowest value of R_{swind} was 33 s m^{-1} (considering an LAI of 6), that gives an $O_3 R_{stom}$ of about 54 s m^{-1} . We considered this R_{stom} value, and by setting the $(R_a + R_b)$ term to a minimum of 20 s m^{-1} , the maximum O_3 deposition velocity was of 1.4 cm s^{-1} . It seems that deposition velocity over equatorial forests should be further investigated, with both observations and modeling.

3.7 Evaluation of MOCAGE ozone and nitrogen dioxide deposition velocity over other tropical landcovers

Table 3.7 presents mean O_3 deposition velocities observed and modeled, over African ecosystems other than tropical forests: cell 2 corresponds to a humid savanna, and cell 3 to a dry grassland savanna. In the column *Cros et al. (2000)* of Table 3.7, the velocity for cell 3 (0.09 cm s^{-1}) has been calculated from the relationship between the LAI and the O_3 deposition velocity proposed by *Cros et al. (2000)* (eq. 7 of their article) that outlines a linear relationship between these two variables.

	<i>Jun-Jul</i>	<i>Nov-Dec</i>	<i>Cros et al. (2000)</i>
Cell 2	0.62 ± 0.07	0.76 ± 0.09	0.75
Cell 3	0.26 ± 0.007	0.26 ± 0.006	0.09

Table 3.6 - MOCAGE O_3 deposition velocity (cm s^{-1}) at 12 UTC, mean \pm standard deviation in June-July 2001 and in November-December 2001, and derived from *Cros et al. (2000)*.

Observations and model outputs agree for cell 2, with very comparable R_b , lower observed R_a , from 5.8 to 7 s m^{-1} for observations, and from 27 (in June-July) to 29 s m^{-1} (in November-December) for MOCAGE outputs, and with a seasonal cycle for MOCAGE R_c (115 in June-July and 78 s m^{-1} in November-December). For cell 3, *Cros et al. (2000)* estimation is clearly lower than model outputs, and the *Cros et al. (2000)* relationship between the LAI and the O_3 deposition velocity does not seem to exist in MOCAGE outputs. We computed O_3 deposition velocity versus LAI, over the two-month period November-December 2001, from a latitudinal band (6S - 10N, 18E - 22E) that comprised 16 MOCAGE cells: no relation appears between the two variables, and neither it does between the velocity and the $\frac{LAI}{R_{stom}}$ parameter over the same region and period; we obtained correlation coefficient of -0.05 and 0.23 respectively. Clearly, meteorological forcing that impacts on the stomatal resistance, and land cover characteristics that influence on

both the stomatal and non-stomatal uptake, prevent from generalizing such simple linear relations.

We present in Table 3.7 observed resistance and deposition velocity values, both for O_3 and NO_2 , described in *Kirkman et al. (2002)*: measurements of $NO - NO_2 - O_3$ exchange have been performed during two seasons of 1999 over a cattle pasture in Rondonia ($10^{\circ}45'S$, $62^{\circ}21'W$), and were among the first observations from a soil and grassland environment in the tropics where uptake resistance was measured on a daily basis. We show here results only for the period 24 September-27 October 1999, “dry-wet” transition ($LAI=2.1$, $z_0 = 0.11 m$) as *Kirkman et al. (2002)* indicated that O_3 deposition velocities showed little seasonal difference during 1999. Day observations fall between 06 and 18 local time.

	R_a day	R_a night	R_b day	R_b night	R_c day	R_c night	V_d day	V_d night
NO_2 median	23 (26)	51 (104)	23 (23)	33 (46)	209 (243)	229 (1055)	0.4 (0.3)	0.3 (0.08)
NO_2 IQR	13 (28)	76 (151)	16 (18)	41 (42)	182 (112)	149 (150)	0.6 (0.1)	0.6 (0.02)
O_3 median	23 (26)	51 (104)	23 (23)	33 (47)	106 (129)	65 (252)	0.6 (0.5)	0.5 (0.3)
O_3 IQR	13 (28)	76 (151)	17 (18)	41 (42)	101 (31)	50 (13)	0.8 (0.2)	0.7 (0.1)

Table 3.7 - Observed (*Kirkman et al., 2002*) R_a , R_b , R_c (in $s m^{-1}$) and O_3 deposition velocity (in $cm s^{-1}$) and MOCAGE values in parenthesis (see text).

MOCAGE outputs from which median and Inter Quartile Range (IQR, difference between the upper and the lower quartiles) have been calculated are those of October 2001, 12, 15 and 18 UTC for day values, and 00, 03 and 21 UTC for night values. The MOCAGE cell chosen is the closest to the observations with comparable vegetation cover characteristics ($17S$, $59W$, $LAI=3.3$, $z_0 = 0.58 m$), the cell of the actual location of the measurement being a forest cell for the model.

Observed and modeled statistical values reported in Table 3.7 are quite comparable for the day values of R_a , R_b , and R_c , both for O_3 and NO_2 . On the contrary, MOCAGE R_a night median and IQR are about twice larger than the observed ones, and this could be in part explained by the rejection criteria applied to the observations: about 80% of the night-time measurements were rejected during this period of observations because of very low wind speeds and/or high thermal stability. There are important differences in R_c at night that lead to notable differences in deposition velocities both for O_3 , and NO_2 . The lower night-time surface resistances for O_3 reported in *Kirkman et al. (2002)*, linked in particular to “stomatal activity at night” (*Kirkman et al., 2002*) that is in conflict with previous understanding, are not modeled. *Kirkman et al. (2002)* concluded their article saying that further work on forest canopy and pasture soil and plant surface NO_2 and O_3 uptake processes was required to understand the diurnal pattern of canopy resistances

observed in their study. It may be also that wet-skin uptake played an important role in these observations. For NO_2 , MOCAGE R_c at night are about five times higher than observations. This resulted from the parameterization of the various resistances other than the stomatal one that we adopted, as in *Wesely* (1989), that corresponds to observations available when the *Wesely* (1989) scheme was developed. Furthermore, we do not consider currently in the surface module of MOCAGE the rapid in-air reactions between NO , NO_2 , and O_3 that may occur between the soil and the height at which the deposition velocity is computed (about 20 m). *Wesely and Hicks* (2000) noted that such a task represented a significant challenge to modelers, especially if the processes were to be described adequately in regional and large-scale models. (*Ganzeveld et al.*, 2002a,b) presented a two-layer canopy atmosphere-biosphere trace gas exchange model that included the role of the canopy interactions in the net atmosphere-biosphere NO_x exchange fluxes, and was aimed for use at the global scale. Comparisons of the NO_x fluxes calculated by the big-leaf approach, such as the one adopted in MOCAGE, and by this biosphere model confirmed the applicability of the big-leaf approach for polluted regions. However, for relatively pristine sites in the sub-tropics and tropics, where NO_x was a limiting factor in O_3 and hydroxyl chemistry, there were distinct differences between the multilayer and the big leaf NO_x surface fluxes. However, these model results may be somehow in conflict with some observations: *Kirkman et al.* (2002) calculated from their observations a turbulent transport time generally at least an order of magnitude faster than the chemical (between NO , NO_2 and O_3) reaction times. Therefore, they assumed “slow chemistry” between the surface and their measurement height.

3.8 Conclusions

Dry deposition fluxes of ozone and reactive nitrogen species have been computed at the global and continental scales with MOCAGE, the CTM of Météo-France. Comparison of these fluxes with simulations from other models or observations revealed some differences over regional domains and/or seasons; this underscores the need for further direct flux measurements over large networks. In the second part of this paper, we investigated MOCAGE CTM deposition velocities of O_3 and NO_2 in tropical regions by comparing them with observations reported in the literature. MOCAGE apparent underestimation of O_3 deposition velocity over equatorial forests can be explained partly by difficulties in representing tropical meteorology, including solar radiation and soil water content. In addition, it appears that the parameterization of the stomatal response to hydric stress should be adapted for use in these regions. Furthermore, as the sensitivity to the minimum stomatal resistance is striking, further work should be done to better characterize this biological parameter in equatorial forests. Over non-forested covers, MOCAGE outputs,

both for O_3 and NO_2 are quite satisfactory for day values, and underestimate deposition at night. More generally, advances that could be implemented include a more realistic representation of the leaf conductance, taking into account the link between photosynthesis and stomatal aperture, with a particular attention to night-time parameterizations.

Chapitre 4

Les émissions biogéniques de COVNM dans MOCAGE

4.1 Introduction : les émissions anthropiques et biogéniques dans MOCAGE

Le module de surface de MOCAGE inclut la prise en compte des émissions des gaz et des aérosols par la surface; nous présentons dans ce paragraphe introductif les inventaires d'émissions que nous utilisons afin de placer dans un contexte plus général les émissions biogéniques de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) que nous avons paramétrisées (voir les autres paragraphes du chapitre).

S'il existe de nombreux inventaires d'émissions générés pour des applications régionales spécifiques, les ressources humaines et matérielles indispensables pour développer les inventaires globaux nécessaires aux modèles de Chimie Transport tels MOCAGE ont conduit à des actions coordonnées, jusqu'à un certain point, dans des projets européens ou internationaux. Les inventaires que nous avons pris en compte dans un premier temps sont ceux recommandés par le programme international IGBP/IGAC/GELA¹, dont nous avons normé les totaux annuels selon *IPCC* (1995) afin d'assurer une cohérence entre ces inventaires développés par composé chimique. Les espèces et les sources considérées sont décrites dans *Michou and Peuch (2002)* (voir section 1.8). Deux autres inventaires globaux, et plusieurs inventaires régionaux dont par exemple l'inventaire EMEP et l'inventaire ESCOMPTE généré spécifiquement pour la campagne (voir chapitre 2) ont ensuite été préparés pour les besoins de MOCAGE : spatialisation sur une grille compatible,

¹International Geosphere Biosphere Program / International Global Atmospheric Chemistry / Global Emission Inventory Activity, see <http://www.geiacenter.org/>

regroupement selon les sources MOCAGE, répartition des COV émis selon les COV du schéma chimique, etc... Le tableau 4.1 présente ces deux inventaires globaux : "MOZART" est utilisé dans le modèle MOZART du NCAR (communication personnelle de L. Emons et J.-F. Lamarque, 2004) et "IPCC" fut fourni aux modèles de Chimie Transport qui ont participé à l'exercice de modélisation "2030 Photocomp" (voir chapitre 3). Les émissions "MOZART" sont une combinaison des émissions POET (Olivier et al., 2003), EDGAR v3.2 (Olivier et al., 2001), MOZART-2 (Horowitz et al., 2003), et van der Werf et al. (2003) pour les feux de biomasse ; les émissions "IPCC" regroupent les émissions anthropiques de l'Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), et les émissions des feux de biomasse EDGAR v3.2 normées avec les résultats de van der Werf et al. (2003) (pour plus d'information voir Dentener et al. (2004)). Il est à noter que les fichiers d'émissions "IPCC" n'incluent que les sources anthropiques ; pour les sources biogéniques l'exercice de modélisation a simplement recommandé des totaux annuels émis. Les émissions "MOZART" et "IPCC" sont toutes deux représentatives de l'année 2000, alors que le jeu de données GEIA représente l'année 1990. Ces trois inventaires ont une résolution spatiale de 1°, et une résolution temporelle mensuelle, saisonnière ou annuelle selon l'espèce émise et/ou la source considérée.

L'examen du tableau 4.1 ci-dessous permet de souligner plusieurs points :

- les totaux de certaines émissions des trois inventaires sont notablement différents, par exemple pour les émissions de CO dus aux feux de biomasse (700 Tg(CO) pour GEIA, 392 pour "MOZART" et 507 pour "IPCC"). D'une manière générale, ces différences peuvent refléter un ou plusieurs des points suivants : (1) la variabilité des émissions d'une année sur l'autre (les émissions de feux de biomasse pour l'année 2000 sont proches de la climatologie, alors que la variabilité inter-annuelle est forte (Schultz et al., 2002)), (2) la tendance sur la décennie, (3) les connaissances acquises qui permettent de mieux quantifier les émissions, ou (4) l'incertitude attachée aux émissions.

Ces incertitudes sont liées en partie à la qualité des statistiques nationales ou internationales nécessaires à la mise en place des inventaires : consommation énergétique, trafic routier, facteurs d'émissions, etc... ; ces statistiques ne sont toutefois pas disponibles pour la plupart des pays en voie de développement. Les incertitudes sur les émissions de COV sont particulièrement grandes car les inventaires globaux ne fournissent que les émissions d'un certain nombre de familles de COV ; ces émissions en familles doivent être ensuite réparties en émissions d'espèces du schéma chimique du CTM selon des spéciations découlant d'études non exhaustives. Pour les sources biogéniques, les composés émis tels les COV oxygénés sont encore mal connus, de même que les processus d'émissions liés entre autres aux conditions météorologiques et à la végétation (voir le paragraphe 4.2). Les tableaux en A.1 dans l'annexe A ont

4.1 Introduction : les émissions anthropiques et biogéniques dans MOCAGE

été mis en place pour les inventaires EDGAR v2.0 (Olivier *et al.*, 1996) et EDGAR v3.2 (Olivier *et al.*, 2001); ils quantifient, autant que possible à ce jour pour des inventaires globaux, les incertitudes par espèce émise et par source d'émissions : ces incertitudes varient de 10 à plus de 100%.

- pour d'autres émissions les totaux annuels de 1990 et 2000 sont assez proches; ils peuvent cacher toutefois des disparités régionales importantes. La figure 4.1 illustre cette affirmation : les émissions anthropiques de NO_x en 2000 (total 27.7 Tg(N) an^{-1} pour "IPCC" et 27.8 pour "MOZART") sont plus faibles en Europe de l'Ouest, mais plus fortes en Chine, Inde et Afrique du Sud que celles de 1990 (total 24.0 Tg(N) an^{-1}), pour des émissions globales quantitativement comparables, aux incertitudes inhérentes aux inventaires près.

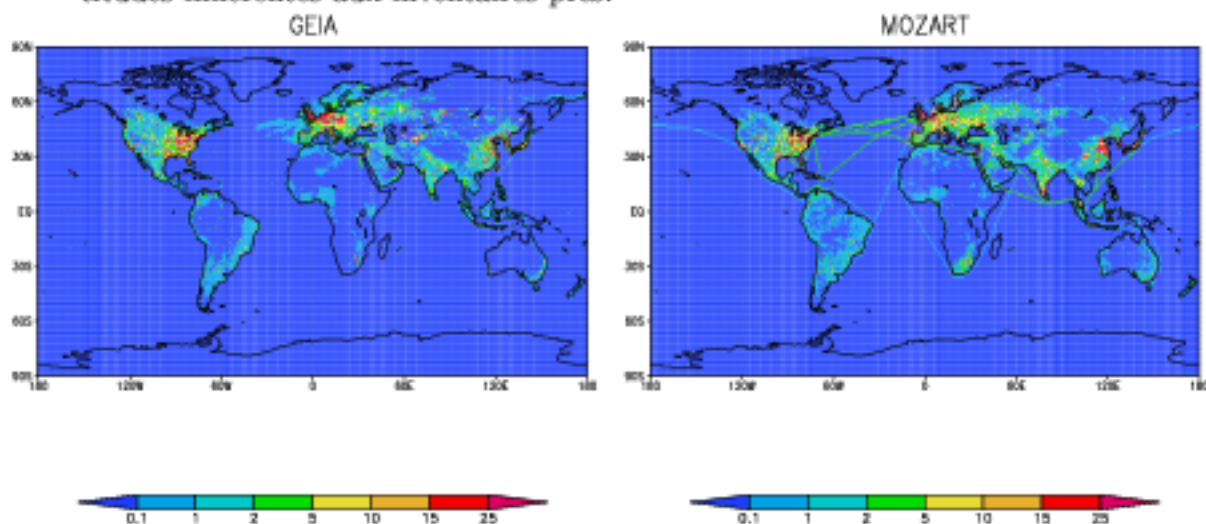


FIG. 4.1 - Emissions de NO_x de source anthropique, sur une grille 1° : les émissions GEIA sont représentatives de l'année 1990, les émissions "MOZART" de l'année 2000 ($10^9 g(N) cell^{-1} an^{-1}$).

A ce jour, les trois inventaires d'émissions peuvent être employés pour les simulations à l'échelle globale. Parallèlement, les simulations peuvent aussi prendre en compte divers inventaires régionaux; un exemple de sensibilité aux émissions est présenté dans Dufour *et al.* (2004) qui diagnostique l'impact sur le domaine RSE008 de l'utilisation de trois inventaires, l'inventaire GEIA/EDGAR global, l'inventaire GENEMIS de résolution 9 km sur l'Europe, et l'inventaire ESCOMPTE développé spécifiquement pour cette campagne.

Nous présentons dans l'annexe A des informations complémentaires sur les émissions, parmi lesquelles les sources répertoriées dans l'inventaire EDGAR v2.0 et dans MOCAGE, les "familles" de COV des inventaires EDGAR v2.0 et "MOZART", et les totaux annuels des émissions des COV du schéma chimique RACMOBUS utilisé dans MOCAGE.

"GEIA/EDGAR"			"MOZART"		"IPCC"		
Espèce	Source	Tot.	Source	Tot.	Source	Tot.	
NO _x Tg(N) an ⁻¹	Anthro.	24.0 A.	Anthro.	27.5 A.	Industriel	10.2 A.	
			Biocomb.	2.4 A.	Trafic	16.0 A.	
			Trait. déchets	0.3 A.	Domestique	1.5 A.	
	Sols cont.	12.0 M.	Sols cont. M.	8.3 M.	Sols cont.	5.0 M.	
	Feux bioma.	8.0 A.	Feux bioma.	9.4 M.	Feux bioma.	10.1 M.	
	Avions	0.5			Avions	0.8	
	Eclairs	5.0			Eclairs	7.0	
	Toutes sources	49.5	Toutes sources	47.9	Toutes sources	50.6	
CH ₄ Tg(CH ₄) an ⁻¹	Fuel fossile	100 A.	Anthro.	95.0 A.	Industriel	83.8 A.	
	Util. sols + tral. déchets	275 A.	Ruminants	93.0 A.	Agricole	216.8 A.	
	Termites	20 A.	Riz	60.0 M.	Termites	25.0 A.	
	Marécages	115 M.	Biogénique	147.0 M.	Marécages	160.0 M.	
			Océans	9.0 M.	Océans	15.0 M.	
			Trait. déchets	1.0 A.	Autres	10.0 A.	
			Biocomb.	13.0 A.			
			Feux bioma.	17.0 M.	Feux bioma.	23.6 M.	
		Toutes sources	510	Toutes sources	435.0	Toutes sources	534.2
	CO Tg(CO) an ⁻¹	Fuel	450 A.	Anthro.	308.0 A.	Industriel	37.6 A.
			Biocomb.	238.0 A.	Trafic	194.5 A.	
			Trait. déchets	26.0 A.	Domestique	283.3 A.	
			Végétation	156.0 M.	Océans+Végétation	400.0 M.	
			Océans	21.0 M.			
Feux bioma.		700 A.	Feux bioma.	392.0 M.	Feux bioma.	507.0 M.	
		Toutes sources	1150	Toutes sources	1141.0	Toutes sources	1122.4
COVNM anth. Tg an ⁻¹	Fuel	17.5 A.			Industriel	39.3 A.	
	Biocomb.	25.0 A.					
	Solvants	20.0 A.			Trafic	47.4 A.	
	Trafic	36.0 A.					
	Autres	43.5 A.	Autres	152.4 A.	Domestique	28.8 A.	
			Feux bioma.	62.2 M.	Feux bioma.	31.2 M.	
		Toutes sources	142.0	Toutes sources	214.6	Toutes sources	147.0
COV blo. Tg(C) an ⁻¹	Isoprène	503 M.	Isoprène	503 M.	Isoprène	503 M.	
	Monoterpènes	127 M.	Monoterpènes	127 M.	Monoterpènes	127 M.	
	Autres COV	260 M.	Autres COV	109 M.	Autres COV	260 M.	
SO ₂ Tg(S) an ⁻¹	Fuel fossil. + in- dus.	70 A.			Industriel	43.8 A.	
					Trafic	5.6 A.	
					Domestique	4.7 A.	
	Feux bioma.	2.8 A.			Feux bioma.	1.4 M.	
	Volcans	7.5 A.			Volcans	14.6 A.	
					Toutes sources	70.1	
		Toutes sources	80.3				

TAB. 4.1 - Description des inventaires "GEIA/EDGAR", "MOZART" et "IPCC", A. pour émissions annuelles, M. pour émissions mensuelles (voir références dans le texte).

4.2 Généralités sur les émissions biogéniques de COVNM

Alors que certaines espèces chimiques sont essentiellement émises par des sources anthropiques (voir tableau 4.1), les émissions à l'échelle du globe des COVNM sont essentiellement dues à des sources biogéniques. *Guenther et al.* (1995) estiment que les sources biogéniques émettent environ sept fois plus de COV que les sources anthropiques. On regroupe généralement ces composés, très nombreux, un millier ont déjà été identifiés, en quatre catégories : l'isoprène (C_5H_8), les monoterpènes (de formule chimique $C_{10}H_{16}O_x$, α -pinène, β -pinène, limonène, etc...), les autres COV réactifs (ORVOC) dont la durée de vie est inférieure à 1 jour et qui incluent des espèces très réactives telles les alcènes mais surtout des composés oxygénés, et les autres COV (OVOC) dont la durée de vie est supérieure à 1 jour, comme le méthanol CH_3OH par exemple.

A ce jour, la majorité des mesures a concerné l'isoprène et les monoterpènes dans les régions tempérées (*Greenberg et al.*, 2004) ; l'estimation régionale, et à fortiori globale, des émissions de COV biogéniques est alors limitée par la méconnaissance des taux d'émissions pour un grand nombre d'espèces végétales et de COV. Les incertitudes sur ces émissions sont donc encore importantes ; *Guenther et al.* (2000) évaluent que ces incertitudes peuvent atteindre 50% pour les émissions estivales d'isoprène de certaines catégories de végétation, et un facteur 10 pour d'autres COV. Nous avons toutefois relevé dans la littérature les informations suivantes, qui permettent de qualifier, sinon quantifier, ces émissions.

Guenther (1999b) rapporte que, sur l'ensemble du globe, annuellement, 90% de l'isoprène, 88% des monoterpènes et 90% des autres COV sont émis par le feuillage, les sols continentaux constituant la seconde source en terme d'importance quantitative. Le flux global est dû essentiellement aux écosystèmes équatoriaux, de part leur densité foliaire élevée, et les températures chaudes tout au long de l'année dans ces régions. Les émissions mensuelles varient de moins de 20% d'un mois sur l'autre dans les zones tropicales, et d'un facteur 3 dans les régions tempérées et boréales (*Guenther*, 1999b). Sur l'Amérique de Nord, *Guenther et al.* (2000) estiment que le flux de COVNM se répartit ainsi : isoprène, 35% du flux total ; 19 espèces de terpènes, 25% du flux total ; et 17 autres espèces de COV, 40% du flux total. En Europe, les forêts et autres types de végétation sont la source principale de COVNM, avec des émissions de 11 TgC an^{-1} pour les couverts forestiers, 1.4 TgC an^{-1} pour les cultures, et 1.2 TgC an^{-1} pour les prairies (*Simpson et al.*, 1999). Nous présentons dans le tableau 4.2 les pourcentages d'émissions d'isoprène, de monoterpènes et autres COV, dues aux forêts, prairies et cultures en Europe, résultant des simulations de *Simpson et al.* (1999). Ces pourcentages montrent que les émissions des prairies et des cultures ne sont pas négligeables. Les émissions sont fortement dépendantes de la saison, comme déjà indiqué, et dans plusieurs pays d'Europe elles dépassent les émissions d'origine anthropique pendant les chaudes journées estivales. L'isoprène et

plusieurs monoterpènes sont alors considérés comme primordiaux dans la détermination des budgets locaux et la formation de panaches d' O_3 (Simpson *et al.*, 1999).

	Forêts	Prairies	Cultures
Isoprène	94%	6%	0%
Monoterpènes	95%	2%	3%
Autres COV	55%	18%	27%

TAB. 4.2 - Importance relative des émissions d'isoprène, monoterpènes et autres COV, par trois types de végétation en Europe, d'après le modèle de Simpson *et al.* (1999).

4.3 Méthodologie de la paramétrisation

Dans le module de surface de MOCAGE, nous avons dans un premier temps utilisé l'inventaire mensuel de Guenther *et al.* (1995) (voir paragraphe 4.1); puis nous avons fait le choix de mettre en place une paramétrisation de ces émissions afin de refléter au mieux leur dépendance envers certains facteurs météorologiques. Nous ne modélisons que les émissions de la source feuillage, les autres sources (sols, océans, etc...) générant des émissions au moins dix fois inférieures. Les options retenues, détaillées dans les paragraphes qui suivent, reflètent tout d'abord le souci de représenter la complexité de ces émissions à l'échelle planétaire; à l'échelle de l'Europe, la bibliographie nous a incités à faire des choix quelque peu différents, notamment d'exploiter l'information disponible sur certaines essences d'arbres (facteur déterminant pour la nature et le niveau des émissions). Toutefois, d'une manière générale, la complexité ici mise en place est volontairement minimale, compte-tenu des fortes incertitudes qui existent encore dans cette problématique. Nous nous limitons aux éléments essentiels mis en évidence et validés pour la modélisation d'échelle régionale à globale.

4.3.1 Algorithme général

Le flux d'émissions F (en $\mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$) s'exprime, selon Guenther *et al.* (1995), par :

$$F = \varepsilon D \gamma \quad (4.1)$$

- ε : facteur d'émission ($\mu\text{gC g}^{-1}$ feuille h^{-1}) pour une espèce végétale donnée, à une température de référence de 30°C , et pour une densité de flux de photons photosynthétiques (PPFD, voir définition en 4.3.2) de $1000\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$.
- D : densité de biomasse foliaire ou densité foliaire (g feuille m^{-2} sol)
- γ : facteur correctif environnemental (sans dimension) qui représente l'effet de la température, et dans certains cas de la radiation solaire, sur les émissions.

L'algorithme de l'équation 4.1 simule correctement la variabilité horaire des émissions d'isoprène, mais est insuffisant pour représenter les variations à des échelles temporelles allant de la semaine à la saison (voir *Pétron et al. (2001)*); à ces échelles de temps, les "degrés cumulés" et les conditions d'humidité dans le sol sont deux des facteurs qui influent à la fois sur le déclenchement et le taux des émissions. Nous ne prenons pas en compte ces facteurs "basses fréquence" dans la version de la paramétrisation des émissions de COV que nous présentons ici.

Guenther et al. (1999a) présentent une modélisation des émissions d'isoprène qui utilise des mesures régionales et qui pourrait permettre d'estimer les émissions à l'échelle du globe. Cette modélisation inclut, en complément des paramètres de *Guenther et al. (1995)*, des termes qui représentent l'âge de la feuille et la fraction d'isoprène émise par le couvert végétal transférée dans l'atmosphère au-dessus du couvert. Les émissions de *Guenther et al. (1995)* et *Guenther et al. (1999a)* diffèrent d'un facteur 5 et plus en des périodes et lieux précis, mais les totaux annuels sur le domaine équatorial EXPRESSO (voir *Guenther et al. (1999a)*) ne diffèrent que de 14%, certains paramètres étant corrélés et d'autres anticorrélés (*Guenther et al., 1999a*). On peut noter toutefois que *Guenther et al. (1995)* emploient des températures moyennes mensuelles alors que *Guenther et al. (1999a)* utilisent des températures horaires, ce qui peut générer en soi des écarts significatifs entre les émissions d'isoprène. Nous ne prendrons pas en compte dans notre approche les développements de *Guenther et al. (1999a)* car nous ne disposons pas de certains types d'information; de plus des études de terrain récentes corroborent les estimations obtenues avec l'équation 4.1 (*Owen and Hewitt, 2000*).

Enfin, bien que certaines études indiquent que l'utilisation d'un algorithme de transfert d'énergie pour évaluer la température de la feuille soit importante (voir *Guenther et al. (2000)*), nous n'avons pas inclus ce facteur de complexité dans notre paramétrisation, et nous avons suivi en cela *Simpson et al. (1999)*. *Simpson et al. (1999)* rapportent que des tests sur des espèces végétales européennes suggèrent que les émissions sur l'Europe simulées par les deux approches (avec et sans algorithme de transfert d'énergie) diffèrent d'environ 20%, mais que de nombreuses incertitudes sont liées aux modèles eux-mêmes, et que de tels modèles n'ont pas été véritablement validés dans les conditions propres à l'Europe.

4.3.2 Facteurs correctifs environnementaux

Pour les émissions d'isoprène, γ_{iso} est fonction de la radiation solaire et de la température de surface. Nous avons adopté la formulation suivante, citée dans plusieurs références (Guenther et al., 1995; Simpson et al., 1995, 1999) :

$$\gamma_{iso} = C_L C_T \quad (4.2)$$

où C_L exprime la dépendance à la lumière, et C_T celle à la température :

$$C_L = \frac{\alpha c_{L1} Q}{\sqrt{1 + \alpha^2 Q^2}} \quad (4.3)$$

$$C_T = \frac{\exp \frac{c_{T1}(T-T_s)}{RT_s T}}{1 + \exp \frac{c_{T2}(T-T_M)}{RT_s T}} \quad (4.4)$$

où Q est le PPFD ($\mu \text{ moles m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), $\alpha = 0.0027$, $c_{L1} = 1.066$, $c_{T1} = 95000 \text{ J mol}^{-1}$, $c_{T2} = 230000 \text{ J mol}^{-1}$, $T_s = 303 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T_M = 314 \text{ K}$, et T est la température de la feuille, qui dans notre approche dénommée "non canopy approach", est celle de la température de la surface. Le PPFD est l'énergie moyenne dans la bande de fréquences du PAR (0.4-0.7 μm), divisée par l'énergie du photon à la fréquence médiane (0.51 μm), $2.35 \times 10^5 \text{ J moles}^{-1}$ (Oke, 1987). Nous calculons le PAR comme dans le modèle Méso-NH : $PAR = 0.48 \times R_g$, où R_g est le flux solaire incident à la surface.

Nous avons considéré que les émissions de terpènes sont contrôlées uniquement par la température de surface T (Guenther et al., 1995; Simpson et al., 1995, 1999) :

$$\gamma_{mono} = \exp[\beta(T - T_s)] \quad (4.5)$$

où $\beta = 0.09 \text{ K}^{-1}$

Pour les autres COV, la dépendance aux facteurs environnementaux est à ce jour inconnue (Guenther et al., 1999a). Nous avons fixé γ à 1 dans notre paramétrisation sur le domaine global, choix effectué à la lecture de Guenther et al. (1995). Nous avons appris par la suite que Guenther et al. (1995) avait en fait adopté pour les OVOC le facteur environnemental des monoterpènes (communication personnelle de A. Guenther). Nous avons alors utilisé ce facteur dans notre modélisation sur le domaine Europe, comme l'ont fait Simpson et al. (1995, 1999) ; ce choix a un impact important (voir le paragraphe 4.6).

La figure 4.2 représente les gammes de variations de ces facteurs environnementaux. La variation exponentielle du facteur pour les monoterpènes est certainement irréaliste à haute température (M. Staudt, communication personnelle). Elle est également problématique pour un modèle d'émissions en cas de températures de surface supérieures à 40° C,

comme par exemple durant l'été 2003 en France; nous proposons de seuiller ce facteur à une valeur maximum de 2, qui correspond à des températures de 37° C environ observées sur des arbres méditerranéens.

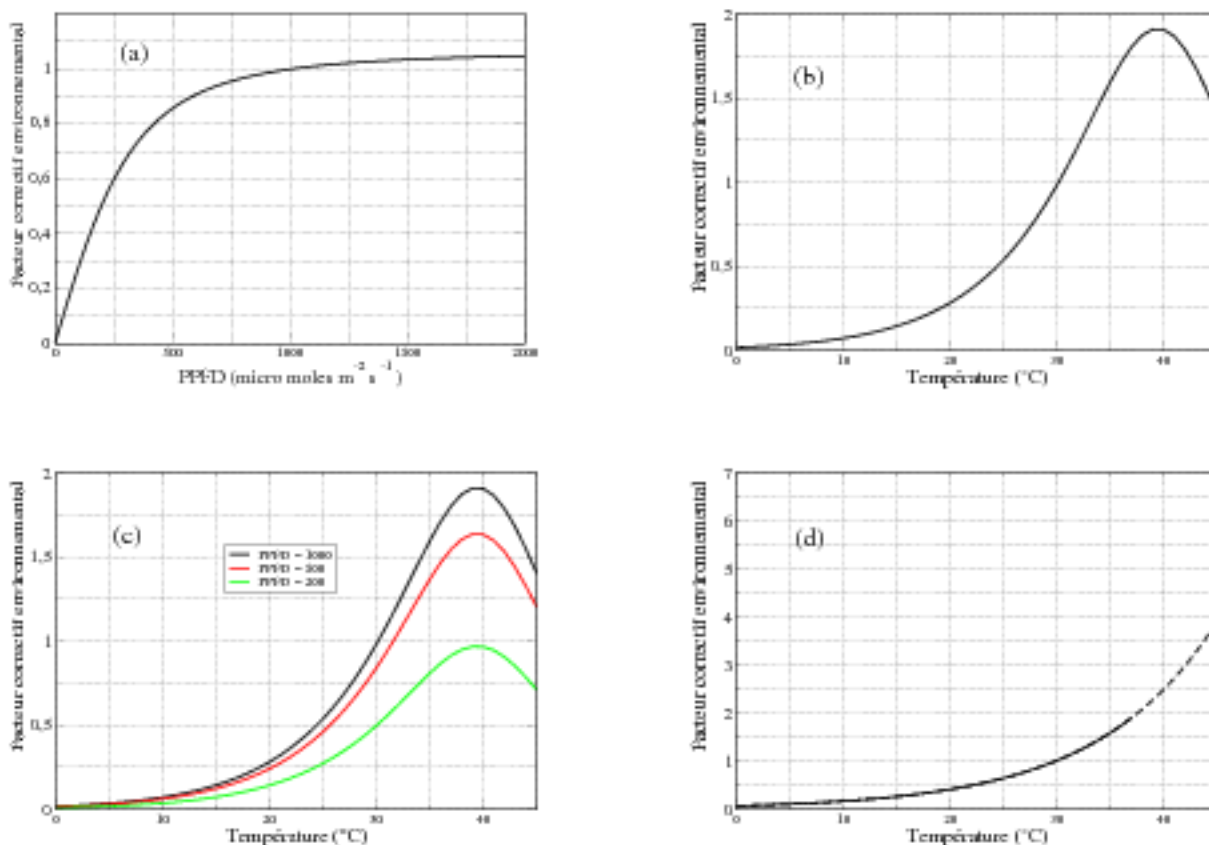


FIG. 4.2 - Facteurs correctifs environnementaux, C_L (a), C_T (b), (c) γ_{iso} pour différents flux solaires, et pour les monoterpènes (d).

4.4 Données d'entrée

4.4.1 Végétation et climat

Nous avons pris pour jeu de données de paramètres de surface de départ ECOCLIMAP, décrit dans *Masson et al. (2003)*. ECOCLIMAP inclut, sur l'ensemble du globe, à 1 km de résolution, le type de surface et les paramètres associés nécessaires à l'initialisation des schémas de transfert sol-végétation-atmosphère utilisés dans les modèles de prévision du

temps et du climat. Parmi ces paramètres, on peut citer la fraction de végétation et la longueur de rugosité, qui sont annuels, ou le LAI qui lui est mensuel. 215 écosystèmes ont été identifiés dans ECOCLIMAP en regroupant des informations “type de couvert” (17 classes à l’échelle du globe), “climat” (16 classes), et NDVI (Normalized Difference Vegetation Index) de l’instrument satellitaire AVHRR.

Nous avons préalablement agrégé ECOCLIMAP à 0.05° de résolution sur l’ensemble du globe afin de traiter ces données à très haute résolution spatiale dans un temps de calcul raisonnable. Puis nous avons bâti notre paramétrisation sur les données suivantes :

- 17 classes de végétation, listées dans le tableau 4.3 et cartographiées dans la figure 4.3, sachant que la classe 12 regroupe les sols nus, les zones urbaines, celles recouvertes par la neige ou la glace, les terres inondées, les lacs et les océans. À chacun des points de grille (0.05°) est associé un type de surface qui est le type de surface dominant parmi les pixels élémentaires (1 km) d’ECOCLIMAP qui correspondent à ce point de grille.
- 16 classes de climat, listées aussi dans le tableau 4.3.
- les LAI mensuels (voir figure 4.5). À chaque point de grille est associé la moyenne des LAI des pixels élémentaires correspondants d’ECOCLIMAP.

Végétation ECOCLIMAP	Climat ECOCLIMAP	Climat MOCAGE
1. Needleleaf evergreen forest	1. Moderate polar	Polar
2. Broadleaf evergreen forest	2. Polar	
3. Needleleaf deciduous forest	3. Extreme subpolar	
4. Broadleaf deciduous forest	4. Marine subpolar	
5. Mixed forest	5. Cool marine	Temperate
6. Woodland	6. Cool littoral	
7. Wooded grassland	7. Humid continental	
8. Closed shrubland	8. Semiarid continental	
9. Open shrubland	9. Dry summer subtropical	
10. Grassland	10. Intermediate desert	
11. Crop		
12. Other land cover	12. Tropical desert	Tropical
	13. Semiarid tropical	
	14. Wet and dry tropical	
	15. Wet equatorial	
	16. Trade wind littoral	

TAB. 4.3 - Catégories de végétation (voir figure 4.3) et de climat (voir figure 4.4) à partir desquelles sont construites nos simulations.

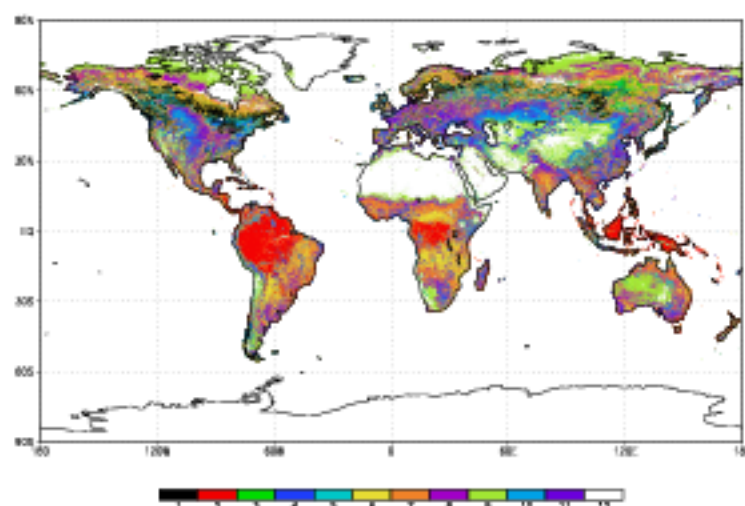


FIG. 4.3 - Classes de végétation ECOCLIMAP (résolution 0.05°) utilisées pour générer les émissions de COV à l'échelle du globe. Les différentes classes, de 1 à 12, sont présentées dans le tableau 4.3.

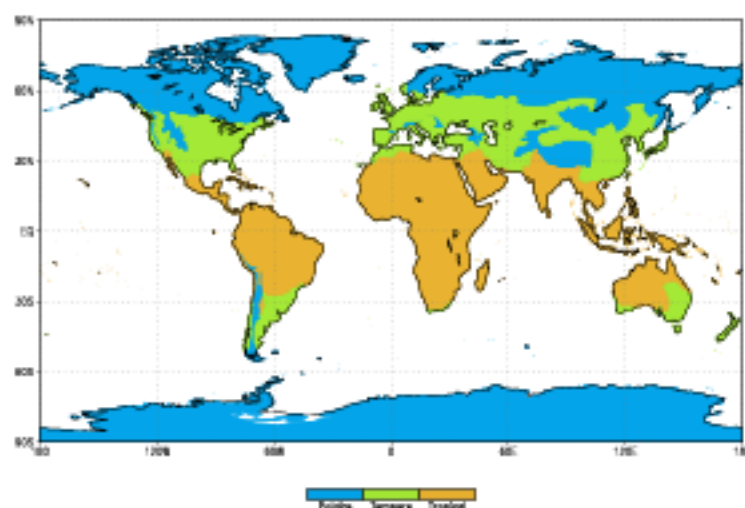


FIG. 4.4 - Classes de climat MOCAGE utilisées pour générer les émissions de COV à l'échelle du globe (voir texte).

4.4.2 Facteurs d'émissions et densités foliaires

Le choix des catégories de végétation et des valeurs des facteurs d'émission ε et de densité foliaire D qui y sont associées peut générer des flux quantitativement très différents. A l'échelle du globe, nous avons mis en place plusieurs simulations d'émissions de COV. Elles utilisent toutes la météorologie des analyses opérationnelles ARPEGE de l'année 2000, mais diffèrent par les catégories de végétation et/ou ε et D . Les choix que nous avons fait reposent tous sur la littérature récente; afin d'illustrer la sensibilité des flux d'émission à ces choix, nous présentons ci-dessous les caractéristiques de notre première simulation (simulation A) ainsi que de celle que nous avons finalement retenue dans le module des échanges en surface de MOCAGE (simulation B).

Domaine global simulation A

Nous avons retenu pour notre première simulation les catégories de végétation et les facteurs d'émissions de *Levis et al.* (2003) utilisés dans le module d'émissions de COV du modèle de climat du NCAR (CCSM). Ces catégories de végétation, en nombre limité, sont celles discernables par satellite : plantes annuelles versus pluriannuelles, feuilles caduques versus persistantes, aiguilles versus feuilles. Des informations climatiques très générales sont aussi utilisées pour distinguer certaines classes de végétation. Dans notre cas nous avons combiné :

- 12 classes de couverture végétale ECOCLIMAP (voir tableau 4.3 et figure 4.3) ; pour les classes de végétation ECOCLIMAP qui rassemblent des végétations différentes, telles "Mixed forests", "Woodland" et "Wooded grassland", nous avons retenu, en discussion avec J.-L. Champeaux (communication personnelle), la végétation dominante, par exemple "Grass or crop" pour "Wooded grassland".
- 16 classes de climat ECOCLIMAP que nous avons agrégées en trois catégories, climat polaire, tempéré et tropical. Le climat tropical, par exemple, regroupe les climats ECOCLIMAP Tropical desert, Semiarid tropical, Wet and dry tropical, Wet equatorial, et Trade wind littoral (voir le tableau 4.3 et la figure 4.4).

Nous calculons selon *Levis et al.* (2003), la densité foliaire D en divisant le LAI (m^2 feuille m^{-2} sol) par la "Specific Leaf Area" (SLA, m^2 feuille g^{-1} feuille). Les valeurs de SLA retenues sont celles de *Levis et al.* (2003). La figure 4.5 souligne la variabilité saisonnière du LAI, liée à la fois à la saisonnalité des cultures, mais aussi à celle de la végétation des sous-bois dans les zones tempérées ou boréales (voir *Masson et al.* (2003)).

Guenther (1999b) indique que l'incertitude associée aux estimations de la densité foliaire contribue largement aux incertitudes de la modélisation des émissions biogéniques. Cette densité foliaire est liée à la production primaire nette, elle-même dépendante d'après

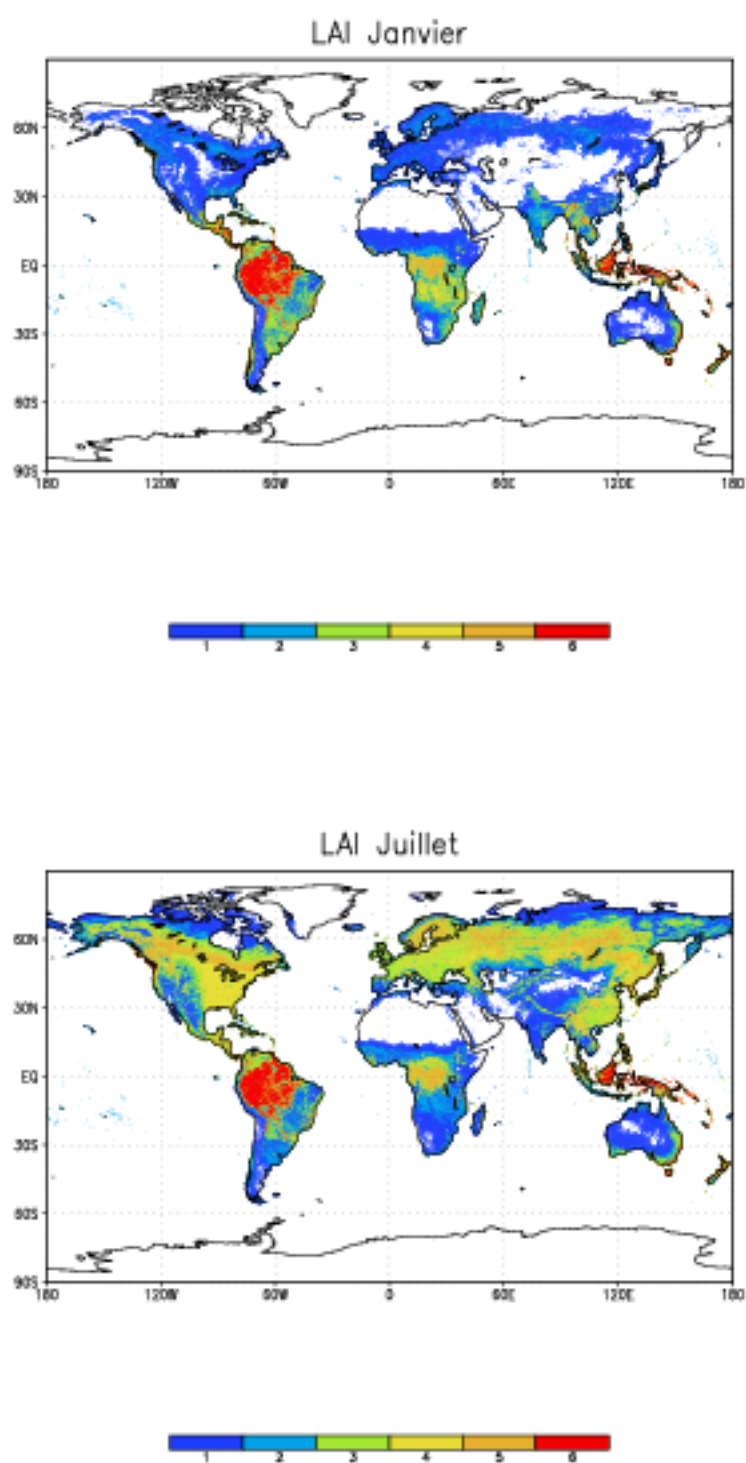


FIG. 4.5 - LAI ECOCLIMAP, pour les mois de Janvier et de Juillet.

Guenther et al. (1995) de la température moyenne et des précipitation annuelles. Elle peut donc varier significativement d'une année sur l'autre ; nous ne prenons pas en compte ces variations.

Les catégories de végétation de cette simulation A de MOCAGE, ainsi que les facteurs d'émissions correspondants sont présentés dans le tableau 4.4.

Domaine global simulation B

Nous avons adopté pour cette simulation, et plus généralement pour la paramétrisation des émissions de COVNM dans MOCAGE à l'échelle du globe, les catégories de végétation, et leurs paramètres associés, que nous présentons dans le tableau 4.5 et dans la figure 4.6. Les raisons qui nous ont amenés à faire ces choix sont énoncées dans le paragraphe 4.5.1. Les simulations A et B diffèrent par plusieurs points :

- la simulation B a une catégorie de végétation supplémentaire "Savannas", qui correspond aux végétations ECOCLIMAP "Woodland" et "Wooded grassland" dans la zone de climat MOCAGE "Tropical". Les facteurs d'émission ont été choisis d'après *Otter et al.* (2003) pour l'isoprène ($8 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$), *Guenther et al.* (1995) et *Otter et al.* (2003) pour les monoterpènes ($1.6 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$), et *Guenther et al.* (1995) pour les OVOC et ORVOC ($1.5 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$).
- pour les catégories de végétation 1, 2, et 3, les facteurs d'émission de l'isoprène et des monoterpènes sont plus importants dans la simulation B (par exemple, pour "Polar needleleaf evergreen forest" $8 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$ versus $4 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Ils correspondent, ou se rapprochent, des facteurs de *Guenther et al.* (1995). Les SLA sont ceux de *Guenther et al.* (1995).
- pour la végétation "Tropical broadleaf evergreen forest" nous avons augmenté les facteurs d'émissions pour les monoterpènes et les OVOC, et adopté dans la simulation B les facteurs de *Guenther et al.* (1995). L'incertitude sur ces facteurs dans les régions tropicales est encore toutefois particulièrement importante : *Greenberg et al.* (2004) rapportent des taux d'émissions d'isoprène et de terpènes mesurés à l'aide de ballons plafonnant, donc à l'échelle de CTM régionaux ou globaux, au-dessus de trois écorégions de la forêt tropicale humide amazonienne. Ces taux diffèrent d'un facteur quatre pour l'isoprène, et d'un facteur 2 pour les terpènes. Nos valeurs de SLA et de LAI (80 g m^{-2} , entre 5 et 6) sont quant à elles proches des moyennes préconisées par *Greenberg et al.* (2004) (85 g m^{-2} , 5.7).
- enfin, nous avons adopté pour la catégorie "Grass or Crop" les facteurs de *Guenther et al.* (1995) pour l'isoprène et les monoterpènes, alors que *Levis et al.* (2003) dénie toute émission d'isoprène par ces végétations (facteur d'émission nul).

Végétation MOCAGE	SLA ($\frac{1}{SLA}$) $m^2 g^{-1}$	Isoprène $\mu gC g^{-1} h^{-1}$	Monoterpènes $\mu gC g^{-1} h^{-1}$	ORVOC $\mu gC g^{-1} h^{-1}$	OVOC $\mu gC g^{-1} h^{-1}$
1. Polar needleleaf evergreen forest	0.00625 (160)	4	2	1	1
2. Other needleleaf evergreen forest	0.00625 (160)	2	2	1	1
3. Needleleaf deciduous forest	0.00625 (160)	0	1.6	1	1
4. Tropical broadleaf evergreen forest	0.01250 (80)	24	0.4	1	1
5. Other broadleaf or shrub	0.01250 (80)	24	0.8	1	1
6. Grass or Crop	0.01000 (100)	0	0.1	1	1
7. Other land cover		0	0	0	0

TAB. 4.4 - Catégories de végétation, facteurs d'émissions et SLA adoptés à l'échelle globale, simulation A.

Végétation MOCAGE	SLA ($\frac{1}{SLA}$) $m^2 g^{-1}$	Isoprène $\mu gC g^{-1} h^{-1}$	Monoterpènes $\mu gC g^{-1} h^{-1}$	ORVOC $\mu gC g^{-1} h^{-1}$	OVOC $\mu gC g^{-1} h^{-1}$
1. Polar needleleaf evergreen forest	0.0067 (150)	8	2.4	1	1
2. Other needleleaf evergreen forest	0.0067 (150)	4	2.4	1	1
3. Needleleaf deciduous forest	0.0067 (150)	8	2.4	1	1
4. Tropical broadleaf evergreen forest	0.01250 (80)	24	0.8	1.5	1.5
5. Other broadleaf or shrub	0.01250 (80)	24	0.8	1	1
6. Savannas	0.01000 (100)	8	1.6	1.5	1.5
7. Grass or crop	0.01000 (100)	5	0.2	1	1
8. Other land cover		0	0	0	0

TAB. 4.5 - Catégories de végétation, facteurs d'émissions et SLA adoptés à l'échelle globale, simulation B.

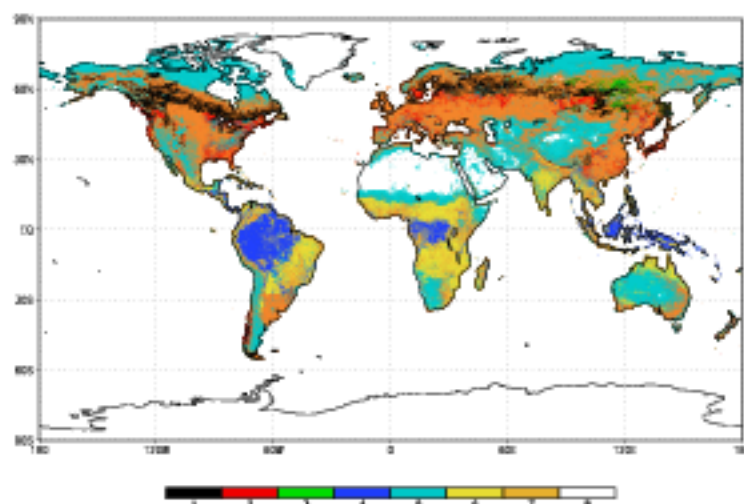


FIG. 4.6 - Classes de végétation MOCAGE utilisées pour générer les émissions de COV à l'échelle du globe (simulation B). Les différentes classes, de 1 à 8, et leurs facteurs d'émissions sont présentés dans le tableau 4.5.

Domaine Europe

Nous avons choisi d'adopter pour le domaine Europe de MOCAGE (voir paragraphe 1.1) des informations présentées dans *Simpson et al. (1995)* et *Simpson et al. (1999)*, articles dédiés aux émissions biogéniques en Europe. Ces articles indiquent que la faible diversité de la végétation en Europe, contrairement aux zones tropicales par exemple, rendent possible une approche de modélisation des émissions de COV par espèce végétale. Cette approche par espèce végétale, que nous initions simplement ici, permet de s'affranchir de la difficulté d'attribuer un facteur d'émissions par écosystème, dont les émissions vont être déterminées par sa composition. *Simpson et al. (1999)* rapportent par exemple que les émissions de forêts de feuillus en Allemagne ont des facteurs d'émissions ε entre 0 et $40 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$ selon la proportion de chênes et de hêtres dans l'écosystème. Nous avons mis en place notre paramétrisation à partir des données suivantes :

- les types de végétation ECOCLIMAP, présentés dans le paragraphe 4.4.1 ;
- l'information du tableau 2 de *Simpson et al. (1995)* qui indique les pourcentages de chênes, autres feuillus, épicéas et autres conifères dans les forêts de chaque pays d'Europe. Nous avons attribué ces pourcentages à chacun des points de grille à 0.05° du domaine à l'aide du Système d'Information Géographique Arcview.
- nous avons aussi fait la distinction entre les chênes méditerranéens et les autres chênes (Northern Europe oak dans le tableau 4.6), dont les émissions sont très différentes, en utilisant la délimitation du climat méditerranéen du jeu de données

ECOCLIMAP. Nous présentons cette zone de climat dans la figure 4.7.

- finalement, nous avons pris en compte le pourcentage de l'espèce "Épicéa sitka" au Royaume-Uni (81% des épicéas), au Danemark (20% des épicéas), et aux Pays-Bas (13% des épicéas, voir *Simpson et al.* (1995)).

Pour l'isoprène, nous avons retenu les facteurs d'émissions de *Simpson et al.* (1999), sauf pour les chênes méditerranéens; pour ces chênes, dont nous ne pouvons différencier les espèces comme le fait *Simpson et al.* (1999), nous avons utilisé le facteur de *Simpson et al.* (1995) ($4 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Nous avons affecté un minimum de $0.1 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$ à toutes les catégories de végétation, à l'exception de la catégorie "Crop", ainsi que le recommande *Simpson et al.* (1999).

Pour les monoterpènes, nous avons considéré à ce stade qu'ils dépendaient de la seule température de surface, bien que des observations aient montré que certaines espèces, en particulier méditerranéennes, émettent différemment suivant la radiation solaire. Nous avons retenu les facteurs d'émissions des tableaux 2 et 3 de *Simpson et al.* (1999), ou de *Guenther* (1999b); ils varient de 0 à $11 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Pour les autres COV, nous avons retenu un facteur d'émissions indépendant de la végétation, $1.5 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$ selon *Simpson et al.* (1999) et *Guenther* (1999b).

En ce qui concerne les densités de biomasse, *Simpson et al.* (1995) indiquent que les densités suggérées reposent sur un nombre limité de mesures, et que selon les auteurs, les valeurs proposées varient du simple au triple : par exemple pour les conifères, certains auteurs utilisent 400 g m^{-2} , alors que d'autres utilisent des valeurs allant de 700 à 1400 g m^{-2} . Nous avons repris les valeurs adoptées par *Simpson et al.* (1995), tout en notant qu'elles sont supérieures à celles que nous avons utilisées dans notre paramétrisation sur le domaine global. Le domaine Europe est limité au Nord par la latitude 60N, et donc la densité de biomasse des conifères du domaine Europe est a priori plus élevée que celle des conifères du domaine globe. Pour les autres catégories de végétation, nous avons simplement repris les valeurs de *Simpson et al.* (1995) (tableau 3) et *Simpson et al.* (1999) (tableaux 2 et 3).

Végétation MOCAGE	Densités de biomasse g m^{-2}	Isoprène $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Monoterpènes $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$	ORVOC $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$	OVOC $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$
1. Sitka spruce	1400	6	3	1.5	1.5
2. Other spruce	1400	1	1.5	1.5	1.5
3. Other coniferous	1000	0.1	2	1.5	1.5
4. Northern Europe oak	320	60	0.2	1.5	1.5
5. Mediterranean oak	320	4	11	1.5	1.5
6. Other broadleaf	320	0.1	0.2	1.5	1.5
7. Shrub	200	8	0.65	1.5	1.5
8. Grassland	400	0.1	0.1	1.5	1.5
9. Crop	1000	0	0.1	1.5	1.5
10. Other vegetation cover	0	0	0	0	0

TAB. 4.6 - Catégories de végétation, densités de biomasse et facteurs d'émissions adoptés à l'échelle du domaine Europe de MOCAGE.

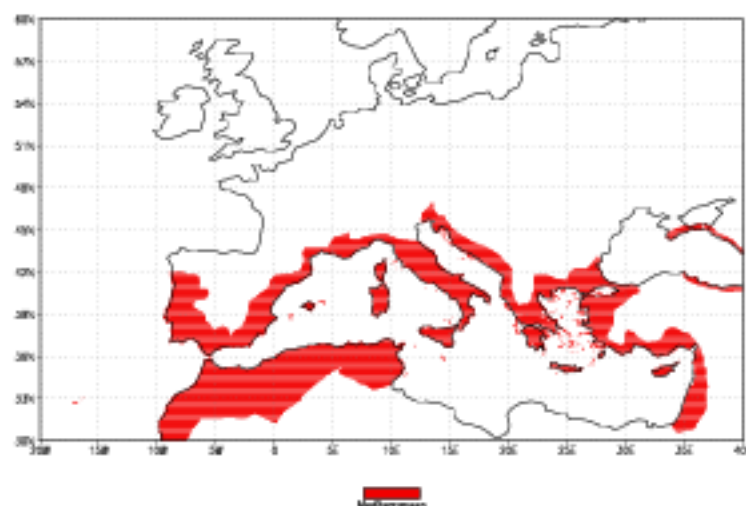


FIG. 4.7 - Limites du climat méditerranéen utilisées pour générer les émissions de COV à l'échelle du domaine Europe de MOCAGE.

4.5 Résultats et validation Domaine Globe

4.5.1 Comparaison MOCAGE-*Guenther et al.* (1995)

Nous avons fait le choix de prendre pour "référence", jusqu'à un certain point, les émissions mensuelles de *Guenther et al.* (1995). Plusieurs raisons appuient ce choix : tout d'abord, l'expérience de modélisation "Photocomp 2030" du 4^{ème} rapport de l'IPCC, qui s'est déroulée fin 2004-début 2005 en regroupant plusieurs CTM et CCM (Climate Chemistry Models), a été menée en utilisant les émissions anthropiques décrites dans *Dentener et al.* (2004) ; pour les COV biogéniques, les différents modèles avaient la recommandation d'utiliser les émissions de *Guenther et al.* (1995), tant pour les distributions spatiales que pour les quantités émises. De plus, l'expérience de modélisation inverse des émissions globales d'isoprène de *Shim et al.* (2005), conduite en considérant des colonnes de *HCHO* mesurées par l'instrument satellitaire GOME et le CTM GEOS-CHEM, a quantifié ces émissions autour de 566 TgC an⁻¹, un total proche de celui de *Guenther et al.* (1995). Enfin, les émissions de *Guenther et al.* (1995) sont utilisées à ce jour par de nombreux CTM (voir le chapitre 3).

Les totaux mensuels de la simulation A de MOCAGE, par bandes de latitudes de superficie comparable (0-30N, 0-30S, 30N-90N et 30S-90S), et sur l'ensemble du globe, sont présentés dans la figure 4.8. L'analyse des résultats de cette simulation A nous a amené à modifier notre paramétrisation des émissions de COV (voir paragraphe 4.4.2). Plus précisément :

- pour l'isoprène, le total annuel est inférieur d'environ 50% au total de *Guenther et al.* (1995) (359 TgC an⁻¹ versus 503 TgC an⁻¹). Cette différence provient surtout des émissions dans les régions tropicales, avec de plus dans ces régions une absence de cycle saisonnier pour la simulation MOCAGE, alors que ce cycle est marqué dans *Guenther et al.* (1995). Par exemple, dans la bande 0-30S les totaux mensuels de *Guenther et al.* (1995) varient entre 15 TgC en Juillet et 26 en mars. Nous avons émis l'hypothèse que cette absence de cycle était due au fait que, dans la simulation A, les émissions MOCAGE dans les bandes tropicales proviennent essentiellement de la végétation "Broadleaf evergreen forest", qui a un LAI relativement constant tout au long de l'année ; deux autres types de végétation sont présents dans ces régions : le type "Other broadleaf or shrub", mais il est peu abondant, et le type "Grass or Crop", mais il n'émet pas d'isoprène dans cette simulation. Nous avons vérifié la validité de cette hypothèse en analysant les résultats de la simulation B (voir ci-dessous).
- pour les monoterpènes, le total annuel n'atteint pas le tiers des émissions de *Guenther et al.* (1995) (39 TgC an⁻¹ versus 127 TgC an⁻¹). Les émissions sont large-

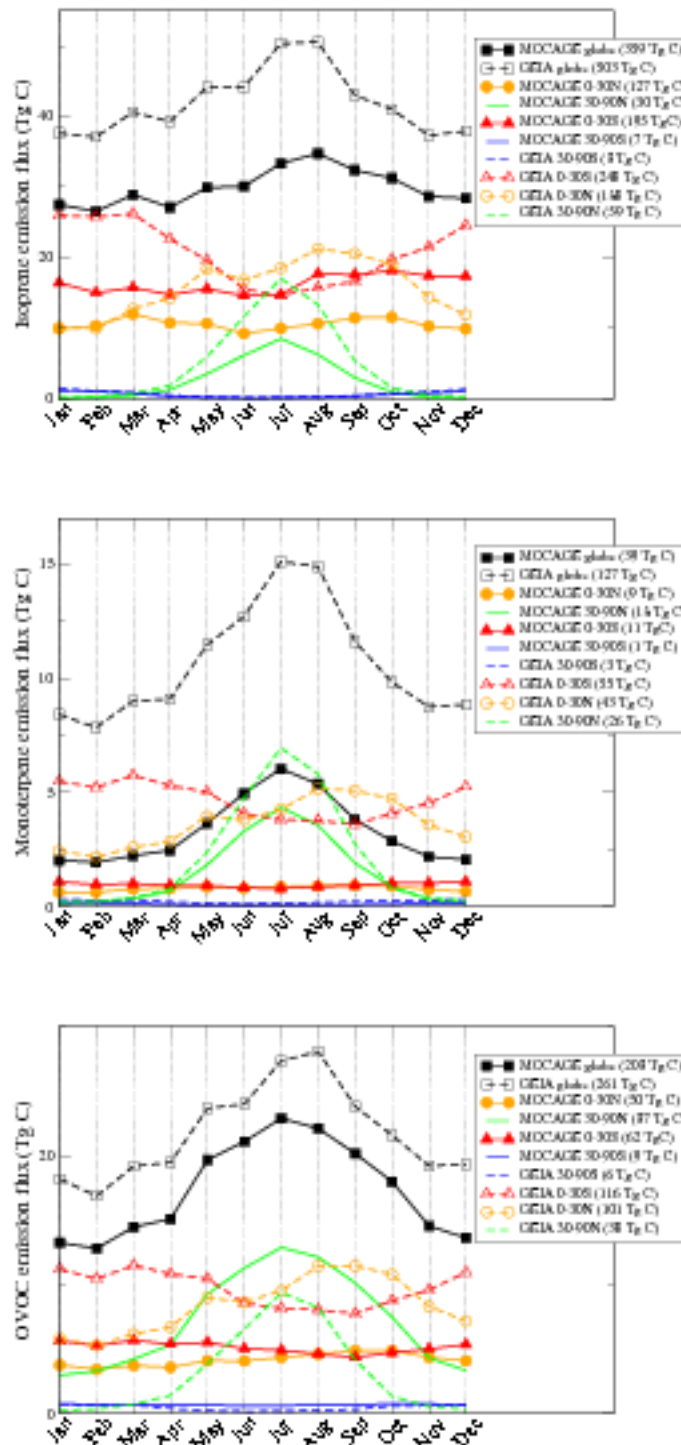


FIG. 4.8 - Emissions mensuelles d'isoprène, monoterpènes et autres COV GEIA (Guenther et al., 1995) et MOCAGE simulation A.

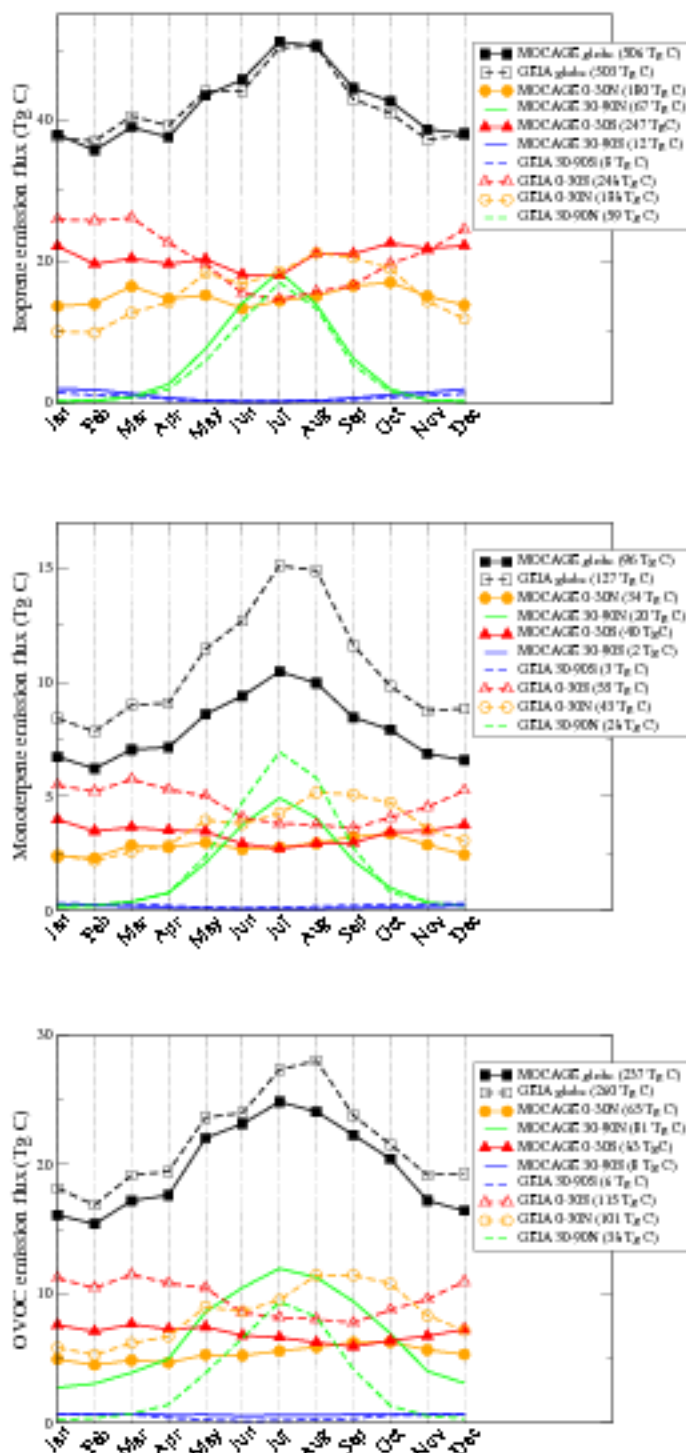


FIG. 4.9 - Emissions mensuelles d'isoprène, monoterpènes et autres COV GEIA (Guenther et al., 1995) et MOCAGE simulation B.

ment sous-estimées dans toutes les bandes de latitudes, et surtout dans les régions tropicales. Dans ces régions, la remarque formulée sur les variations saisonnières d'isoprène est valable.

- pour les OVOC, les émissions dans les bandes tropicales sont sous-estimées, alors que celles dans la bande 30N-90N sont surestimées (87 TgC an^{-1} versus 38 TgC an^{-1}).

Nous avons tenté de pallier ces différentes faiblesses de la paramétrisation en mettant en place des ajustements qui nous ont menés à la simulation B. La figure 4.9 montre les totaux mensuels obtenus par bande de latitudes. Cette simulation est satisfaisante par les aspects suivants :

- sur le domaine global, les totaux annuels d'isoprène et d'OVOC *Guenther et al.* (1995) et MOCAGE sont très proches (506 et 503 pour l'isoprène, 237 et 260 TgC an^{-1} pour les OVOC), avec des cycles saisonniers comparables ; le total annuel de monoterpènes MOCAGE est inférieur d'environ 25% à celui de *Guenther et al.* (1995).
- dans la bande 30N-90N, les cycles saisonniers MOCAGE et *Guenther et al.* (1995), qui sont à l'origine des cycles sur le domaine global, sont très semblables, avec un maximum d'émissions en Juillet. Les différences entre les émissions mensuelles d'isoprène MOCAGE - *Guenther et al.* (1995) sont toujours inférieures à $2.5 \text{ TgC mois}^{-1}$, celles pour les monoterpènes à 2 TgC mois^{-1} .
- dans les bandes tropicales, les totaux annuels d'isoprène MOCAGE et *Guenther et al.* (1995) sont quasiment identiques ; par exemple, dans la bande 0-30S 247 TgC an^{-1} pour MOCAGE et 248 pour *Guenther et al.* (1995).
- les émissions mensuelles d'isoprène des bandes 0-30N, 0-30S et 30N-90N sont quantitativement comparables de Juin à Août ; durant ces trois mois, les émissions de monoterpènes dans la bande 30N-90N sont plus fortes que celles dans les bandes tropicales. Ces remarques sont valables aussi bien pour MOCAGE que pour *Guenther et al.* (1995).

Ces points de similitude entre notre simulation et *Guenther et al.* (1995) étant énoncés, les émissions mensuelles diffèrent essentiellement par leurs variations d'un mois sur l'autre dans les tropiques : dans la bande 0-30N (respectivement 0-30S) les émissions d'isoprène *Guenther et al.* (1995) ont un minimum en Février (respectivement en Juillet), alors qu'aucun cycle saisonnier n'apparaît clairement dans les émissions MOCAGE. Pour les monoterpènes et les OVOC, les cycles saisonniers de *Guenther et al.* (1995) sont plus marqués que ceux de MOCAGE. La saisonnalité des émissions peut être causée par la saisonnalité de la densité foliaire, et (ou bien) par celle des facteurs météorologiques, température de surface et flux solaire. Ayant observé des ressemblances entre les cycles saisonniers de l'isoprène, des monoterpènes et de OVOC, nous avons calculé les rapports entre les émissions de deux mois consécutifs. Ces rapports sont présentés dans la figure 4.10.

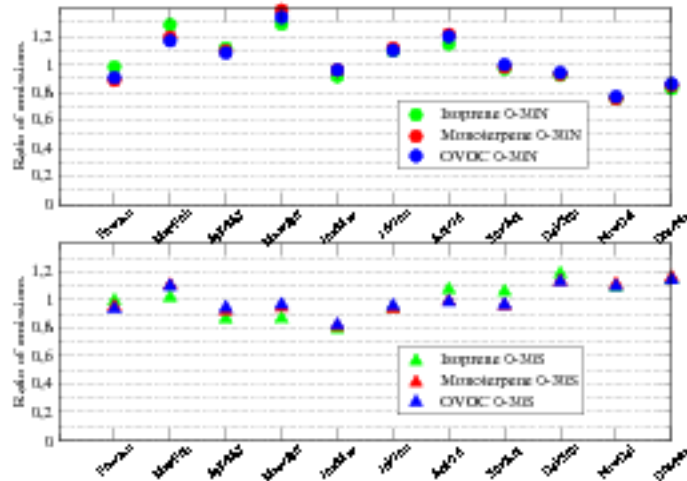


FIG. 4.10 - *Rapports entre les émissions de deux mois consécutifs de Guenther et al. (1995), pour les bandes de latitude 0-30N et 0-30S.*

Il ressort clairement de cette figure, et ceci pour les deux bandes tropicales 0-30N et 0-30S, que les trois espèces isoprène, monoterpènes et OVOC ont des évolutions comparables d'un mois sur l'autre : une augmentation des émissions (respectivement une diminution) est représentée par un rapport des émissions entre deux mois consécutifs supérieur à 1 (respectivement inférieur à 1). Or, pour les OVOC, ces évolutions ne dépendent pas des facteurs météorologiques, mais uniquement de la densité foliaire (D). Nous pouvons en conclure que les cycles saisonniers des émissions d'isoprène et de monoterpènes *Guenther et al. (1995)* sont pilotés par le cycle de D .

Si on note F_m le flux du mois m sur un domaine Dom , F_m^τ le flux pendant le durée élémentaire de temps τ , et $F_{i\ m}^\tau$ ce flux pour la cellule i du domaine, alors pour les OVOC où γ est égal à 1 on a les égalités suivantes :

$$\begin{aligned}
 F_{i\ m}^\tau &= \varepsilon_i D_{i\ m} \tau \\
 F_m^\tau &= \sum_{Dom} F_{i\ m}^\tau \\
 F_m &= \sum_{mois} \sum_{Dom} \varepsilon_i D_{i\ m} \tau
 \end{aligned}$$

et donc le rapport des flux entre deux mois consécutifs est égal à :

$$\frac{F_{m+1}}{F_m} = \frac{\sum_{D_{ovm}} \varepsilon_i D_{i, m+1}}{\sum_{D_{ovm}} \varepsilon_i D_{i, m}} \quad (4.6)$$

Nous présentons dans la figure 4.11 les rapports de l'équation 4.6 obtenus avec la simulation MOCAGE.

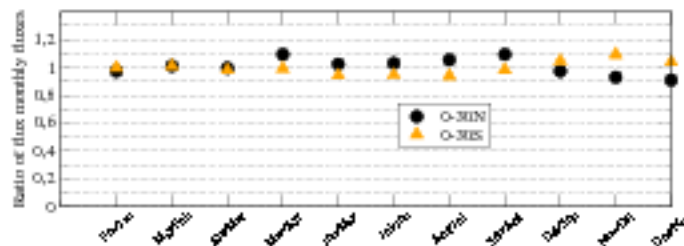


FIG. 4.11 - Rapports entre les flux mensuels de OVOC de deux mois consécutifs de MOCAGE, pour les bandes de latitude 0-30N et 0-30S.

Ces rapports oscillent légèrement autour de 1, entre 0.9 et 1.1, alors que d'après la figure 4.10 ces rapports varient entre 0.7 et 1.3 pour *Guenther et al.* (1995). Cette différence explique, au moins en partie, que nos émissions dans les bandes tropicales aient des cycles saisonniers moins prononcés que celles *Guenther et al.* (1995).

Guenther et al. (1999a) présentent des évolutions mensuelles de D pour les types de végétation "forêt" et "savane" dans la région équatoriale EXPRESSO, et les comparent aux évolutions mensuelles utilisées dans *Guenther et al.* (1995) : ces évolutions sont notablement différentes pour les deux types de végétation, avec un cycle saisonnier moins marqué dans *Guenther et al.* (1999a) pour les forêts, et un cycle plus marqué pour les savanes. Il apparaît à ce stade difficile de conclure que le cycle de la densité foliaire MOCAGE est plus réaliste que celui de *Guenther et al.* (1995) ; il semble toutefois nécessaire de mieux caractériser ces cycles, avec une attention particulière pour les régions tropicales.

4.5.2 Validation sur l'Afrique

Pour poursuivre notre validation à une échelle continentale, nous avons comparé les sorties MOCAGE avec les résultats de *Otter et al.* (2003), qui proposent une modélisation des émissions de COVNM sur tout le territoire africain au Sud de l'Equateur (domaine continental 0-40S ; 5E-43E). Nous avons reporté dans la figure 4.12 les valeurs mensuelles de différents paramètres communs aux deux simulations : les moyennes mensuelles des

températures MOCAGE (année 2000) et *Otter et al.* (2003) (courbes vertes) sont très semblables, avec un minimum en Juillet; celles de LAI (courbes rouges) sont aussi en phase, avec néanmoins un LAI moyen MOCAGE systématiquement plus élevé que celui de *Otter et al.* (2003) (entre 0.8 et 1.8 pour *Otter et al.* (2003), et entre 1.4 et 2.4 pour MOCAGE). Les deux jeux de données ont été calculés à partir de l'information satellitaire AVHRR, à la résolution 1 km pour l'année 1992-1993 pour MOCAGE, et à 1° pour l'année 1987 pour *Otter et al.* (2003). *Masson et al.* (2003) indique que les données AVHRR 92-93 sont représentatives de la végétation d'une année normale; de part leur résolution et la très grande hétérogénéité de la couverture végétale dans la majeure partie du domaine ici considéré, les LAI MOCAGE seraient plus réalistes que ceux de *Otter et al.* (2003).

Le cycle saisonnier des émissions d'isoprène de *Otter et al.* (2003) (tiretés noirs) est toutefois plus marqué que celui de MOCAGE : les émissions mensuelles de *Otter et al.* (2003) diminuent régulièrement de 6.9 TgC mois⁻¹ en Janvier, à 2.1 en Juillet, alors que les émissions MOCAGE oscillent entre 3.5 et 5.1 TgC mois⁻¹.

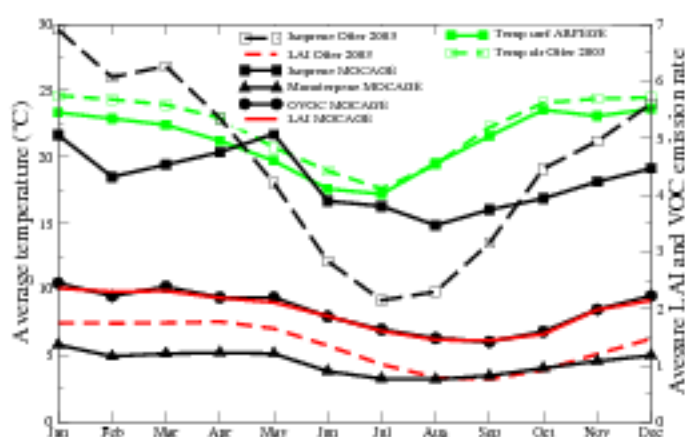


FIG. 4.12 - Moyennes mensuelles de température, LAI et taux d'émissions (TgC mois⁻¹) d'isoprène simulés par MOCAGE et par *Otter et al.* (2003) sur le continent africain au sud de l'Equateur. Sont aussi représentés les taux d'émissions MOCAGE pour les monoterpènes et les OVOC.

Deux éléments peuvent être avancés pour expliquer cette différence :

- la paramétrisation des émissions de *Otter et al.* (2003) utilise le rayonnement solaire estimé à partir d'un modèle simple fonction de l'angle solaire et d'une climatologie des couvertures nuageuses mensuelles, selon la méthode décrite aussi dans *Guenther et al.* (1995). *Guenther et al.* (1999a) rapporte que le flux solaire ainsi calculé est

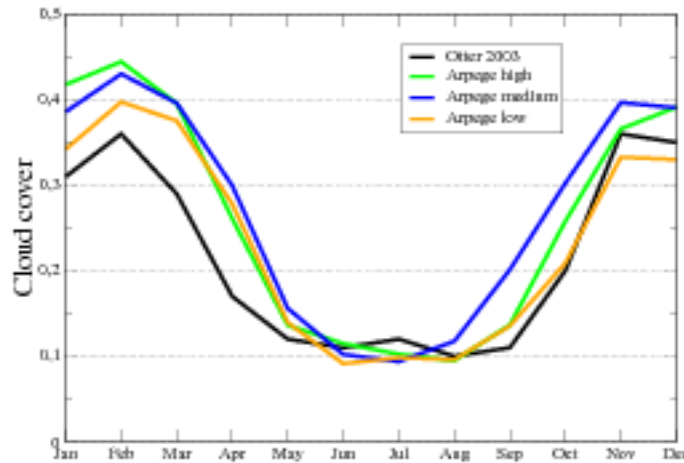


FIG. 4.13 - Moyennes mensuelles de couverture nuageuse Otter et al. (2003) et MOCAGE (les couvertures nuageuses à trois niveaux classiques de la troposphère sont représentées), sur le continent africain au sud de l'Equateur.

“considérablement” sous-estimé, particulièrement dans le cas de ciels clairs, qui se produisent plus fréquemment de Juin à Septembre (voir figure 4.13).

- la paramétrisation de Otter et al. (2003) inclut un facteur qui dépend de l'âge de la feuille : les émissions des feuilles jeunes ou âgées sont sensiblement plus faibles que celles des feuilles matures. En moyenne sur le continent africain au sud de l'Equateur ce coefficient sera plus faible de Juin à Octobre quand les savanes ont un LAI qui décroît puis croît (voir figure 4.12).

Nous avons aussi comparé nos résultats avec ceux de Guenther et al. (1999a) : sur le domaine de la campagne EXPRESSO (4S-12N, 8E-32E) MOCAGE simule des émissions d'isoprène de 40.0 TgC an^{-1} , versus 35.4 pour Guenther et al. (1999a) (et 41.1 pour Guenther et al. (1995)). Guenther et al. (1999a) utilisent en entrée de leur paramétrisation des facteurs météorologiques horaires, et présentent des flux d'émissions horaires et quotidiens. Nous avons reporté dans la figure 4.14 les émissions quotidiennes de MOCAGE ($\text{mgC m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$), pour le point de grille de centre (3N, 17E) qui correspond au site de forêt tropicale Ndoki analysé dans Guenther et al. (1999a).

Plusieurs points peuvent être soulignés :

- les émissions quotidiennes MOCAGE sont très supérieures à celles de Guenther et al. (1999a) (facteur 5 à 7, non montrées sur la figure) : Guenther et al. (1999a) indiquent que leur modélisation a bénéficié d'une étude spécifique dans cette zone qui a permis

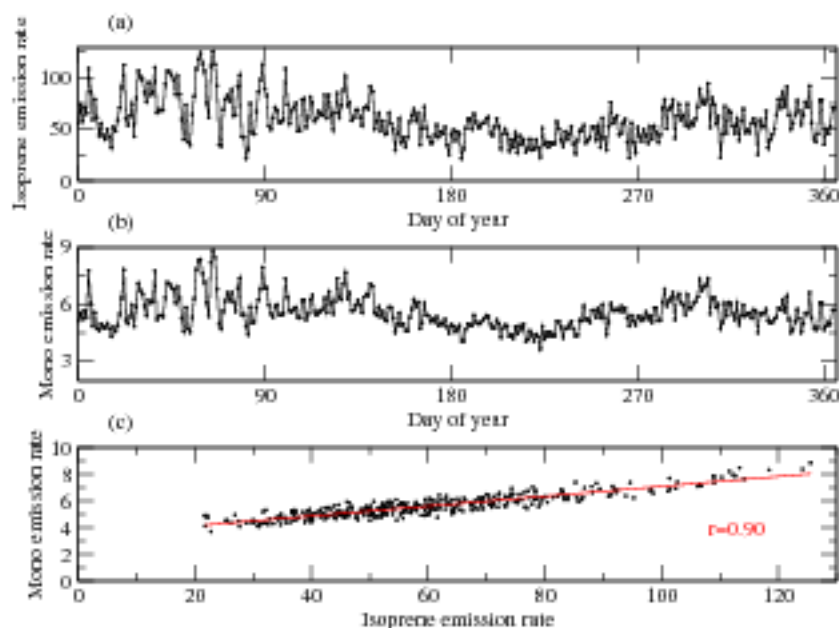


FIG. 4.14 - Emissions MOCAGE quotidiennes ($\text{mgC m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$), pour l'année 2000, point de grille (3N, 17E), en (a) isoprène, en (b) monoterpènes, et en (c) monoterpènes versus isoprène.

notamment de déterminer le pourcentage d'espèces émettrices d'isoprène; d'autre part ils notent que les émissions de *Guenther et al.* (1995) et *Guenther et al.* (1999a) diffèrent d'un facteur 5 et plus en des périodes et lieux identiques. Les taux que nous présentons (de 22 à 126 $\text{mgC m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$) sont quantitativement comparables à ceux de *Guenther et al.* (2000) où les émissions quotidiennes dépassent 40 $\text{mgC m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ sur une large partie de l'Amérique de Nord en Juillet.

- les émissions quotidiennes MOCAGE et *Guenther et al.* (1999a) peuvent varier d'un facteur 2 à 3 en quelques jours, et il est d'autant plus important de prendre en compte ces variations que la durée de vie de ces espèces est courte, typiquement de quelques heures pour l'isoprène par exemple.
- la variabilité des émissions MOCAGE d'un jour sur l'autre est maximum de Janvier à Avril, et minimum de Juin à Septembre.
- les courbes d'émissions de l'isoprène et des monoterpènes (figures 4.14 (a) et (b)) varient en phase, ce qui est confirmé dans la figure (c) où nous avons représenté les émissions quotidiennes de monoterpènes en fonction de celles d'isoprène (coefficient de corrélation 0.90). Les émissions d'isoprène quotidiennes sont donc dépendantes, en ce lieu, essentiellement de la température de surface. La figure 4.15 corrobore ceci : les émissions quotidiennes de Janvier 2000 reportées en fonction de la température

quotidienne moyenne de surface font apparaître une relation linéaire entre ces deux paramètres, avec un coefficient de corrélation de 0.86.

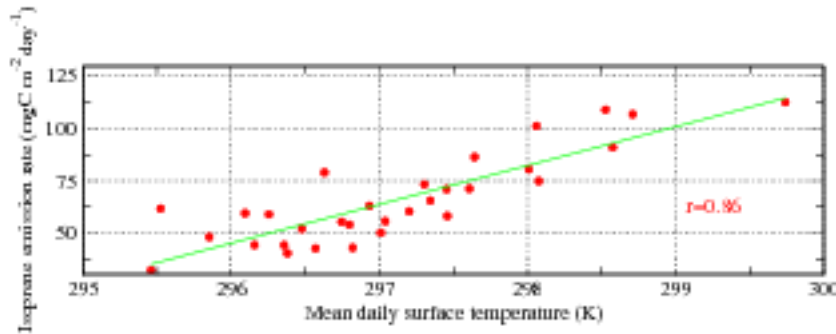


FIG. 4.15 - Émissions quotidiennes d'isoprène MOCAGE ($\text{mgC m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$), point de grille (3N, 17E), versus température de surface quotidienne moyenne, pour Janvier 2000.

Nous terminons cette étape d'évaluation de la paramétrisation que nous avons adopté à l'échelle globale en notant que les émissions de *Guenther et al.* (1995) des OVOC dans la bande 30N-90N s'annulent quasiment de novembre à mars, ce qui n'est pas le cas pour MOCAGE. En effet, la paramétrisation de *Guenther et al.* (1995) annule la densité foliaire (et donc les émissions) quand l'indice de végétation satellitaire (NDVI) est inférieur à un seuil donné (voir *Guenther et al.* (1995)). Notre LAI moyen mensuel dans la bande 30N-90N a une valeur minimale d'environ 0.5, et nos émissions y sont toujours supérieures à $2.8 \text{ TgC mois}^{-1}$. Nous présentons dans le paragraphe 4.6 d'autres résultats concernant les émissions dans la zone Europe de MOCAGE.

Les émissions simulées à l'échelle planétaire sont satisfaisantes; en dépit des fortes incertitudes inhérentes à la paramétrisation, elles sont très comparables à d'autres jeux de données publiés récemment dans la bibliographie, à l'échelle mensuelle régionale. La variabilité des émissions cumulées sur la journée, même sur une forêt équatoriale, souligne l'intérêt de la paramétrisation par rapport à l'utilisation de moyennes climatologiques mensuelles.

4.6 Résultats et évaluation Domaine Europe

Nous rapportons dans cette section des résultats valables pour le domaine Europe de MOCAGE (20W-40E, 30N-60N, résolution 1°).

4.6.1 Emissions potentielles

La figure 4.16 présente les potentiels d'émissions, c'est-à-dire le produit εD dans le terme de flux d'émissions. Le potentiel d'émissions dans une maille du domaine MOCAGE a été calculé par agrégation des potentiels d'émissions à la résolution 0.05° (voir paragraphe 4.3.2) de chaque type de végétation présente dans la maille. Cette agrégation est la somme des potentiels pondérés par l'aire occupée dans la maille MOCAGE. De part nos choix de paramétrisation spécifiques sur le domaine Europe, les potentiels présentés sont constants tout au long de l'année.

- pour l'isoprène, les potentiels les plus élevés, supérieurs à $2100 \mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$, se trouvent dans les régions de climat non méditerranéen de France et d'Espagne, avec des émissions potentielles dominées par celles des chênes. Des émissions élevées, entre 1000 et $1500 \mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$, apparaissent dans les zones recouvertes de buissons (Afrique du Nord et Turquie par exemple). Les émissions sont faibles (inférieures à $100 \mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$) en Russie et en Ukraine où le pourcentage de chênes parmi les feuillus est faible (Simpson *et al.*, 1995). Sur l'ensemble du domaine, les chênes non méditerranéens contribuent le plus aux émissions potentielles (45%), puis les buissons (25%) et l'herbe (13%).
- pour les monoterpènes, les potentiels les plus élevés, supérieurs à $1000 \mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$, se retrouvent en Suède, liés à l'abondance des conifères. Dans les régions d'Europe centrale et du Nord-Est où les émissions sont supérieures à $500 \mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$, les épicéas et autres conifères contribuent en majorité au niveau des émissions. La zone de climat méditerranéen ressort aussi dans la figure 4.16 avec des émissions supérieures à $400 \mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Pour l'Afrique du Nord, les émissions faibles sont le résultat d'une végétation essentiellement composée de buissons, herbe, et catégorie de végétation "Autres types de végétation". 25% des émissions potentielles sont dues aux conifères qui ne sont pas des épicéas, 24% aux cultures, de part la superficie qu'elles occupent, et 17% aux buissons.
- les émissions potentielles de OVOC sont assez uniformément élevées sur tout le domaine, supérieures à 500 et même à $1000 \mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$. 41% des émissions potentielles sont dues aux cultures, 27% à l'herbe et 17% aux buissons.

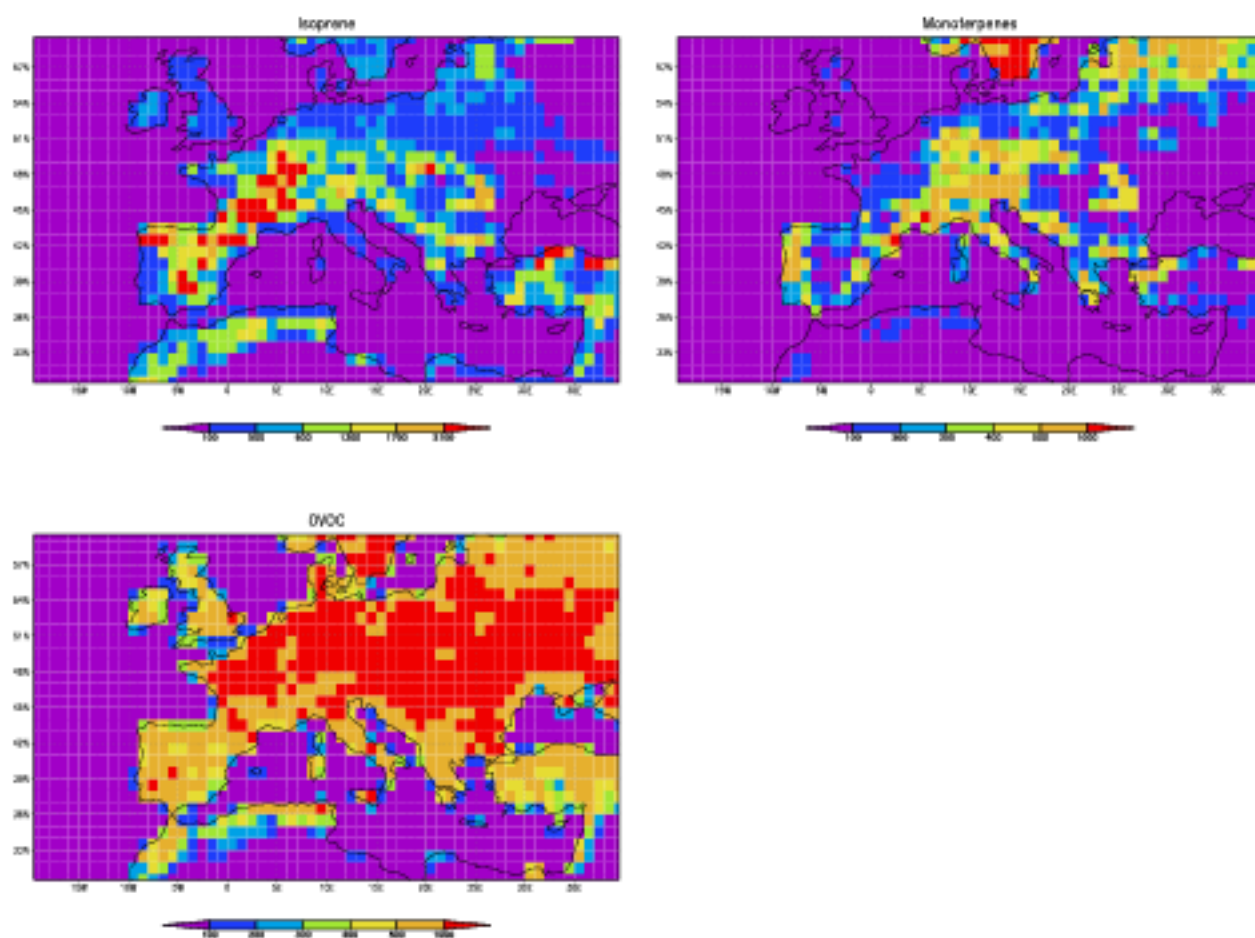


FIG. 4.16 - Potentiels d'émissions ($\mu\text{gC m}^{-2} \text{h}^{-1}$), pour l'isoprène, les monoterpènes et les OVOC.

4.6.2 Comparaison “Paramétrisation Europe” “Paramétrisation Globe”

Nous avons reporté dans les figures 4.17, 4.18, et 4.19 les émissions mensuelles de Janvier et Juillet 2000 simulées, d’un côté avec la paramétrisation (simulation B) développée sur le domaine globe mais appliquée ici sur le domaine Europe de MOCAGE, que nous dénommons dans ce paragraphe “Paramétrisation Globe”, et de l’autre avec la paramétrisation introduite spécifiquement sur le domaine Europe, dénommée “Paramétrisation Europe”. Nous présentons aussi dans ces figures les différences relatives :

$$100 \times \frac{Param\ Europe - Param\ Globe}{Param\ Globe} \quad (4.7)$$

La figure 4.20 montre les totaux mensuels sur le domaine Europe pour ces deux paramétrisations.

A côté des différences de types de végétation et/ou de facteurs d’émissions et de densité foliaire, deux caractéristiques de ces paramétrisations peuvent expliquer les écarts entre les émissions mensuelles obtenues :

- la “Paramétrisation Globe” inclut un cycle saisonnier de la densité foliaire D par l’intermédiaire des LAI mensuels d’ECOCLIMAP (voir paragraphe 4.4.1), alors que D est constant tout au long de l’année dans la “Paramétrisation Europe”.
- pour les OVOC, le facteur environnemental γ est égal à 1 dans la “Paramétrisation Globe”, mais dépend de la température de la surface (équation 4.5) dans la “Paramétrisation Europe”.

Isoprène

Les émissions d’isoprène sont faibles et comparables quantitativement sur l’ensemble du domaine d’octobre à mars (voir figure 4.20), même si les différences relatives dépassent, en valeur absolue, 100% localement (voir figure 4.17). En Juillet par contre, les émissions de la “Paramétrisation Europe” sont plus faibles presque systématiquement sur la partie européenne du domaine, et plus fortes sur la partie nord-africaine. Au total, les émissions annuelles de la simulation “Paramétrisation Europe” sont égales à environ 60% des émissions de la simulation “Paramétrisation Globe” (5.1 TgC an⁻¹ versus 8.6). *Guenther et al.* (1995) citent un rapport similaire entre leurs émissions sur l’Europe et celles de *Simpson et al.* (1995), et l’expliquent par des différences de couverture végétale. Dans notre cas, deux éléments font que les émissions de la “Paramétrisation Europe” sont inférieures : premièrement, dans cette paramétrisation, les cultures n’émettent pas d’isoprène

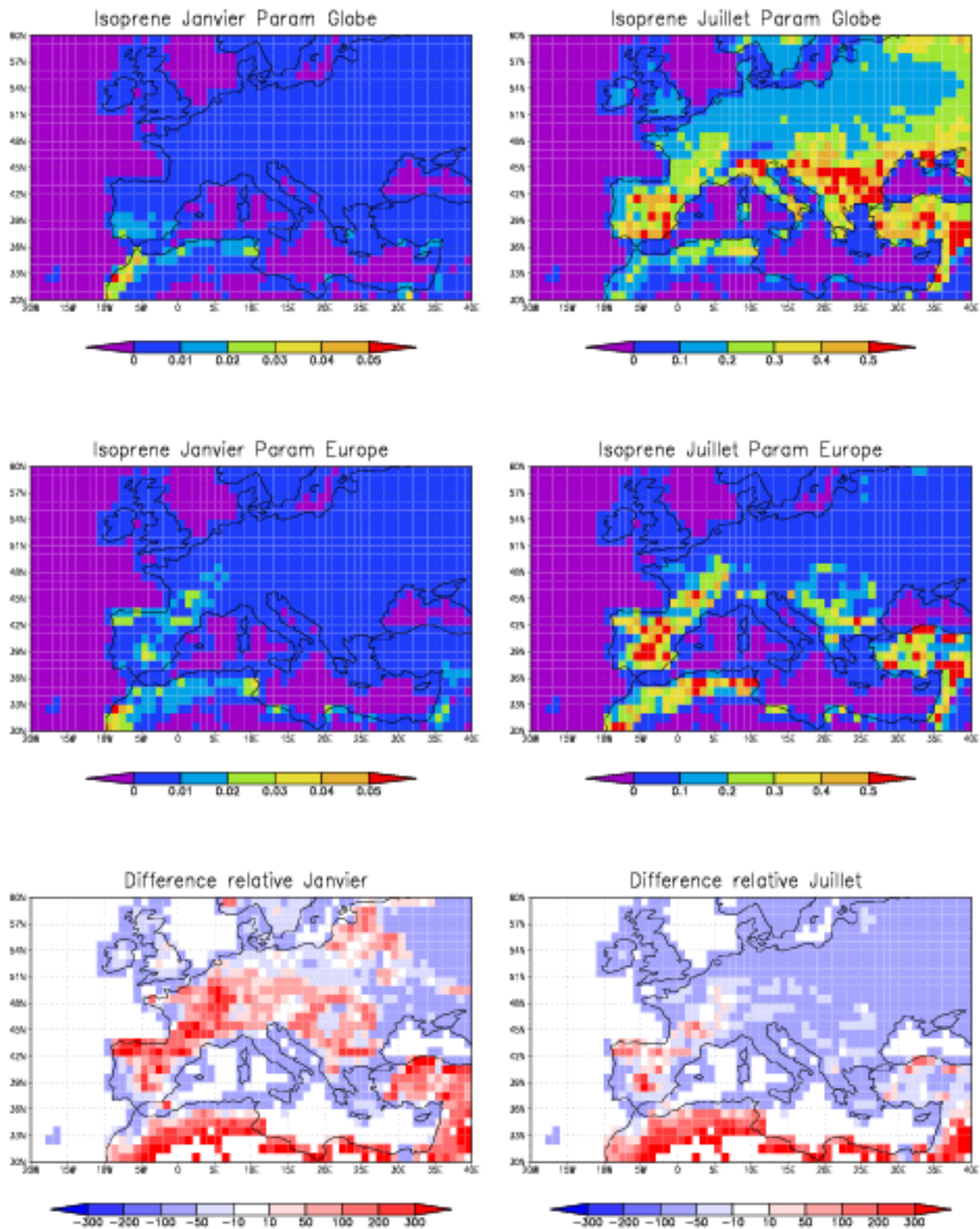
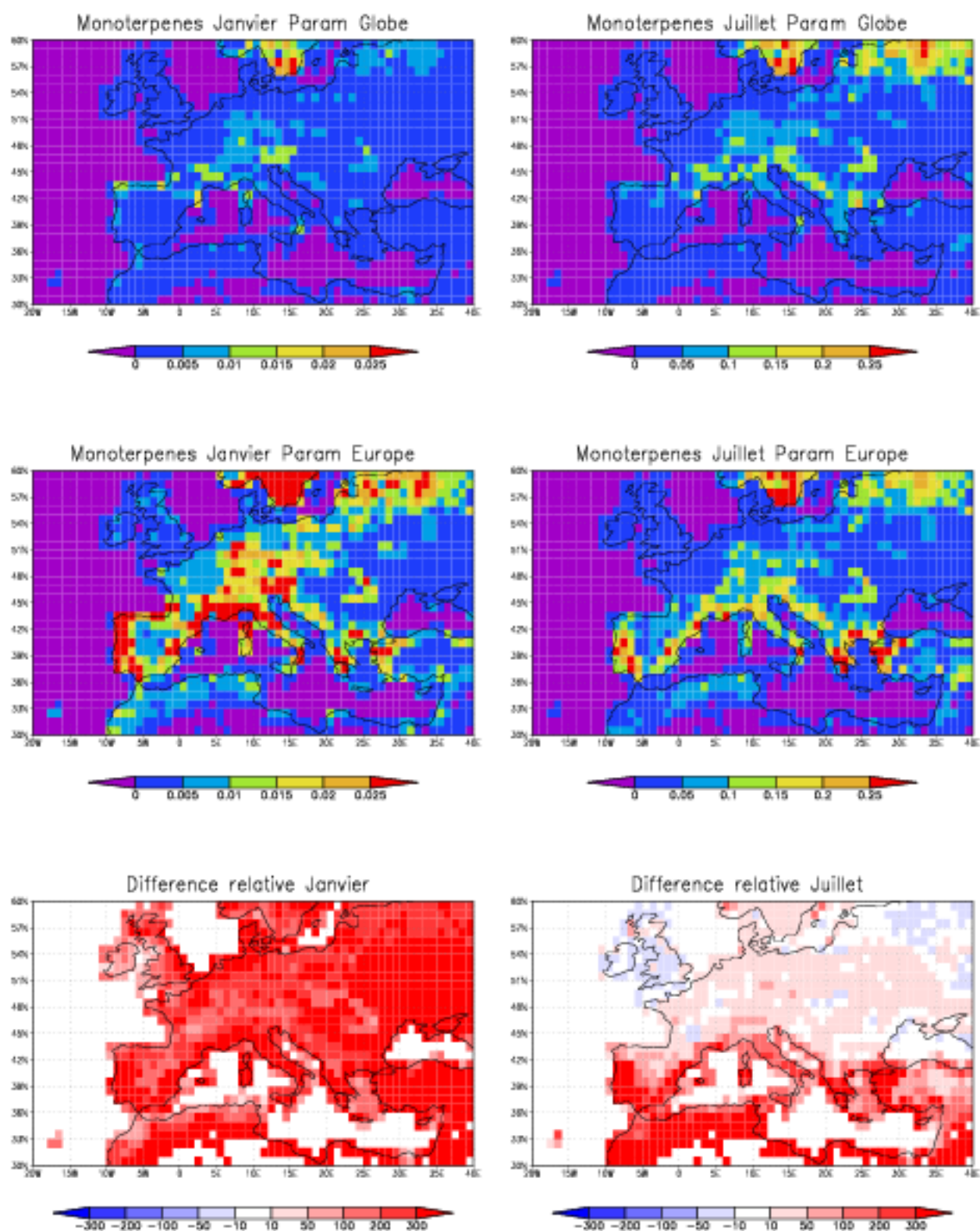
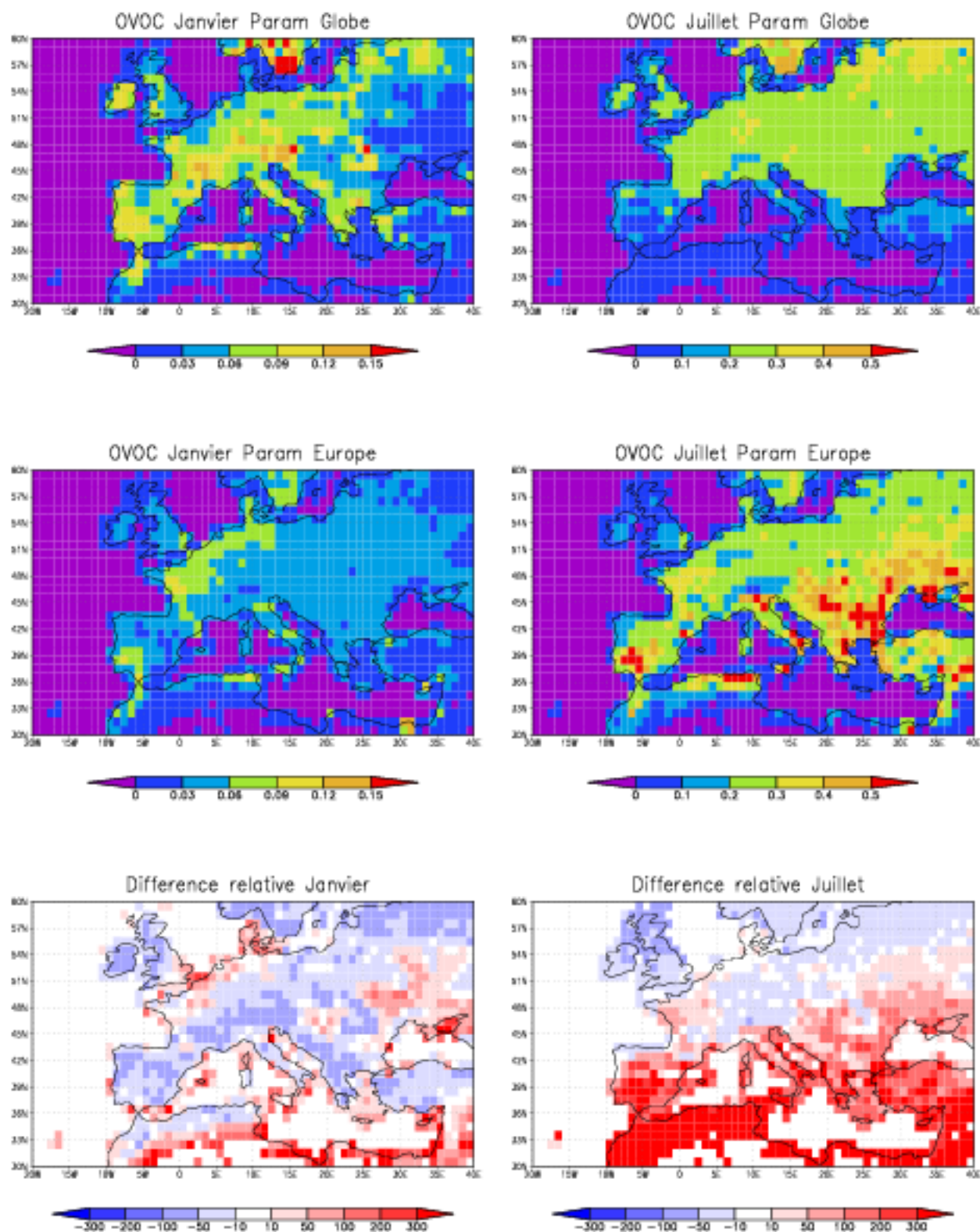


FIG. 4.17 - Emissions d'isoprène simulées en Janvier et Juillet 2000 ($\text{gC m}^{-2} \text{mois}^{-1}$), avec la paramétrisation B du domaine globe, et avec la paramétrisation retenue sur le domaine Europe (voir paragraphe 4.4.2); les différences relatives sont aussi présentées.

FIG. 4.18 - *Idem figure 4.17 pour les monoterpènes.*

FIG. 4.19 - *Idem figure 4.17 pour les OVOC.*

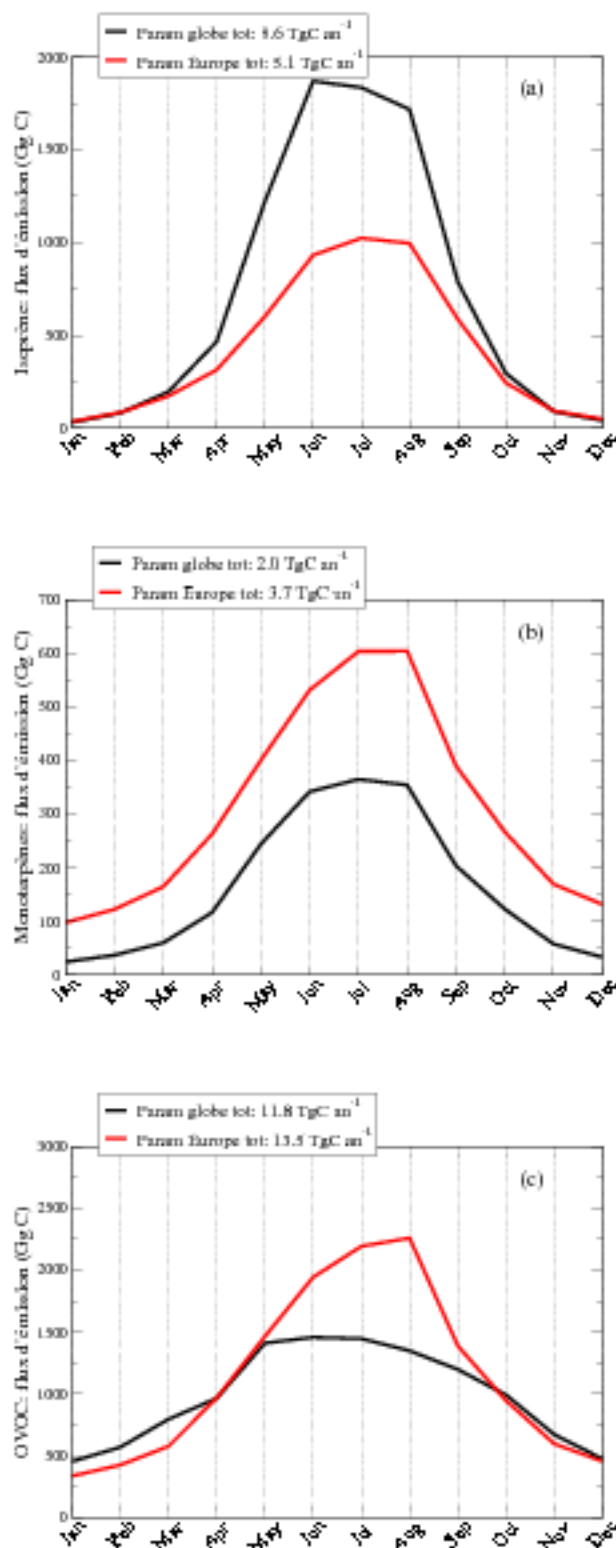


FIG. 4.20 - Emissions mensuelles d'isoprène (a), de monoterpènes (b), et d'OVOC (c) (GgC mois⁻¹), sur le domaine Europe de MOCAGE, obtenues avec la paramétrisation B du domaine globe, et avec la paramétrisation retenue sur le domaine Europe (voir paragraphe 4.4.2).

(facteur d'émission nul), or elles couvrent une large part du domaine; deuxièmement, les émissions des prairies de la "Paramétrisation Globe" (émissions potentielles égales à : $100 \times LAI \times 5$) sont toujours très supérieures à celles de la "Paramétrisation Europe" (émissions potentielles égales à : 400×0.1) durant les mois d'été. Or ces émissions contribuent significativement aux émissions totales (voir paragraphe 4.6.1).

Notons que les émissions sur le continent africain sont dues essentiellement aux buissons, avec un LAI largement inférieur à 0.8 sur une grande partie de ce territoire (voir figure 4.21); dans ce cas, les émissions potentielles "Paramétrisation Globe" sont inférieures à 1536 ($800 \times 0.8 \times 24$), contre 1600 pour la "Paramétrisation Europe". D'où le gradient des différences relatives observé au Maghreb par exemple, avec des différences de plus en plus grandes au fur et à mesure que l'on se rapproche des zones désertiques (voir figure 4.17).

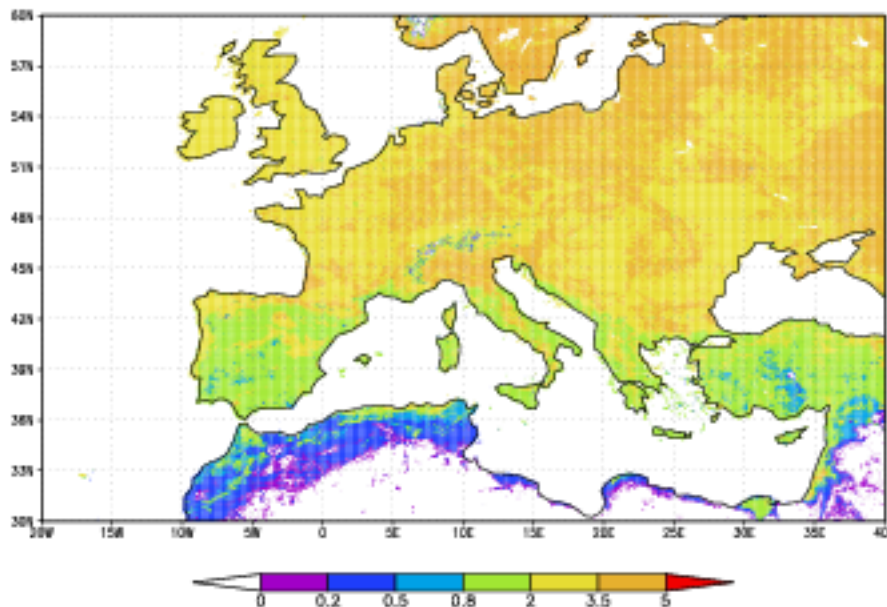


FIG. 4.21 - LAI en Juillet sur le domaine Europe de MOCAGE.

Monoterpènes

Les émissions de monoterpènes de la "Paramétrisation Europe" sont tout au long de l'année plus élevées que celles de la "Paramétrisation Globe", avec un rapport de 1.8 entre les émissions annuelles. Plusieurs points expliquent ceci : les chênes méditerranéens, qui contribuent pour 8% aux émissions potentielles, émettent environ dix fois plus que la végétation "correspondante" dans la "Paramétrisation Globe" "Other broadleaf or shrub". De plus, les conifères de la "Paramétrisation Globe" ont des émissions plus faibles que celles

de la "Paramétrisation Europe", sauf quand leur LAI est supérieur à 5, ce qui n'est jamais le cas dans nos données (voir la figure 4.21). Enfin, les buissons de la "Paramétrisation Europe" (17% des émissions potentielles) ont des émissions largement supérieures en Afrique (voir la figure 4.18); les émissions des buissons de la "Paramétrisation Globe" ne sont comparables à celles de la "Paramétrisation Europe" que quand leur LAI est supérieur à 2; or le LAI est majoritairement inférieur à 0.8 en Afrique (voir figure 4.21).

OVOC

Les émissions annuelles de OVOC de ces deux paramétrisations sont quantitativement comparables (11.8 TgC g an⁻¹ versus 13.5), mais les variations d'un mois sur l'autre diffèrent : les émissions de OVOC sont plus faibles pour la "Paramétrisation Europe" durant les mois hivernaux (octobre à mars), et plus fortes quand les températures de surface augmentent, ce qui reflète la modulation exercée par la température de surface; celle-ci est importante : nous avons effectué une simulation des émissions de OVOC sans ce forçage par la température; les émissions annuelles atteignaient alors environ 31 TgC, pour 13.5 dans la simulation présentée ici. Le forçage de la température explique aussi la répartition plutôt zonale des différences relatives en Juillet (voir figure 4.19) qui augmentent en allant du Nord au Sud. Il apparaît nécessaire de qualifier, puis de quantifier, l'impact des facteurs environnementaux sur ces émissions.

4.6.3 Effet de la résolution

La figure 4.22 visualise l'effet du changement de résolution sur le domaine Europe : la paramétrisation Globe a été appliquée sur ce domaine aux résolutions 1 et 2°. Les différences entre les émissions dans chaque point de grille (1°) proviennent donc des différences dans le forçage météorologique, qui a une valeur représentative dans la maille, mais aussi des différences dans le LAI car nous avons utilisé dans chaque point de grille un LAI moyen par type de végétation.

Les différences relatives les plus importantes apparaissent dans les zones où l'hétérogénéité des couverts dans la maille est la plus grande : l'exemple le plus frappant est celui des zones côtières et des îles. Les émissions de OVOC en sont un autre exemple : en juillet, les différences relatives sont inférieures en valeur absolue à 10% sur une large partie du domaine non-méditerranéen où le LAI est homogène (voir figure 4.21).

Sur l'ensemble du domaine et l'année, les émissions de OVOC sont quasiment identiques (différence relative inférieure à 10⁻⁵); par contre, les émissions de monoterpènes et d'isoprène calculées avec paramétrisation appliquée à la résolution 1° sont légèrement inférieures, respectivement de 3% et 8%. Les émissions sont plus faibles tout au long de

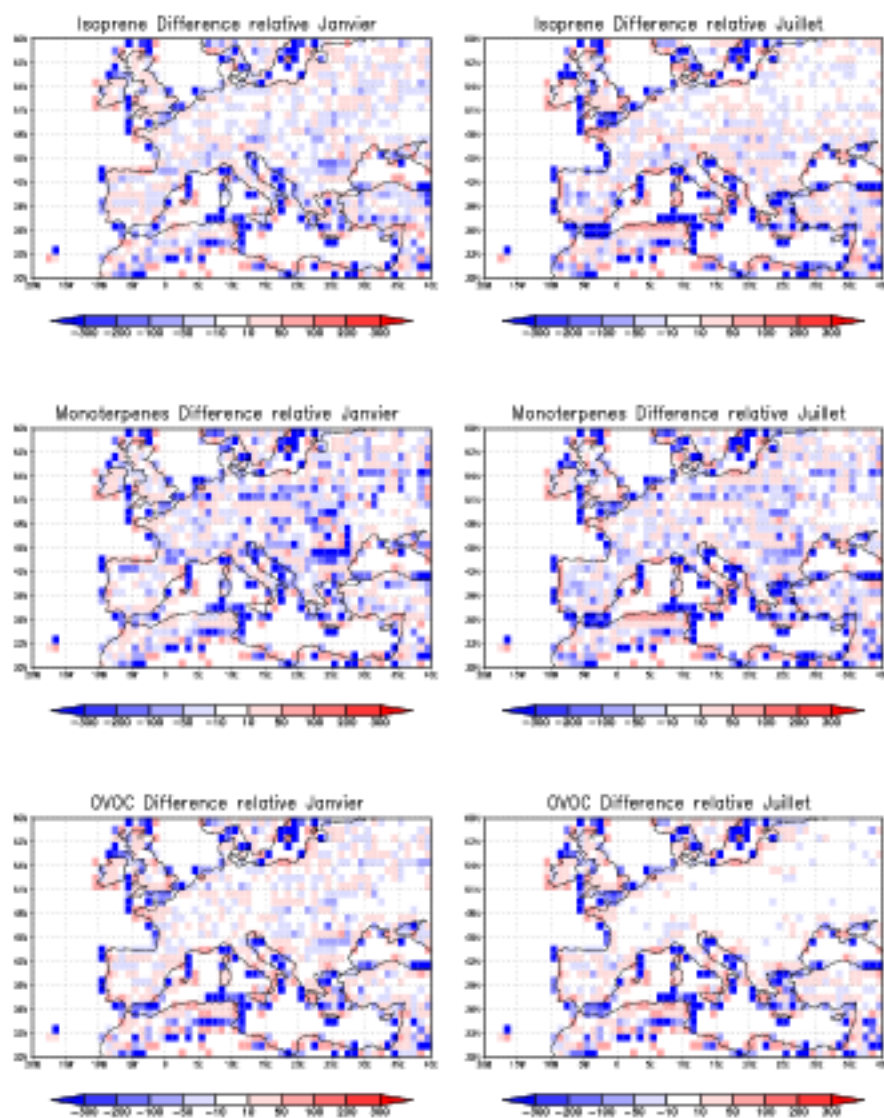


FIG. 4.22 - Différences relatives entre les émissions mensuelles d'isoprène, de monoterpènes et d'OVOC : $100 * [(Param\ résol\ 1^{\circ} - Param\ résol\ 2^{\circ}) / Param\ résol\ 1^{\circ}]$.

l'année ; l'effet de lissage des paramètres d'entrée est contrebalancé par des émissions plus faibles dans les zones côtières, plus finement dessinées, ainsi que dans des zones où le relief, mieux pris en compte, génère des températures de surface moindres. Localement toutefois, les différences relatives sont plus élevées, soit positives, soit négatives, et très majoritairement comprises entre -50 et 50%. Les différences relatives pour les monoterpènes sont plus contrastées que pour l'isoprène, avec dans certaines mailles des valeurs inférieures à -50% ; ceci s'explique par la relation exponentielle entre les émissions et la température, qui existe aussi pour l'isoprène mais est atténuée par le terme correctif lié à la radiation solaire. A une échelle locale donc, le simple effet de la résolution peut avoir des retombées en termes de concentrations proches de la surface non négligeables.

4.6.4 Evaluation MOCAGE-*Simpson et al.* (1999)

Nous comparons dans les figures 4.23, 4.24 et 4.25 les totaux émis annuellement dans trente pays d'Europe, issus de MOCAGE "Paramétrisation Europe" et cités dans *Simpson et al.* (1999). Nous n'avons pas reporté sur ces figures les émissions des pays dont les superficies considérées sont notablement différentes, car tronqués par notre domaine MOCAGE, par exemple la Suède ou la Russie. Les jeux de données ont des coefficients de corrélations relativement, voire très, élevés : 0.75 pour l'isoprène, 0.85 pour les monoterpènes et 0.98 pour les OVOC.

Pour l'isoprène, les émissions MOCAGE sont largement supérieures en Espagne et ceci peut provenir d'une meilleure prise en compte de la végétation méditerranéenne par *Simpson et al.* (1999) : en effet, nous considérons que seules les côtes de la péninsule ibérique peuvent être plantées de chênes méditerranéens (voir la carte 4.7). Or, *Simpson et al.* (1999) utilisent des cartes de végétation détaillées sur l'Espagne, qui identifient des chênes dits méditerranéens dans l'ensemble de cette péninsule. Deux autres pays ont des émissions importantes, la France et l'Ukraine, mais ici les émissions *Simpson et al.* (1999) sont supérieures. La prise en compte de catégories de feuillus autres que les chênes, tels les peupliers par exemple auxquels *Simpson et al.* (1999) attribuent un facteur d'émissions aussi élevé que celui des chênes (60, facteur comparable à celui rapporté par *Solmon* (2001)), peut élucider pour partie ces différences.

Pour les monoterpènes, les émissions MOCAGE sont plus élevées dans quasiment tous les pays d'Europe. Les écarts sont particulièrement remarquables pour les pays méditerranéens, Espagne, France, Grèce, Portugal et surtout Italie. Pour ces pays, *Simpson et al.* (1999) ont pris en compte les études qui montrent que les émissions de monoterpènes dépendent alors non seulement de la température mais aussi du rayonnement solaire. D'où des émissions qui s'annulent la nuit, ce qui n'est pas notre cas. Enfin notons que 24% de nos émissions potentielles de monoterpènes sont dues aux cultures, alors que dans *Simp-*

son *et al.* (1999) ces émissions sont quasiment nulles ; *Simpson et al.* (1999) indiquent que les incertitudes sur ces émissions sont particulièrement élevées.

Pour les OVOC, les émissions MOCAGE et *Simpson et al.* (1999) sont très finement corrélées (0.98). Ce coefficient s'explique par le fait que les émissions par pays sont très corrélées à la superficie totale de chaque pays, avec des coefficients de corrélation de 0.98 et 0.99 entre d'un côté les émissions annuelles d'OVOC par pays MOCAGE et *Simpson et al.* (1999) respectivement, et de l'autre les superficies de ces pays. Par contre, nos émissions sont environ trois fois plus élevées ; plusieurs discussions avec D. Simpson n'ont pas permis de dégager de réponse définitive à cette relation. Celle-ci peut provenir des coefficients qui déterminent le niveau des émissions de OVOC indépendamment du type de couverture végétale, facteur d'émission et/ou facteur correctif environnemental. *Simpson et al.* (1999) et nous-mêmes aurions utilisé, involontairement, des coefficients différents. On peut aussi noter que, dans nos simulations, les zones couvertes de cultures contribuent pour une large part aux émissions d'OVOC (voir paragraphe 4.6.1). *Simpson et al.* (1995) rapportent que l'identification de ce type de couverture végétale peut être très variable d'un jeu de données à l'autre, les vignes et arbres fruitiers par exemple pouvant être identifiés soit comme des cultures soit comme des arbustes ou forêts respectivement. *Simpson et al.* (1999) indiquent que leur estimation des émissions par les cultures est assez sommaire ("default estimate only"). Ceci explique certainement en partie que nos émissions et celles de *Simpson et al.* (1999) soient quantitativement différentes, tout en restant dans la gamme d'incertitudes (facteur 5, *Simpson et al.* (1999)).

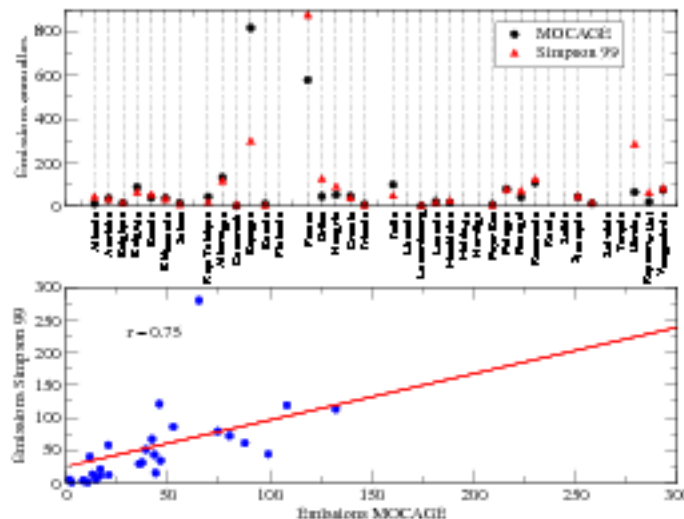
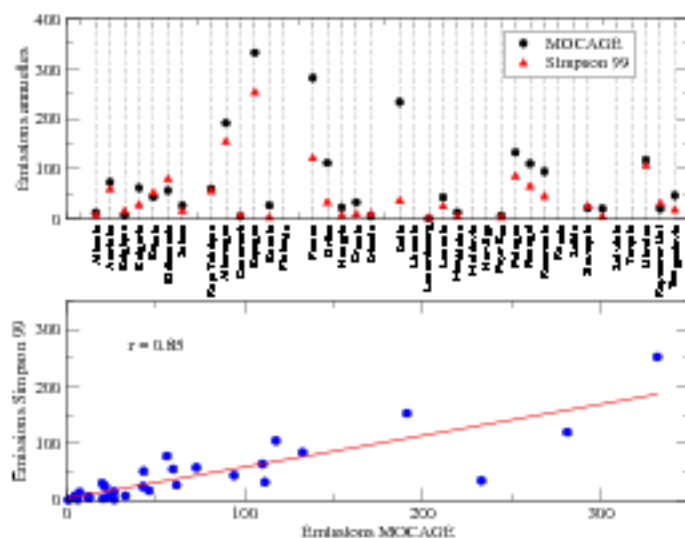
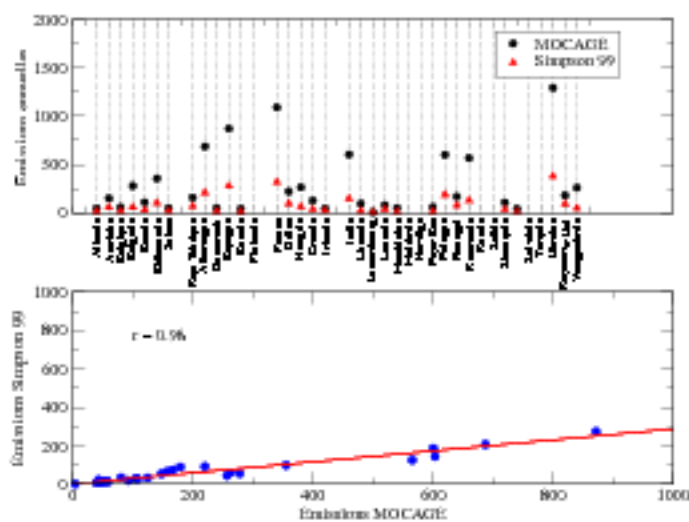


FIG. 4.23 - Emissions annuelles d'isoprène par pays d'Europe ($GgC\ an^{-1}$), simulées par MOCAGE et par *Simpson et al.* (1999). Les deux jeux de données ont un coefficient de corrélation linéaire de 0.75.

FIG. 4.24 - *Idem figure 4.23 pour les monoterpènes.*FIG. 4.25 - *Idem figure 4.23 pour les OVOC.*

4.7 Conclusions et perspectives

Nous avons inclus dans le module de surface de MOCAGE une paramétrisation des émissions de COVNM, fonction du type de végétation et de la météorologie. Les émissions modélisées utilisent en entrée la carte de végétation ECOCLIMAP, ses LAI mensuels et sa répartition des climats (*Masson et al.*, 2003). Le forçage météorologique est celui simulé toutes les trois heures par les modèles de prévision numérique de temps de Météo-France.

ECOCLIMAP propose une classification de la couverture végétale homogène à l'échelle du globe, à une résolution spatiale très élevée (1km), bien supérieure à celle de la classification utilisée par *Guenther et al.* (1995) (Olson résolution 0.5°). Cette classification, issue de la télédétection spatiale, ne représente néanmoins qu'un état figé de la végétation.

L'utilisation des champs de température de surface et de flux solaire incident modélisés est aussi une avancée par rapport à l'utilisation de champs climatologiques (*Guenther et al.*, 1995; *Otter et al.*, 2003). Les émissions paramétrisées sont véritablement fonction des conditions météorologiques aussi réalistes que le permet l'état de l'art de la prévision numérique.

Les variabilités spatiale et temporelle des émissions sont ainsi potentiellement mieux rendues; des incertitudes importantes subsistent néanmoins pour à la fois qualifier et quantifier ces émissions :

- incertitudes sur l'impact des conditions météorologiques à l'échelle de la journée, par exemple influence du rayonnement solaire sur les émissions de monoterpènes;
- mais encore davantage à l'échelle du mois ou de la saison où la quantité d'eau disponible pour les plantes, et/ou le vieillissement des feuilles paraissent influencer sur le niveau des émissions (*Guenther et al.*, 1999a);
- la variabilité des facteurs d'émissions selon les espèces végétales, en particulier dans les zones équatoriales (*Greenberg et al.*, 2004) qui contribuent pour une large part aux émissions de l'ensemble du globe, est une source d'incertitude peut-être encore plus grande.

Nous avons adopté des choix différents à l'échelle du globe et du domaine Europe de MOCAGE, afin d'utiliser au mieux les informations disponibles dans la bibliographie, et de réduire autant que possible les incertitudes sur les régions européennes qui nous concernent plus directement pour la modélisation de la qualité de l'air. L'analyse des résultats obtenus, sur les deux domaines, a fait ressortir, sans surprise, la sensibilité des émissions aux choix des catégories de végétation, et aux facteurs d'émissions et de densité foliaire associés. L'impact de la variabilité saisonnière de la densité foliaire a aussi été montré, de même que celui des facteurs environnementaux.

Les émissions simulées sont satisfaisantes, et constituent sans nul doute un progrès par

rapport à l'utilisation d'inventaires mensuels climatologiques tel celui de *Guenther et al.* (1995). Un certain nombre de développements, que nous avons cités dans le paragraphe 4.3.1 et au fil de notre analyse, pourraient permettre d'intégrer les résultats de campagnes de mesures récentes.

Dans cette optique de développement, la modélisation des émissions à l'échelle régionale de la France dans le modèle Mésos-NH, avec la détermination d'inventaires d'émissions potentielles d'isoprène et de monoterpènes et la mise en évidence de l'apport de la paramétrisation sous-maille (*Solmon, 2001*), présente pour nous un intérêt tout particulier.

A l'échelle de plusieurs années, il apparaît nécessaire d'inclure dans la paramétrisation des facteurs environnementaux supplémentaires qui modéliseront la saisonnalité des émissions afin d'évaluer au mieux leur variabilité inter-annuelle.

Enfin, une étude intéressante consisterait à forcer notre paramétrisation avec des champs issus d'un modèle de climat pour estimer, d'une part, l'impact de la variation des paramètres météorologiques compatibles avec ce qui est attendu dans le contexte du changement climatique, en conservant les écosystèmes actuels. D'autre part, les retombées en termes d'émissions des modifications des écosystèmes liés à ces changements climatiques et/ou à l'évolution de l'utilisation des sols (*Voldoire, 2005*) pourraient aussi être étudiés.

Conclusions

Nous avons étudié dans ce travail la modélisation des échanges entre la surface et l'atmosphère de gaz en trace pour le modèle de Chimie-Transport global, à multi-échelles, de Météo-France, MOCAGE.

Plusieurs raisons ont justifié le choix de développer cet aspect du modèle, parmi lesquelles l'importance en termes quantitatifs du puits que constitue l'absorption par la surface, pour certaines espèces chimiques, ainsi que la variabilité de cette absorption selon les conditions météorologiques. Cette variabilité s'applique aussi aux émissions de certains composés, que nous avons choisi de paramétriser.

MOCAGE s'inscrit dans une nouvelle génération de modèles globaux, capables de simuler la qualité de l'air. Nous avons appliqué et généralisé à l'échelle globale des travaux effectués aux échelles continentales à régionales.

Nous avons décrit dans le chapitre 1 la paramétrisation du dépôt sec adoptée, qui s'appuie sur le schéma "big-leaf" de *Wesely (1989)*, et sur la description de la résistance stomatale de type Jarvis de *Noilhan and Mahfouf (1996)*. Ce choix sur la formulation de la résistance stomatale est aussi celui du modèle météorologique forceur de MOCAGE, ce qui assure une cohérence entre la représentation des flux de constituants chimiques et celle des flux de surface dans le modèle météorologique, tel le flux de chaleur latente. Cette cohérence existe aussi au niveau des caractéristiques de la surface puisque nous utilisons la carte de végétation et les paramètres physiographiques associés (LAI, longueur de rugosité, etc...) du modèle météorologique.

Les vitesses de dépôt simulées sur une année complète ont permis une première comparaison entre les moyennes mensuelles calculées et celles disponibles dans la bibliographie, en notant que les observations ont été faites essentiellement l'été, pour au vingtaine d'espèces tout au plus. Ceci nous a assuré que les vitesses simulées étaient convenables, et nous a renseigné sur leurs gammes de variations selon les espèces chimiques, en fonction de leur solubilité, du type de sol (océans, continents ou glace), de la saison et de l'heure.

Notre validation climatologique a ensuite été complétée grâce à deux articles récents (*Zhang et al., 2002b; Kuhlmann et al., 2003*) qui proposent leurs valeurs de vitesses simu-

lées pour des espèces moins "classiques", cétones, méthyl-acroleine, méthylglyoxal, etc... Cet exercice a donné des résultats contrastés, avec des désaccords entre les modèles, sans qu'il soit possible de trancher, faute d'observations.

Il en ressort, et ceci apparaît clairement tout au long de notre travail, qu'il existe un besoin non satisfait à ce jour pour des mesures de vitesses de dépôt; les mesures font défaut quant à la gamme des espèces observées, aux conditions de surface et aux situations météorologiques échantillonnées. Ceci un point fortement limitant puisqu'il réduit l'intérêt de pousser plus avant la sophistication des paramétrisations dans les modèles, sophistication dont il serait impossible de caractériser l'intérêt véritable. Le besoin pour des mesures sur les océans, les sols nus, et les sols recouverts de neige est particulièrement crucial. Dans ce dernier cas, les résultats peuvent être très différents selon que la végétation est partiellement ou entièrement recouverte de neige. Pour les sols nus, les observations permettront la validation des premiers développements des paramétrisations de la résistance du sol et non-stomatale, qui remplaceront les résistances fixes, tabulées, que nous avons utilisées; ceci conduira à une meilleur prise en compte du dépôt non-stomatatal dont l'importance a été confirmée sur le terrain. Enfin, nous évoquons à plusieurs reprises dans ce manuscrit la question du dépôt sur une surface mouillée; les observations faites jusqu'ici sont quelque peu contradictoires, et cette question complexe reste ouverte.

Une des critiques formulées à l'encontre de la paramétrisation "big-leaf" de *Wesely* (1989) est qu'elle avait été validée surtout sur le continent Nord-Américain. Nous présentons dans les chapitres 2 et 3 l'applicabilité de cette approche à d'autres régions du monde.

Dans le chapitre 2, nous avons évalué les vitesses de dépôt simulées de l'ozone et des oxydes d'azote en les confrontant aux observations de la campagne ESCOMPTE qui se déroula dans le Sud-Est de la France de mai à juillet 2001. Notre étude a montré la sensibilité des vitesses de dépôt aux champs physiographiques, et l'intérêt d'utiliser, tout au moins dans cette zone, une représentation sous-maille de ces champs pour prendre en considération au mieux leur hétérogénéité. Plusieurs autres points ont été mis en évidence, dont la nécessité de tenir compte de l'humidité de l'air dans le calcul du dépôt sec sur les cultures, ainsi que l'impact, parfois déterminant, du contenu en eau du sol sur les vitesses de dépôt simulées dans cette région durant la période estivale. Enfin, il est apparu indispensable d'adopter une approche plus physiologique qui décrive les phénomènes de photosynthèse et de respiration pour reproduire les cycles diurnes de vitesse de dépôt observés, dont le maximum est décalé vers les premières heures de la matinée.

Le chapitre 3 poursuit la validation des vitesses de dépôt sec de l'ozone et du dioxyde d'azote dans les zones tropicales, à cause de l'importance des tropiques dans la chimie de l'atmosphère du globe tout entier, et aussi dans la perspective de la campagne

AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) qui s'intéressera à la variabilité et à la prédictabilité de la mousson africaine, avec des périodes d'observations spéciales en 2006. Sur les forêts équatoriales, les simulations sous-estiment largement les observations : nous avons relié ceci à la difficulté actuelle à simuler la météorologie dans les tropiques (rayonnement solaire et contenu en eau du sol) et à une paramétrisation mal adaptée pour ces écosystèmes de l'impact de l'humidité du sol et de l'air. Sur des couverts non-forestiers, des observations de plusieurs mois de la campagne LBA en Amazonie présentent un cycle diurne inhabituel, avec des vitesses aussi élevées la nuit que le jour. Nos vitesses se comparent très bien aux observations durant la journée, mais sous-estiment bien sûr les observations la nuit. D'autres études sont nécessaires pour comprendre le cycle diurne ici observé.

Nous avons conclu notre validation du dépôt sec en calculant les flux de dépôt d'ozone et d'espèces azotées réactives obtenus grâce à une simulation d'une année du modèle MOCAGE complet, avec le schéma chimique RACMOBUS et les émissions de *Dentener et al.* (2004), forcé par les analyses opérationnelles de l'année 2000. A l'échelle du globe, le flux annuel d'ozone de MOCAGE ($711 \text{ Tg}(\text{O}_3) \text{ yr}^{-1}$) est dans la gamme des flux simulés récemment par d'autres modèles. A l'échelle continentale, des différences parfois importantes de flux d'ozone ou d'espèces azotées avec d'autres sorties de modèles, ou avec des flux calculés à partir d'observations, s'expliquent par des différences sur les concentrations et/ou la vitesse de dépôt ; et ceci plaide pour la mise en place d'exercices supplémentaires de validation de ces deux termes à l'échelle continentale.

Nous présentons dans le chapitre 4 nos choix relatifs aux émissions qui alimentent le modèle MOCAGE : le travail, essentiellement technique, de préparation de différents inventaires d'émissions, a ensuite été poursuivi par le développement d'une paramétrisation des émissions de COVNM, primordiales dans la chimie troposphérique de l'ozone et très dépendants des conditions météorologiques. Comme pour le dépôt sec, cette paramétrisation utilise en entrée les champs tri-horaires calculés par les modèles de prévision du temps de Météo-France ; par contre, le type de végétation et les LAI mensuels sont ceux d'ECOCLIMAP qui décrit ces paramètres sur le globe à une résolution très élevée (1 km).

Nous avons introduit deux paramétrisations : l'une peut s'appliquer sur le globe, et sur un quelconque sous-domaine, l'autre bénéficie d'informations spécifiques à l'Europe, en particulier concernant la répartition spatiale de certaines espèces d'arbres. L'analyse des résultats obtenus a fait ressortir la sensibilité des émissions aux choix des catégories de végétation, des facteurs d'émissions et des densités foliaires. L'impact de la variabilité saisonnière de la densité foliaire a aussi été montré, de même que celui des facteurs environnementaux.

Nous avons mis en place une première version du module de calcul des échanges en

surface dans MOCAGE ; un certain nombre d'améliorations, certaines simples et d'autres beaucoup plus complexes, que nous avons présentées dans ce manuscrit, seront éventuellement intégrées au schéma actuel. Le thème des échanges en surface est important en météorologie, et nous pourrions bénéficier des développements faits dans ce domaine. Dépôt sec et transpiration sont liés, et la transpiration est essentielle en météorologie puisqu'elle contrôle jusqu'à un certain point la quantité d'eau contenue dans le sol, paramètre clé à la fois dans les variations rapides, diurnes du temps, mais aussi dans les variations lentes du système climatique. Le dépôt sec est lié aussi à la turbulence, et des développements sur un schéma en énergie cinétique turbulente, actuellement en cours à Météo-France, nous intéressent particulièrement.

Ce travail pourra se construire aussi sur les résultats de la campagne internationale AMMA, dont un des thèmes importants est l'étude des aérosols et des processus chimiques, le sous-thème "processus en surface" ayant pour ambition d'évaluer les flux d'émissions et de dépôt en Afrique de l'Ouest.

Enfin, une des suites de ce travail se fera dans le cadre d'une version climat de MOCAGE. Cette version climat permettra d'effectuer des simulations longues, sur plusieurs années ou dizaines d'années, et donc d'analyser les échanges en surface et leur impact dans ce contexte.

Bibliographie

- Allen A. G., R. M. Harrison and K. W. Nicholson, Dry deposition of fine aerosol to a short grass surface. *Atmospheric Environment* 25A, 2671-2676, 1991.
- Allen, J. M., W. X. Balcavage, B. R. Ramachandran, and A. L. ShROUT. Determination of Henry's Law constants by equilibrium partitioning in a closed system using a new in situ optical absorbance method. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17, 1216-1221, 1998.
- Amels, P., H. Elias, U. Götz, U. Steingens, and K. J. Wannowius. Chapter 3.1 : Kinetic investigation of the stability of peroxonitric acid and of its reaction with sulfur(IV) in aqueous solution. In P. Warneck, editor, *Heterogeneous and Liquid-Phase Processes*, pages 77-88. Springer Verlag, Berlin, 1996.
- Andreae, M. O., and P. Merlet, Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955-966, 2001.
- Andreae, M. O., et al., Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia : The LBA-EUSTACH experiments, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8066, doi :10.1029/2001JD000524, 2002.
- Andres R. J., G. Marland, I. Fung and E. Matthews, A 1 degree x 1 degree distribution of carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture, 1950-1990, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 10, 419-429, 1996.
- Andres R.J. and A.D. Kasgnoc, A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25251-25261, 1998.
- Atherton, C. S., Biomass burning sources of nitrogen oxides, carbon monoxide, and non-methane hydrocarbons, *LLNL Rep. UCRL-ID- 122583*, Lawrence Livermore Natl. Lab., Livermore, Calif.
- Balkanski Y. J., D. J. Jacob, and G. M. Gardner, Transport and Residence Times of Tropospheric Aerosols Inferred from a Global Three-Dimensional Simulation of ^{210}Pb . *J. Geophys. Res.* 98, 20573-20586, 1993.
- Becker, K. H., J. Kleffmann, R. Kurtenbach, and P. Wiesen. Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem.*, 100, 14 984-14 990, 1996.
- Beljaars A., The parameterization of the planetary boundary layer. *ECMWF Meteorological Training Course Lecture Series*, ECMWF, 2002.
- Benkovitz, C.M., M.T. Scholtz, J. Pacyna, L. Tarrasón, J. Dignon, E.C. Voldner, P.A. Spiro, J.A. Logan and T.E. Graedel, Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 101, D22, 29239-29253, 1996.

- Berntsen, T.K. and I.S.A. Isaksen, A global three-dimensional chemical transport model for the troposphere. 1. Model description and CO and Ozone results, *J. Geophys. Res.*, 102, D17, 21239–21280, 1997.
- Betterton, E. A. and M. R. Hoffmann. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1415–1418, 1988.
- Bey, I., D. J. Jacob, R. M. Yantosca, J. A. Logan, B. D. Field, A. M. Fiore, Q. Li, H. Y. Liu, L. J. Mickley, and M. G. Schultz, Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology : Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 106, 23,073–23,095, 2001.
- Bouchou P., Quantification et élément de paramétrisation du dépôt sec de l'ozone à l'interface sol/végétation atmosphère au-dessus de trois écosystèmes méditerranéens (programme ESCOMPTE), Ph.D thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2004.
- Bougeault P. : A simple parameterization of the large-scale effects of cumulus convection, *Mon. Wea. Rev.*, 113,2008-2121, 1985.
- Bougeault, P., J. Noilhan, P. Lacarrère and P. Mascart, An experiment with an advanced surface parameterisation in a Mesobeta-scale Model. Part I : Implementation, *Monthly Weather Review*, 119, 2358–2373, 1991.
- Bouwman, A.F., K.W. Van der Hoek and J.G.J. Olivier, Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, 100, D2, 2785-2800, 1995.
- Bouwman, A.F., D.S. Lee, W.A.H. Asman, F.J. Dentener, K.W. Van der Hoek, and J.G.J. Olivier, A global high-resolution emission inventory for ammonia , *Glob. Biogeochem. Cycles*, 11, 561-587, 1997.
- Brasseur, G.P., D.A. Hauglustaine, S. Walters, P.J. Rasch, J.-F. Müller, C. Granier and X.X. Tie, MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers. 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, 103, D21, 28265–28289, 1998.
- Brut A., Mesures des échanges surface-atmosphère : paramétrisation des flux sur l'océan et mise au point d'un instrument pour la détermination de flux d'espèce en trace. Ph.D thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2002.
- Brocheton F., Représentation des émissions anthropiques dans les modèles globaux de chimie-transport : Sensibilité à la représentation spatiale des émissions et au degré de raffinement du schéma chimique, *Thèse de l'Université Paris XII-Val de marne*, 1999.
- Brook J.R., L. Zhang, Y. Li and D. Johnson, Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of dry deposition over North America. Part I : model developments. *Atmos. Environ.*, 33, 5037-5051, 1999a.
- Brook J.R., L. Zhang, Y. Li and D. Johnson, Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of dry deposition over North America. Part II : review of past measurements and model results. *Atmos. Environ.*, 33, 5053-5070, 1999b.
- Calvet, J.-C., J. Noilhan, J.-L. Roujean, P. Bessemoulin, M. Cabelguenne, A. Olioso and J.-P. Wigneron, An interactive vegetation SVAT model tested against data from six contrasting sites, *Agri. and Forest Meteo.*, 92, 73–95, 1998.

- Carswell, F. E., A. L. Costa, M. Palheta, Y. Malhi, P. Meir, J. de P. R. Costa, M. de L. Ruivo, L. do S. M. Leal, J. M. N. Costa, R. J. Clement, and J. Grace, Seasonality in CO₂ and H₂O flux at an eastern Amazonian rain forest, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8076, doi :10.1029/2000JD000284, 2002.
- Cathala M.-L., J. Pailleux and V.-H. Peuch, Improving global chemical simulations of the upper troposphere-lower stratosphere with sequential assimilation of MOZAIC data, *Tellus*, 55B, 1–10, 2003.
- Cathala M.L., Assimilation de mesures chimiques d'ozone au niveau de la tropopause dans un Modèle de Chimie-Transport Global, Ph.D thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2004.
- Chameides, W. L. The photochemistry of a remote marine stratiform cloud. *J. Geophys. Res.*, 89D, 4739–4755, 1984.
- Champeaux J.-L., D. Arcos, E. Bazile, D. Giard, J.-P. Goutorbe, F. Habets, J. Nollhan and J.-L. Roujean, AVHRR-derived vegetation mapping over western Europe for use in numerical weather prediction models, *Int. J. Remote Sens.*, 21, 1183–1199.
- Charlson R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, JR., J.E. Hansen, and D.J. Hoffman, Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, 423–430, 1992.
- Chin M., D. J. Jacob, G. M. Gardner, M. S. Foreman-Fowler, P. A. Spiro and D. L. Savoie, A global three-dimensional model of tropospheric sulfate. *J. Geophys. Res.* 101, 18667–18690, 1996.
- Cooter, E.J. and D.B. Schwede, Sensitivity of the National Oceanic and Atmospheric Administration multilayer model to instrument error and parameterisation uncertainty, *J. Geophys. Res.*, 105, 6695–6707, 2000.
- Courtier Ph., C. Freydl, J.F. Geleyn, F. Rabier and M. Rochas, The ARPEGE projet at METEO-FRANCE, *ECMWF Seminar Proceedings*, Reading, 9–13 Sept 1991, Volume II, 193–231, 1991.
- Cros, B., C. Delon, C. Affre, T. Marion, A. Druillet, P.E. Perros and A. Lopez, Sources and sinks of ozone in savanna and forest areas during EXPRESSO : Airborne turbulent flux measurements, *J. Geophys. Res.*, 105, D24, 29347–29358, 2000.
- Cros B., P. Durand, H. Cachier, Ph. Drobinski, E. Fréjafon, C. Kottmeier, P.E. Perros, V-H Peuch, J.L. Ponche, D. Robin, F. Saïd, G. Toupance and H. Wortham, The ESCOMPTE program : An overview, *Atmos. Res.*, 69, 241–279, 2004.
- Delire C., J.-C. Calvet, J. Nollhan, I. Wright, A. Manzi and C. Nobre, Physical properties of Amazonian soils : A modeling study using the Anglo-Brazilian Amazonian Climate Observation Study data, *J. Geophys. Res.*, 102, D25, 30119–30133, 1997.
- Dentener, F.J. and P.J. Crutzen, Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols : impact on the global distributions of NO_x, O₃ and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, D4, 7149–7163, 1993.
- Dentener, F.J. and P.J. Crutzen, A three-dimensional model of the global Ammonia Cycle, *J. Atmos. Chem.*, 19, 331–369, 1994.
- Dentener F., D. Stevenson, J. Cofala, R. Mechler, M. Amann, P. Bergamaschi, F. Raes and R. Derwent, The impact of air pollutant and methane emission controls on tropospheric ozone and radiative forcing : CTM calculations for the period 1990 2030, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 8471 8538, 2004.

- Duan B., C. W. Fairall and D. W. Thomson, Eddy correlation measurements of the dry deposition of particles in wintertime. *J. Applied Meteorology* 27, 642-652, 1988.
- Dufour, A., M. Amodéi, G. Ancellet and V.H. Peuch, Observed and Modelled "Chemical Weather" during ESCOMPTE, *Atmos. Res.*, Vol74/1-4 pp. 161-189, doi :10.1016/j.atmosres.2004.04.013, 2004.
- Emmons, L., et al., Budget of tropospheric ozone during TOPSE from two chemical transport models, *J. Geophys. Res.*, 108(D8), 8372, doi :10.1029/2002JD002665, 2003.
- Erisman, J.W., Evaluation of a surface resistance parameterization of sulphur dioxide, *Atmos. Environ.*, 28, No.16, 2583-2594, 1994.
- Erisman, J.W., and Addo Van Pul, Parametrization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone, *Atmos. Environ.*, 28, No.16, 2595-2607, 1994b.
- Fan S.-M., S.C. Wofsy, P.S. Bakmin and D.J. Jacob, Atmosphere-biosphere exchange of CO_2 and O_3 in the central amazon forest, *J. Geophys. Res.*, 95, D10, 16851-16864, 1990.
- Finkelstein, P.L., T.G. Ellestad, J.F. Clarke, T.P. Meyers, D.B. Schwede, E.O. Hebert and J.A. Neal, Ozone and sulfur dioxide dry deposition to forests : observations and model evaluation, *J. Geophys. Res.*, 105, D122, 15365-15377, 2000.
- Fitzjarrald, D. R., K. E. Moore, O. M. R. Cabral, J. Sclar, A. O. Manzi and L. D. De Abreu SA. Daytime turbulent exchange between the amazon forest and the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 95, D10, 16825-16838, 1990.
- Fotiadi, A.K., Echanges biosphère - atmosphère des oxydes d'azote et de l'isoprène en région Méditerranéenne (programme ESCOMPTE), Ph.D thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003a.
- Fotiadi, A.K., F. Lohou, A. Druilhet, D. Serça, Y. Brunet and R. Delmas, Methodological development on the conditional sampling method. Part 1 : sensitivity to statistical and technical characteristics, *Bound. Lay. Meteorol.*, pp. 615-640, Volume 114, Issue 3, 2005.
- Fotiadi, A.K., F. Lohou, A. Druilhet, D. Serça, F. Saïd, P. Laville and A. Brut, Methodological development on the conditional sampling method. Part 2 : quality control criteria of Relaxed Eddy Accumulation fluxes measurements, *Bound. Lay. Meteorol.*, accepted, 2004.
- Fried, A., B. E. Henry, J. G. Calvert, and M. Mozurkewich. The reaction probability of N_2O_5 with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures and compositions. *J. Geophys. Res.*, 99D, 3517-3532, 1994.
- Fung, L., J. John, J. Lerner, E. Matthews, M. Prather, L.P. Steele, and P.J. Fraser, Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *J. Geophys. Res.*, 96, D7, 13033-13065, 1991.
- Galanter, M., H. Levy, and G. R. Carmichael, Impacts of biomass burning on tropospheric CO, NOx, and O₃, *J. Geophys. Res.*, 105, 6633-6653, 2000.
- Ganzeveld, L. and J. Lelieveld, Dry deposition parameterization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases, *J. Geophys. Res.*, 100, D10, 20999-21012, 1995.
- Ganzeveld, L., J. Lelieveld and G.-J. Roelofs, A Dry deposition parameterization for sulfur oxides in a chemistry and general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 103, D5, 5679-5694, 1998.

- Ganzeveld, L., Surface-Atmosphere trace gas and aerosol exchanges on the global scale, *Ph.D. thesis*, 2001.
- Ganzeveld, L., J. Lelieveld, F.J. Dentener, M.C. Krol and G.-J. Roelofs, Atmosphere-biosphere trace gas exchanges simulated with a single-column model, *J. Geophys. Res.*, 107, D16, 10.1029/2001JD000684, 2002a.
- Ganzeveld, L., J. Lelieveld, F.J. Dentener, M.C. Krol A.J. Bouwman and G.-J. Roelofs, Global soil-biogenic NO_x emissions and the role of canopy processes, *J. Geophys. Res.*, 107, D16, 10.1029/2001JD001289, 2002b.
- Garland, J.A. and S.A. Penkett, Absorption of Peroxy Acetyl Nitrate and ozone by natural sources, *Atmos. Environ.*, 10, 1127–1131, 1976.
- Garratt, J. R., The atmospheric boundary layer , *Cambridge atmospheric and space science series*, New York, 1992.
- Giard, D. and E. Bazile, Implementation of a New Assimilation Scheme for Soil and Surface Variables in a Global NWP Model, *Mon. Wea. Rev.*, 128, 997–1015, 2000.
- Greenberg J. P., A. B. Guenther, G. Pétron, C. Wiedinmyer, O. Vega , L. V. Gatti, J. Tota and G. Fisch, Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes, *Global Change Biology* (2004) 10, 651–662, doi : 10.1111/j.1529-8817.2003.00758.x
- Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman, A global model of natural volatile compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, D5, 8873–8892, 1995.
- Guenther, A., L. Otter, P. Zimmerman, J. Greenberg, R. Scholes, and M. Scholes, Biogenic hydrocarbon emissions from southern African savannas, *J. Geophys. Res.*, 101 , 25859–25865, 1996.
- Guenther A., B. Baugh, G. Brasseur, J. Greenberg, P. Harley, L. Klinger, D. Serca and L. Vierling, Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain, *J. Geophys. Res.*, 104, D23, 30625–30639, 1999a.
- Guenther A., Modeling biogenic volatile organic compounds emissions to the atmosphere, in :Hewitt,C.N. (Ed.), *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Academic Press, San Diego, pp.41–94. *J. Geophys. Res.*, 104, D23, 30625–30639, 1999b.
- Guenther A., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley and R. Fall, Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbonyl monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmos. Environ.*, 34, , 2205–2230, 2000.
- Glsten H., A novel ozone sensor for various environmental applications. *Hudson, R.D. (Ed), Ozone in the troposphere and stratosphere, Part1*. NASA Conference Publication 3266, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA, 127–129, 1992.
- Gut, A., M. Scheibe, S. Rottenberger, U. Rummel, M. Welling, C. Ammann, G. A. Kirkman, U. Kuhn, F. X. Meixner, J. Kesselmeier, B. E. Lehmann, W. Schmidt, E. Muller, and M. T. F. Piedade, Exchange fluxes of NO_2 and O_3 at soil and leaf surfaces in an Amazonian rain forest, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8060, doi :10.1029/2001JD000654, 2002.

- Hall, B.D. and C.S. Claiborn, Measurements of the dry deposition of peroxides to a Canadian boreal forest, *J. Geophys. Res.*, 102, D24, 29343–29353, 1997.
- Hansen, K. C., Z. Zhou, C. L. Yaws, and T. M. Aminabhavi. Determination of Henry's law constants of organics in dilute aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 38, 546–550, 1993.
- Hanson, D. R., J. B. Burkholder, C. J. Howard, and A. R. Ravishankara. Measurement of OH and HO₂ radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces. *J. Phys. Chem.*, 96, 4979–4985, 1992.
- Hao, W. M., and M.-H. Liu, Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 495–503, 1994.
- Harrison, R.M. and A.-M. N. Kitto, Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid, *Atmos. Environ.*, 28, No. 6, 1089–1094, 1994.
- Harrison, R.M., J.D. Peak and G.M. Collins, Tropospheric cycle of nitrous acid, *J. Geophys. Res.*, 101, D9, 14429–14439, 1996.
- Harrison R.M., S. Rapsomanikis and A. Turnbull, Land-surface exchanges in a chemically-reactive system ; surface fluxes of HNO₃, HCL and HN₃, *Atmos. Environ.*, 23, 1795–1800, 1989.
- Hauff, K., R. G. Fischer, and K. Ballschmiter. Determination of C₁-C₈ alkyl nitrates in rain, snow, white frost, and tap water by a combined codistillation head-space gas chromatography technique. Determination of Henry's law constants by head-space GC. *Chemosphere*, 37, 2599–2615, 1998.
- Hauglustaine, D.A., C. Granier, G.P. Brasseur and G. Mège, The importance of atmospheric chemistry in the circulation of radiative forcing on the climate system, *J. Geophys. Res.*, 99, D1, 1173–1186, 1994.
- Hauglustaine, D. A., F. Hourdin, L. Jourdain, M.-A. Filliberti, S. Walters, J.-F. Lamarque, and E. A. Holland, Interactive chemistry in the Laboratoire de Méte'orologie Dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, 109, D04314, doi :10.1029/2003JD003957, 2004.
- Hicks, B.B., D.D. Baldocchi, T.P. Meyers, R.P. Hosker JR. and D. R. Matt, A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocity from measured quantities, *Water Air Soil Pollut.*, 36, 311–330, 1987.
- Holland, E. A., B. H. Braswell, J. Sulzman, and J.-F. Lamarque, Nitrogen deposition onto the United States and western Europe : a synthesis of observations and models, *Ecological Applications*, in press.
- Horowitz, L. W., et al., A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of MOZART, version 2, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4784, doi :10.1029/2002JD002853, 2003.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate change 1994 : radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emissions scenarios, *Cambridge University Press*, Cambridge, U.K., 1995.
- Iraci, L. T., B. M. Baker, G. S. Tyndall, and J. J. Orlando. Measurements of the Henry's law coefficients of 2-methyl-3-butenol, methacrolein, and methylvinyl ketone. *J. Atmos. Chem.*, 1998. (submitted).

- Jacob, D. J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxy-monosulfate. *J. Geophys. Res.*, 91D, 9807–9826, 1986.
- Jacobson M. Z., Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature profiles over an urban airshed. *J. Geophys. Res.* 103, 10593-10604, 1998.
- Johnson, B. J., E. A. Betterton, and D. Craig. Henry's law coefficients of formic and acetic acids. *J. Atmos. Chem.*, 24, 113–119, 1996.
- Josse B., P. Simon and V.-H. Peuch, Rn-222 global simulations with the multiscale CTM MOCAGE, *Tellus*, 56B, 339-356, 2004a.
- Josse B., Représentation des processus de transport et de lessivage pour la modélisation de la composition chimique de l'atmosphère à l'échelle planétaire, Ph.D thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2004.
- Kames, J., S. Schweighoefer, and U. Schurath. Henry's law constant and hydrolysis of peroxyacetyl nitrate (PAN). *J. Atmos. Chem.*, 12, 169–180, 1991.
- Kames, J. and U. Schurath. Alkyl nitrates and bifunctional nitrates of atmospheric interest : Henry's law constants and their temperature dependencies. *J. Atmos. Chem.*, 15, 79–95, 1992.
- Kanakidou, M., H.B. Singh, K.M. Valentin and P.J. Crutzen, A two-dimensional study of ethane and propane oxidation in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 96, D8, 15395–15413, 1991.
- Kirkman, G. A., A. Gut, C. Ammann, L. V. Gatti, A. M. Cordova, M. A. L. Moura, M. O. Andreae and F. X. Meixner, Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide, and ozone at a cattle pasture in Rondonia, Brazil, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8083, doi :10.1029/2001JD000523, 2002.
- Kosak-Channing, L. F. and G. R. Helz. Solubility of ozone in aqueous solutions of 0–0.6 M ionic strength at 5–30 °C. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 145–149, 1983.
- von Kuhlmann, R., M. G. Lawrence, P. J. Crutzen, and P. J. Rasch, A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons : Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), 4294, doi :10.1029/2002JD002893, 2003.
- Kuhn U., S. Rottenberger, T. Biesenthal, C. Ammann, A. Wolf, G. Schebeske, S. T. Oliva, T. M. Tavares, and J. Kesselmeier, Exchange of short-chain monocarboxylic acids by vegetation at a remote tropical forest site in Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8069, doi :10.1029/2000JD000303, 2002.
- Lamaud E., A. Carrara, Y. Brunet, A. Lopez and A. Druilhet, Ozone fluxes above and within a pine forest canopy in dry and wet conditions, *Atmos. Environ.*, 36, 77-88, 2002.
- Lefèvre, F., G.P. Brasseur, I. Folkins, A.K. Smith and P. Simon, Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter : three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, 99, D4, 8183–8195, 1994.
- Lelieveld, J. and P. J. Crutzen. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *J. Atmos. Chem.*, 12, 229–267, 1991.

- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P.J. Crutzen, F.J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P.J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Kormann, M.B. Lawrence, Z. Levin, K. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G.J. Roelofs, H.A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schulz, P. Siegmund, B. Steil, E.G. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams and H. Ziereis, Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794-799, 2002.
- Levis S., C. Wiedinmyer, G. B. Bonan, and A. Guenther, Simulating biogenic volatile organic compound emissions in the Community Climate System Model, *J. Geophys. Res.*, 108, NO. D21, 2003.
- Liang, J., L.W. Horowitz, D.J. Jacob, Y. Wang, A.M. Fiore, J.A. Logan, G.M. Gardner, and J.W. Munger, Seasonal budgets of reactive nitrogen species and ozone over the United States, and export fluxes to the global atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103, 13,435-13,450, 1998.
- Lide, D. R. and H. P. R. Frederikse, editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition*. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1995.
- Louis, J.F., A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary Layer Meteorology*, 17, 187-202, 1979.
- Mackay, D. and W. Y. Shiu. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 1175-1199, 1981.
- Mahrt L., D. Vickers, P. Frederickson, K. Davidson and A-S Smedman, Sea-surface aerodynamic roughness. *J. Geophys. Res.* 108, No C6.
- Manzi, A. O., Introduction d'un schéma des transferts sol-végétation-atmosphère dans un modèle de circulation générale et application à la simulation de la déforestation amazonienne *Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier*, 1993.
- Mascart P. , J. Nollhan and H. Giordani, A modified parameterization of flux-profile relationships in the surface layer using different roughness length values for heat and momentum, *Bound. Lay. Meteo.*, 331-344, 1995.
- Masson V., J.-L Champeaux, F. Chauvin, C. Meriguet and R. Lacaze, A global database of land surface parameters at 1-km resolution in meteorological and climate models, *J. Climate*, 16, No. 9, 1261-1282, 2003.
- Matthews, E. and I. Fung, Methane emissions from natural wetlands : Global distribution, area, and environmental characteristics of sources, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 1, 61-86, 1987.
- Mégie, G., Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, *La Météorologie*, 8, 13, 11-28, 1996.
- Meyers, T. P., P. Finkelstein, J. Clarke, T. G. Ellestad and P. F. Sims, A multilayer model for inferring dry deposition using standard meteorological measurements, *J. Geophys. Res.*, 103, D17, 22645-22661, 1998.
- Meylan, W. M. and P. H. Howard. Bond contribution method for estimating Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1283-1291, 1991.
- Michou, M. and V.-H Peuch, Surface exchanges in the MOCAGE multiscale Chemistry and Transport Model, *Journal of Water Science*, 15/no special (2002) 173-203, 2002.

- Michou M., P. Laville, D. Serça, A. Fotiadi and V.-H. Peuch, Measured and modeled dry deposition velocities over the ESCOMPTE area, *Atmos. Res.*, 74/1-4 pp. 89-116, doi :10.1016/j.atmosres.2004.04.011, 2004.
- Müller, J.F. and G.P. Brasseur, IMAGES : A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100, D8, 16445-16490, 1995.
- Nho-Kim, E.-Y., M. Michou and V.-H. Peuch, Parameterization of size dependent particle dry deposition velocities for global modeling, *Atmos. Environ.*, Vol 38/13, 1933-1942, 2004.
- Niyogi, D. and S. Raman, Comparison of four different stomatal resistance schemes using FIFE observations, *J. Appl. Meteorol.*, 36, 903-917, 1997.
- Niyogi, D., K. Alapaty and S. Raman, Photosynthesis based dry deposition modeling approach, *Water, Air, and Soil Pollution*, 44, 171-193, 2003.
- Noilhan, J. and P. Lacarrère, GCM grid-scale evaporation from mesoscale modeling, *Journal of Climate*, 8, 206-223, 1995.
- Noilhan, J. and J.-F. Mahfouf, The ISBA land surface parameterisation, *Glob. Plan. Change*, 13, 145-159, 1996.
- O'Connor, F. M., T. Green, K. Dewey, N. Brough, H. Barjat, K. S. Law, J. A. Pyle, J. Kent, G. Phillips, Tropospheric ozone budget : regional and global calculations submitted to Atmospheric Chemistry and Physics, 2004.
- Oke T.R., *Boundary layer climates*, Routledge, 435 pp., 1987.
- Olivier, J.G.J., A.F. Bouwman, C.W.M. Van der Maas, J.J.M. Berdowski, C. Veldt, J.P.J. Bloos, A.J.H. Visschedijk, P.Y.J. Zandveld and J.L. Haverlag, Description of EDGAR Version 2.0 : A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1°×1° grid , *RIVM Rep 771060002/TNO MEP report nr. R96/119*, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, 1996.
- Olivier, J.G.J. and J.J.M. Berdowski, EDGAR 3.x by RIVM/TNO, Global emission sources and sinks. In : J. Berdowski, R. Guicherit and B.J. Heij (eds.), *The Climate System : 33-77*. Lisse : Swets and Zeitlinger Publishers, 2001.
- Olivier, J., J. Peters, C. Granier, G. Petron, J.-F. Muller, and S. Wallens, Present and future surface emissions of atmospheric compounds, *POET Report 2, EU Project EVK2-1999-00011*, 2003.
- O'Sullivan, D. W., M. Lee, B. C. Noone, and B. G. Heikes. Henry's law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydroxymethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid. *J. Phys. Chem.*, 100, 3241-3247, 1996.
- Otter L., A. Guenther, C. Wiedinmyer, G. Fleming, P. Harley, J. Greenberg, Spatial and temporal variations in biogenic volatile organic compound emissions for Africa south of the equator. *J. Geophys. Res.*, 108, D13, 8505, doi 10.1029/2002JD0022609, 2003.
- Owen S. M. and C. N. Hewitt, Extrapolating branch enclosure measurements to estimates of regional scale biogenic VOC fluxes in the northwestern Mediterranean basin, *J. Geophys. Res.*, 105, D9, 11573-11583, 2000.

- Padro, J., G. Den Hartog and H. H. Neumann, An investigation of the ADOM dry deposition module using summertime O_3 measurements above a deciduous forest, *Atmos. Environ.*, 25A, No. 8, 1689–1704, 1991.
- Parsons, G. H., C. H. Rochester, A. Rostron, and P. C. Sykes. The thermodynamics of hydration of phenols. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pages 136–138, 1972.
- Pétron G., P. Harley, J. Greenberg and A. Guenther, Seasonal temperature variations influence isoprene emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 9, 1707–1710, 2001.
- Peuch, V.-H., M. Amodei, T. Barthet, M.-L. Cathala, B. Josse, M. Michou and P. Simon, MOCAGE : Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle, *Actes des Ateliers de Modélisation de l'Atmosphère*, Météo-France, 33–36, 1999.
- Pham, M., J.-F. Müller, G.P. Brasseur, C. Granier and G. Mégie, A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, D12, 26061–26092, 1995.
- Pio, C. A., M. S. Feliciano, A. T. Vermeulen and E. C. Sousa, Seasonal variability of ozone dry deposition under southern European climate conditions, in Portugal, *Atmos. Environ.*, 34, 195–205, 2000.
- Prather, M., et al., Atmospheric chemistry and greenhouse gases, in *Climate Change 2001 : The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by J. T. Houghton et al., pp. 239–287, Cambridge Univ. Press, New York, 2001.
- Pryor S.C. and L.L. Sorensen, Nitric Acid-Sea Salt Reactions : Implications for Nitrogen Deposition to Water Surfaces. *J. Applied Meteorology* 39, 725–731, 2000.
- Pryor S. C., R. J. Barthelmie, B. Jensen, N. O. Jensen and L. L. Sorensen, HNO_3 fluxes to a deciduous forest derived using gradient and REA methods, *Atmos. Environ.*, 36, 5993–5999, 2002.
- Régimbald, J.-M. and M. Mozurkewich. Peroxynitric acid decay mechanisms and kinetics at low pH. *J. Phys. Chem. A*, 101, 8822–8829, 1997.
- Roelofs, G.-J., J. Lelieveld and R. van Dorland, A three-dimensional chemistry/general circulation model simulation of anthropogenically derived ozone in the troposphere and its radiative climate forcing, *J. Geophys. Res.*, 102, D19, 23389–23401, 1997.
- Roelofs, G.-J., and J. Lelieveld, Tropospheric ozone simulation with a chemistry-general circulation model : Influence of higher hydrocarbon chemistry, *J. Geophys. Res.*, 105, 22,697–22,712, 2000.
- Rotman D. A., C. S. Atherton, D. J. Bergmann, P. J. Cameron-Smith, C. C. Chuang, P. S. Connell, J. E. Dignon, A. Franz, K. E. Grant, D. E. Kinnison, C. R. Molenkamp, D. D. Proctor, and J. R. Tannahill. IMPACT, the LLNL 3-d global atmospheric chemical transport model for the combined troposphere and stratosphere : Model description and analysis of ozone and other trace gases. *J. Geophys. Res.*, 109(D4) :D04303, doi :10.1029/2002JD003155, 2004.
- Ruijgrok W., H. Tieben and P. Eisinga, The dry deposition of particles to a forest canopy : A comparison of model and experimental results. *Atmospheric Environment* 31, 399–415, 1997.

- Sander, R. and P. J. Crutzen. Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea. *J. Geophys. Res.*, 101D, 9121–9138, 1996.
- Sander, R.. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). <http://www.mpch-mainz.mpg.de/sander/res/henry.html>.
- Sanderson M.G., W.J. Collins, R.G. Derwent and C.E. Johnson, Simulation of Global Hydrogen Levels Using a Lagrangian Three-Dimensional Model. *J. Atmos. Chem.* 46, 15–28, 2003.
- Saxena, P. and L. M. Hildemann, Water-soluble organics in atmospheric particles : A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.*, 24, 57–109, 1996.
- Schafer, J. S., B. N. Holben, T. F. Eck, M. A. Yamasoe, and P. Artaxo, Atmospheric effects on insolation in the Brazilian Amazon : Observed modification of solar radiation by clouds and smoke and derived single scattering albedo of fire aerosols, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8074, doi :10.1029/2001JD000428, 2002.
- Schultz, M.G., On the use of ATSR fire count data to estimate the seasonal and interannual variability of vegetation fire emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 387–395, 2002.
- Schwartz, S. E. and W. H. White. Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution. In J. R. Pfafflin and E. N. Ziegler, editors, *Advances in Environmental Science and Engineering*, volume 4, pages 1–45. Gordon and Breach Science Publishers, NY, 1981.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, Wiley-Interscience, New-York, 1326 pp., 1998.
- Sehmel, G.A., Particle and gas dry deposition : a review, *Atmos. Environ.*, 14, 983–1011, 1980.
- Sellers P.J., W.J. Shuttleworth and J.L. Dorman, Calibrating the Simple Biosphere Model for Amazonian Tropical Forest Using Field and Remote Sensing Data. Part I : Average Calibration with Field Data, *J. Appl. Meteor.*, 28, 727–759, 1989.
- Shim, C., Y. Wang, Y. Choi, P. I. Palmer, D. S. Abbot, K. Chance, Constraining global isoprene emissions with GOME formaldehyde column measurements, *J. Geophys. Res.*, in review, 2005.
- Simpson D., A. Guenther, C. N. Hewitt and R. Steinbrecher, Biogenic emissions in Europe, 1. Estimates and uncertainties, *J. Geophys. Res.*, 100, D11, 22875–22890, 1995.
- Simpson D., W. Winiwarter, G. Börjesson, S. Cinderby, A. Ferreiro, A. Guenther, C. N. Hewitt, R. Janson, M.A.K. Khalil, S. Owen, T.E. Pierce, H. Puxbaum, M. Shearer, U. Skiba, R. Steinbrecher, L. Tarrason and P. G. Öquist, Inventorying emissions from nature in Europe, *J. Geophys. Res.*, 104, D7, 8113–8152, 1999.
- Slinn, W. G. N. , L. Hasse, , B. B. Hicks, A. W. Hogan, D. Lal, P. S. Liss, K. O. Munnich, G. A. Sehmel, and O. Vittori, 1978, Review paper : Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air-sea interface, *Atmos Environ*, 12, 2055–2087, 1978.

- Slinn S. A. and W. G. N. Slinn, Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* 14, 1013-1016, 1980.
- Slinn S. A., Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environment* 16, 1785-1794, 1982.
- Solmon F., Modélisation Méso-échelle des émissions biogéniques d'hydrocarbures volatils en France. Intégration spatiale des flux d'isoprène et de monoterpènes "de la feuille au paysage" et impacts sur la chimie atmosphérique. Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2001.
- Spedding, D.J., Technical note, Sulphur dioxide absorption by sea water, *Atmos. Environ.*, 6, 583-586, 1972.
- Staudinger, J. and P. V. Roberts. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26, 205-297, 1996.
- Stockwell, W.R., F. Kirchner, M. Kuhn and S. Seefeld, A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, D22, 25847-25879, 1997.
- Thomas, K., A. Volz-Thomas, and D. Kley. *Zur Wechselwirkung von NO₃-Radikalen mit wässrigen Lösungen : Bestimmung des Henry- und des Massenakkommodationskoeffizienten*. Ph.D. thesis, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2, Forschungszentrum Jülich GmbH, FRG, 1993.
- Thomas, K., A. Volz-Thomas, D. Mihelcic, H. G. J. Smit, and D. Kley. On the exchange of NO₃ radicals with aqueous solutions : Solubility and sticking coefficient. *J. Atmos. Chem.*, 29, 17-43, 1998.
- Van den Hurk, B.J.J.M., P. Viterbo, A.C.M. Beljaars, and A.K. Betts, Offline validation of the ERA40 surface scheme. *ECMWF Tech. Mem.*, 295, 42 pp., 2000.
- Viterbo, P., A review of parametrization schemes for land surface processes, *Meteorological Training course lecture series*, ECMWF 2002.
- Voldoire A., Prise en compte des changements de la végétation dans un scénario climatique du XXI^{ème} siècle. Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2005.
- Walmsley, J. L and M.L. Wesely, Modification of coded parametrizations of surface resistances to gaseous dry deposition, *Atmos. Environ.*, 30, 7, 1181-1188, 1996.
- Wang, Y., D. J. Jacob, and J. A. Logan, Global simulation of tropospheric O₃ - NO_x-hydrocarbon chemistry : 1. Model formulation, *J. Geophys. Res.*, 103, 10,713 10,725, 1998a.
- van der Werf, G.R., J.T. Randerson, G. J. Collatz, and L. Giglio, Carbon emissions from fires in tropical and subtropical ecosystems, *Global Change Biology*, 9, 547-562, 2003.
- Wesely, M. L., Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23, 6, 1293-1304, 1989.
- Wesely, M. L. and B. B. Hicks, A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmos. Environ.*, 34, 2261-2282, 2000.
- Wilhelm, E., R. Battino, and R. J. Wilcock. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chem. Rev.*, 77, 219-262, 1977.

- Wu, Y., B. Brashers, P. L. Finkelstein, and J. E. Pleim, A multilayer biochemical dry deposition model, 1. Model formulation, *J. Geophys. Res.*, 108, D1, 4013, doi :10.1029/2002JD002393, 2003.
- Wu, Y., B. Brashers, P. L. Finkelstein, and J. E. Pleim, A multilayer biochemical dry deposition model, 2. Model evaluation, *J. Geophys. Res.*, 108, D1, 4014, doi :19.1029/2002JD002306, 2003.
- Ylenger, J.J. and H. Levy II, Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, D6, 11447–11464, 1995.
- Zhang L., M.D. Moran and J. R. Brook, A comparison of models to estimate in-canopy photosynthetically active radiation and their influence on canopy stomatal resistance, *Atmos. Environ.*, 35, 4463–4470, 2001.
- Zhang L., J. R. Brook and R. Vet, On ozone dry deposition—with emphasis on non-stomatal uptake and wet canopies, *Atmos. Environ.*, 36, 4787–4799, 2002.
- Zhang L., M. D. Moran, P. A. Makar, J. R. Brook and S. Gong, Modelling gaseous dry deposition in AURAMS : a unified regional air-quality modelling system, *Atmos. Environ.*, 36, 537–560, 2002.
- Zhang L., J. R. Brook and R. Vet, Evaluation of a non-stomatal resistance parameterization for SO_2 dry deposition, *Atmos. Environ.*, 37, 2941–2947, 2003.
- Zhang L., J. R. Brook and R. Vet, A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2067–2082, 2003b.
- Zhou, X. and K. Mopper. Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; Implications for air-sea exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1864–1869, 1990.

Annexes

Annexe A

Compléments sur les inventaires d'émissions dans MOCAGE

Nous présentons dans cette annexe A des informations complémentaires sur les émissions :

- les tableaux extraits de la documentation des inventaires EDGAR v2.0 (*Olivier et al.*, 1996) et EDGAR v3.2 (*Olivier et al.*, 2001) et repris dans la figure A.1 quantifient, grossièrement, les incertitudes des émissions des inventaires globaux. Les incertitudes sont qualifiées de faibles ($\sim 10\%$) pour CO_2 , moyennes ($\sim 50\%$) pour CH_4 , CO , NO_x et SO_2 , et importantes ($\sim 100\%$) pour N_2O et les COVNM.
- le tableau A.1 répertorie les sources considérées dans l'inventaire EDGAR v2.0; ces sources correspondent, jusqu'à un certain point, avec celles définies par l'IPCC. Des sources supplémentaires ont été prises en compte dans EDGAR v3.2, comme par exemple les feux dans les régions non tropicales, en accord avec des directives révisées de l'IPCC.
- le tableau A.2 liste les sources que nous pouvons distinguer dans MOCAGE : cette classification résulte de la combinaison des sources présentes dans les différents inventaires que nous avons utilisés, ainsi que de celles répertoriées dans *IPCC* (1995); nous avons adopté pour 1990 les totaux cités dans *IPCC* (1995).
- le tableau A.3 liste les COV identifiés dans les inventaires EDGAR v2.0 et "MOZART" (voir la section 4.1). Nous indiquons aussi les totaux émis annuellement, sur l'ensemble du globe. Il faut noter qu'EDGAR ne prend en compte que les sources anthropiques, alors que "MOZART" inclut la source biogénique. Ceci explique quelques-unes des différences considérables entre ces inventaires, par exemple pour le méthanol (86 TgC an^{-1} sont dus à des sources biogéniques), ou pour l'espèce ACET (15 TgC an^{-1} de source biogénique). D'autres différences, par exemple sur les

- alcanes, peuvent s'expliquer par les regroupements des espèces : cinq alcanes sont identifiés dans EDGAR contre trois dans "MOZART".
- le tableau A.4 énumère les COVNM du schéma chimique RACMOBUS de MOCAGE émis par le surface, à l'exception de l'isoprène et des monoterpènes émis par des sources biogéniques exclusivement. Le schéma RACMOBUS est présenté dans le paragraphe 1.1 et ses espèces chimiques dans le tableau 1.2. Les émissions de COV "IPCC" sont initialement sous la forme d'émissions d'une seule famille, "COVNM", que nous avons ensuite répartie selon les espèces de RACMOBUS. Les émissions "IPCC" de ce tableau incluent la source biogénique, présente pour les espèces HC3, HC5, HC8, ETE, et KET. Comme dans la comparaison EDGAR-"MOZART", ici aussi la source biogénique explique certaines des différences entre les totaux EDGAR et "IPCC". Pour les espèces uniquement émises par des sources anthropiques, les totaux EDGAR et "IPCC" sont relativement proches.

Table 1. Indication of uncertainty estimate for greenhouse gases. Source: Olivier et al., 1999a.

Main source	Sub-category	Activity data	Emission factors			Total emissions		
			CO ₂	CH ₄	N ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
Fossil fuel use	Fossil fuel combustion	S	S	M	M	S	M	M
	Fossil fuel production	S	M	M	-	M	M	-
Biofuel	Biofuel combustion	L	S	M	L	L	L	L
Industry/ solvent use	Iron & steel production	S	-	S	-	-	S	-
	Non-ferro production	S	-	S	-	-	S	-
	Chemicals production	S	-	S	L	-	S	M
	Cement production	S	S	-	-	S	-	-
	Solvent use	M	-	-	-	-	-	-
	Miscellaneous	V	-	-	-	-	-	-
Landuse/ waste treatment	Agriculture	S	-	L	L	-	L	L
	Animals (excreta; ruminants)	S	-	M	L	-	M	L
	Biomass burning	L	S	M	L	L	L	L
	Landfills	L	-	M	-	-	L	-
	Agricultural waste burning	L	-	L	L	-	L	L
	Uncontrolled waste burning	L	-	-	-	-	-	-
Natural sources	Natural soils	M	-	L	L	-	L	L
	Grasslands	M	-	M	L	-	M	L
	Natural vegetation	M	-	M	-	-	M	-
	Oceans/wetlands	M	-	L	L	-	L	L
	Lightning	S	-	-	-	-	-	-
All sources	-	-	-	-	-	S	M	L

Notes: Expert judgement of uncertainty ranges, which were assigned with the following classification in terms of order of magnitude of the uncertainty in mind: S = small (10%); M = medium (50%); L = large (100%); V = very large (>100%).

*- Indicates that the compound is not applicable for this source or that emissions are negligible.

Table 2. Indication of uncertainty estimate for ozone and aerosol precursors. Source: Olivier et al., 1999b.

Main source	Sub-category	Activity data	Emission factors				Global total and regional emissions			
			CO	NO _x	SO ₂	NMVOOC	CO	NO _x	SO ₂	NMVOOC
Fossil fuel use	Fossil fuel combustion	S	M	M	S	M	M	S	M	
	Fossil fuel production	S	-	-	-	M	-	-	M	
Biofuel	Biofuel combustion	L	M	M	M	M	L	L	L	
Industry/ solvent use	Iron & steel production	S	M	M	M	L	M	M	M	
	Non-ferro production	S	M	M	L	L	M	M	L	
	Chemicals production	S	M	M	L	L	M	M	L	
	Cement production	S	-	-	-	-	-	M	-	
	Solvent use	M	-	-	-	M	-	-	M	
	Miscellaneous	V	-	-	-	V	-	-	V	
Landuse/ waste treatment	Agriculture	S	-	-	-	-	-	-	-	
	Animals (excreta; ruminants)	S	-	-	-	-	-	-	-	
	Biomass burning	L	M	L	M	L	L	L	L	
	Landfills	L	-	-	-	-	-	-	-	
	Agricultural waste burning	L	L	L	L	L	L	L	L	
Uncontrolled waste burning	L	-	-	-	L	-	-	V		
Natural sources	Natural soils	M	-	L	-	-	-	L	-	
	Grasslands	M	-	-	-	-	-	-	-	
	Natural vegetation	M	M	-	-	L	M	-	L	
	Oceans/wetlands	M	L	-	-	-	L	-	-	
	Lightning	S	-	L	-	-	-	L	-	
All sources	-	-	-	-	-	M	M	M	L	

Notes: Expert judgement of uncertainty ranges, which were assigned with the following classification in terms of order of magnitude of the uncertainty in mind: S = small (10%); M = medium (50%); L = large (100%); V = very large (>100%).

*- Indicates that the compound is not applicable for this source or that emissions are negligible.

FIG. A.1 - Récapitulatif des incertitudes sur les émissions globales EDGAR v2.0 (Olivier et al., 1996) et EDGAR v3.2 (Olivier et al., 2001).

<i>Source</i>	<i>Code EDGAR</i>	<i>Détails</i>
Fossil fuel use	F10	Industry
	F20	Power generation
	F30	Other transformation sector
	F40	Residential, Commercial, Other
	F51	Transport : road
	F54	Transport : rail, inland shipping
	F57	Transport : air
	F58	Transport : international shipping
	F60	Non-energy use and chemical feedstocks
	F70	Coal production
	F80	Oil production and transmission
	F90	Gas production and transmission
	Biofuel combustion	B10
B40		Residential, Commercial, Other
Industrial processes/solvent use	I10	Iron and steel
	I20	Non-ferro
	I30	Chemicals
	I40	Building materials
	I50	Pulp and paper
	I60	Food
	I70	Solvent use
	I80	Evaporation road transport
	I90	Miscellaneous industry
Landuse and waste treatment	L10	Agriculture
	L20	Animals (ruminants/excreta)
	L30	Biomass burning
	L40	Waste treatment
Natural sources	N10	Natural soils
	N20	Natural vegetation
	N30	Wetlands
	N40	Oceans
	N50	Lightning
	N60	Volcanoes
Air traffic	A01	Landing and Take-Off cycles
	A0c	Descend/Climb out (1-9 km)
	A0r	Cruise altitude (9-13 km)
	A0c	High Cruise (13-19 km)

TAB. A.1 - Sources répertoriées dans EDGAR v2.0.

<i>Source</i>	<i>Code MOCAGE</i>	<i>Détails</i>
All sources	S00	
Anthropogenic sources		
	S01	All
	S02	Deforestation and cultures
	S03	Fossil fuel and industry
	S04	Fossil fuel and biofuel
	S05	Other
Fossil fuel use		
	S10	All
	S11	Fuel production and distribution
	S12	Transport : road
	S13	Other
Biofuel combustion		
	S20	All
Industrial processes		
	S30	Solvents
Landuse and waste treatment		
	S40	All
	S41	Agriculture
	S42	Animals (ruminants/excreta)
	S43	Biomass burning
	S44	Waste treatment
Natural sources		
	S50	Continents (soils and animals)
	S51	Wetlands
	S52	Termites
	S53	Oceans
	S54	Lightning
	S55	Volcanoes
	S56	Forests
	S57	Schreubs
	S58	Other vegetation
	S59	Soils (continents and oceans)
Other		
	S70	Biosphere
	S71	Continental soils (natural and agriculture)

TAB. A.2 - Sources répertoriées dans MOCAGE.

Catégorie	Espèce EDGAR	Espèce "MOZART"	Formule	Masse molaire
	[Tg(C) an ⁻¹]	[Tg(C) an ⁻¹]		
Alcools	Alcools v01 [5.6]	Ethanol [3.1]	C ₂ H ₅ OH	46
Alcanes (all)	Ethane v02 [6.6]	Méthanol [91.5]	CH ₃ OH	32
	Propane v03 [6.2]	Ethane [12.4]	C ₂ H ₆	30
	Butanes v04[11.6]	Propane [9.6]	C ₃ H ₈	44
	Pentanes v05 [10.3]	BIGALK [67.2]	C ₄ H ₁₀	58
	Hexanes et autres v06 [19.3]		C ₅ H ₁₂	72
Alcènes/alcynes (oléfines)	Ethène (éthylène) v07 [8.8]		Nbre C : 7.9	114
	Propène v 08 [4.1]	Ethène [20.0]	C ₂ H ₄	28
		Propène [6.3]	C ₃ H ₆	42
		BIGENE [7.2]	C ₄ H ₈	56
		Ethyne (acétylène) v09 [3.7]		C ₂ H ₂
Aromatiques	Autres alcènes/alcynes (oléfines) v12 [6.0]		Nbre C : 5	68
	Benzène (benzol) v13 [5.4]		C ₆ H ₆	78
	Méthylbenzène (toluène) v14 [6.1]	TOLUENE [29.1]	C ₇ H ₈	92
	Diméthylbenzènes (xylènes) v15 [4.0]		C ₈ H ₁₀	106
	Triméthylbenzènes v16 [0.8]		C ₉ H ₁₂	120
Autres aromatiques v17 [2.8]			Nbre C : 6.6	108
Esters	Esters v18			
Ethers	Ethers v19			
Hydrocarbures chlorés	Hydrocarbures chlorés v20			
Aldéhydes	Méthanal (formaldéhyde) v21 [0.8]	Méthanal [2.9]	HCHO	30
	Autres aldéhydes v22 [3.1]		Nbre C : 2.4	44
Cétones		Ethanal [5.4]	CH ₃ CHO	44
	Cétones v23 [1.8]		Nbre C : 3.5	72
Acides carboxyliques		ACET [19.5]	C ₂ H ₄ O	58
	Autres COVNM	MEK [4.4]	C ₄ H ₈ O	72
Autres COVNM	Acides v24 [7.4]		Nbre C : 2	60
	Autres COVNM v25			

TAB. A.3 - Catégories de COVNM identifiées dans les inventaires EDGAR v2.0 et "MOZART" (masses molaires : voir Stockwell et al. (1997)). Les totaux émis annuellement sur l'ensemble du globe sont indiqués entre crochets.

<i>Espèce RACM</i>	<i>EDGAR</i> [Tg(C) an ⁻¹]	<i>"IPCC"</i> [Tg(C) an ⁻¹]
ALD	3.1	3.6
CSL	2.8	2.8*
ETE	8.8	13.6
ETH	6.6	5.9
HC3	21.6	200.0
HC5	10.3	65.8
HC8	19.3	26.8
HCHO	0.8	0.4
KET	1.8	21.8
OLI	6.0	6.0*
OLT	4.1	4.1*
TOL	11.4	15.8
XYL	4.8	4.1

TAB. A.4 - COVNM du schéma chimique RACMOBUS (Stockwell et al., 1997) émis dans MOCAGE, et totaux des inventaires EDGAR v2.0 et "IPCC" (les émissions avec * sont les émissions EDGAR v2.0).

Annexe B

Le dépôt sec des aérosols dans MOCAGE

B.1 Résumé en français

Le rôle des aérosols dans les problématiques de la qualité de l'air et du changement climatique a été mis en évidence dans de nombreuses études (*Charlson et al.*, 1992; *Jacobson*, 1998); leur dépôt sec est responsable d'une fraction appréciable du dépôt total, sec et humide (*Balkanski et al.*, 1993; *Chin et al.*, 1996).

Le module de calcul des vitesses de dépôt sec des gaz a donc été étendu aux aérosols, dans le cadre d'une collaboration avec E.Y. Nho-Kim. La vitesse de dépôt des particules a été paramétrisée en fonction de leur taille et de leur densité, des propriétés de la surface, et des conditions micro-météorologiques. Nos développements se sont appuyés essentiellement sur *Slinn and Slinn* (1980); *Slinn* (1982) : la vitesse de dépôt sec s'exprime en termes de résistances aérodynamique R_a , quasi-laminaire R_b , et de vitesse de sédimentation V_s selon la formule :

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b} + V_s \quad (\text{B.1})$$

Le terme R_a est identique à celui que nous utilisons pour les gaz; R_b est fonction, comme pour les gaz, de la vitesse de frottement, mais aussi de termes qui décrivent la diffusion brownienne, l'impaction inertielle et l'interception; la vitesse de sédimentation est calculée selon la loi de Stokes. Les particules sont supposées sphériques, nous présentons des résultats pour différentes tailles et densités.

Des vitesses de dépôt horaires ont été calculées sur le globe (résolution 2°), pour l'année

2000 en utilisant les sorties d'ARPEGE. Nos simulations ont été évaluées avec des mesures rapportées dans la littérature, sur continents et océans.

Sur un sol partiellement enneigé (*Duan et al.*, 1988), sur herbe (*Allen et al.*, 1991) et sur forêt (*Ruijgrok et al.*, 1997), nos vitesses sont généralement satisfaisantes, avec les erreurs les plus importantes (jusqu'à un facteur cinq environ) sur les continents pour les particules de taille entre 0.1 et 1 μm , sur des surfaces très rugueuses. Sur mer, les observations sont très rares, et nous avons confronté nos résultats avec ceux de *Pryor and Sorensen* (2000), observés et modélisés. MOCAGE est très comparable aux valeurs modélisées par *Pryor and Sorensen* (2000), mais sous-estime les observations rapportées; ce biais pourrait être réduit en prenant en compte l'effet de grossissement hygroscopique, qui a été négligé dans un premier temps.

La moyenne annuelle des vitesses de dépôt, fortement dépendante de la taille des particules, varie entre 0.01 cm s^{-1} et plusieurs dizaines de cm s^{-1} , avec un minimum pour les particules d'un diamètre compris entre 0.5 et 1 μm . Les vitesses sur les continents sont environ dix fois plus élevées que sur les océans, pour toutes les tailles de particules. Les variations mensuelles, par bandes de latitudes, sont très faibles, tandis qu'un cycle diurne existe sur les continents avec un maximum entre 12 et 15 heures locale solaire; ce cycle diurne est plus marqué pour les particules entre 1 et 5 μm . Les régions tempérées ont en moyenne des vitesses plus élevées que les régions tropicales ou polaires.

Des tests de sensibilité ont révélé que la longueur de rugosité, qui intervient dans les résistances aérodynamique et quasi-laminaire, est un facteur clé. L'effet de la vitesse de frottement a été analysé, et nous avons mis en évidence le fait que la réponse à une augmentation de cette vitesse est très différent selon la taille des particules. Enfin, selon encore cette taille, chacun des termes de la vitesse de dépôt (résistance aérodynamique, quasi-laminaire et vitesse de sédimentation) peut être le facteur qui détermine la vitesse de dépôt résultante.

B.2 Article



Atmospheric Environment 38 (2004) 1933–1942

ATMOSPHERIC
ENVIRONMENT

www.elsevier.com/locate/atmosenv

Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling

E.-Y. Nho-Kim^a, M. Michou^b, V.-H. Peuch^{b,*}^a Korea Meteorological Administration, METRAMRI, 468-18, Sindarobong-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-720, South Korea^b Météo-France, CNRM/GMGE/CATS, 42 av. G. Coriolis, Toulouse 31057, France

Received 18 July 2003; received in revised form 19 December 2003; accepted 7 January 2004

Abstract

Dry deposition velocity of particles has been parameterized in the global multi-scale Chemistry and Transport Model MOCAGE as a function of particle size and density, surface properties, and micro-meteorological conditions near the surface. Hourly deposition velocities have been simulated over the year 2000 using the analyses and forecasts of the French operational numerical weather prediction model ARPEGE. Results were compared with measurements available in the literature. Predictions of our model are generally satisfactory, showing the largest uncertainty in the 0.1–1 μm particle size interval over highly rough surfaces. According to the one-year global average, deposition velocity over continents is about an order of magnitude higher than over oceans, for all particle sizes. Seasonal variations are nearly undetectable, while diurnal variations over land exist with a maximum around 12–15 h local solar time. Spatially, mid-latitudes regions usually have higher deposition velocities than tropical and polar ones, particularly over continents.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Particle dry deposition velocity; Chemistry and transport model; Aerosol module; Particle size

1. Introduction

Aerosols play an important role in air pollution, as well as in global climate change (Charlson et al., 1992; Jacobson, 1998). The aerosol characteristics that determine such environmental and climatic effects are difficult to assess for a variety of reasons. One of them is the strong variability of aerosol concentrations, both in space and time, and accordingly the difficulty in representing these distributions. The descriptions of emissions, transport and removal processes of aerosols in the atmosphere at the global scale is therefore a prerequisite to assess their impacts on climate and environment.

Dry deposition is one of the removal processes of aerosols on which we focus here. The dry deposition flux of particles, usually defined as the product of the local atmospheric concentration at a reference height by the deposition velocity, is responsible for an appreciable fraction of the total deposition flux (Langner and Rodhe, 1991; Balkanski et al., 1993; Chin et al., 1996). Even though dry deposition velocity not only depends on particle properties, but also on atmospheric conditions and surface characteristics (Senn, 1982; Giorgi, 1988; Ruijgrok et al., 1995; Zhang et al., 2001) that induce large spatial and temporal heterogeneities, it was often assumed to be constant in global model studies.

As part of the development of an aerosol module in Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle (MOCAGE), the global Chemistry and Transport Model (CTM) of Météo-France (Peuch et al., 1999), the dry deposition velocity of particles has been parameterized as a function of particle size and density,

*Corresponding author. Fax: +33-5-61-07-96-10.

E-mail addresses: eynohkim@metri.re.kr (E.-Y. Nho-Kim), martine.michou@meteo.fr (M. Michou), peuch@cnrm-meteo.fr, vincen@meteo.fr (V.-H. Peuch).

1934

E.-Y. Nho-Kim et al. / Atmospheric Environment 38 (2004) 1933–1942

surface properties, and micro-meteorological conditions near the surface. MOCAGE is a multi-scale CTM, covering scales from the regional to the planetary one, and extending from the surface up to the middle stratosphere. The model comprises up to 4 levels of two-way nested domains, the parent global grid providing fully-consistent boundary conditions to the inner grids. These original model settings allow to cover a wide range of scientific applications, from the study of climate-chemistry interactions and global-scale redistributions of species (Cathala et al., 2003), to "chemical weather" forecasting, down to the regional scale (Dufour et al., 2003). A 2D interface between MOCAGE and ARPEGE, the French operational numerical weather prediction model (Courtier et al., 1991; Mahfouf et al., 1995), has been developed. Surface parameters are taken as in the ARPEGE model, as well as meteorological forcings. In this paper, we present in Section 2 the description of the dry deposition particle parameterization developed, then in Section 3 an evaluation of the model outputs, over land and sea, and in Section 4 an analysis of these outputs, both in terms of their annual, seasonal and diurnal characteristics. We also present some sensitivity tests.

2. Parameterization

The framework of this study is based upon the Slinn and Slinn (1980) and Slinn (1982) models, according to which the atmosphere beneath a convenient reference height is conceptually divided into two layers: in the upper layer, the atmospheric turbulence is assumed to govern the particle transport via the aerodynamic resistance (R_a), while in the underlying quasi-laminar layer, Brownian diffusion, inertial impaction and interception are supposed to be predominant processes, that are grouped into a quasi-laminar resistance term R_b . Herein, gravitational settling V_s is added in parallel to transport through both layers. We assumed that all particles adhere to the surface upon contact, even though particles larger than 5 μm may rebound, and thus that the surface resistance is null (Seinfeld and Pandis, 1998).

The dry deposition velocity V_d is then expressed as

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b} + V_s \quad (1)$$

V_s is calculated according to the Stokes Law, which takes into account non-continuum effects for small particles (Seinfeld and Pandis, 1998).

The formulation of R_a follows Slinn and Slinn (1980):

$$R_a = \frac{1}{C_D U^2} \quad (2)$$

where C_D is the drag coefficient for momentum, and U the wind velocity at the reference height. C_D is computed as a function of atmospheric stability and surface roughness (Louis, 1979), as in ARPEGE. Over land, the roughness length of each model grid cell includes the contributions of land cover and of sub-grid scale relief to account for terrain inhomogeneities in each model grid cell. The land cover is the same as in ARPEGE, and is described in Giard and Bazile (2000). High surface roughness lengths (> 1 m) exist in elevated regions (e.g., Northern Eastern America or China), as well as in regions covered by forests (e.g., Central America or Africa (Garratt, 1992)). Over ice free sea, the roughness length is comprised of two terms, again as in the ARPEGE model, one that accounts for the Charnock relation, and the second for low wind speed cases. Roughness lengths over sea range from 2×10^{-5} to 10^{-3} m, in agreement with the literature. Global yearly averages of model drag coefficients are 1.0×10^{-2} over land (0.93×10^{-2} in January and 1.10×10^{-2} in July), 1.2×10^{-3} over oceans, and 1.0×10^{-5} on ice-covered sea. These values are comparable with those in the literature (Twomey, 1977; Slinn and Slinn, 1980; Giorgi, 1988).

R_b is parameterized as follows:

$$R_b = \frac{1}{u_* (E_{br} + E_{im} + E_{in})} \quad (3)$$

where u_* represents the friction velocity, E_{br} , E_{im} , and E_{in} are collection efficiencies for the Brownian diffusion, inertial impaction and interception, respectively.

E_{br} is a function of the Schmidt number (Sc), which is the ratio of the kinematic viscosity of air to the particle Brownian diffusivity:

$$E_{br} = Sc^{-\gamma} \quad (4)$$

where γ depends on the surface roughness. We adopted $\gamma = \frac{1}{2}$ for sea and ice, and $\gamma = \frac{2}{3}$ for vegetated surfaces.

The impaction contribution is a function of the surface type, and we differentiate between land or sea. For deposition to ocean, or snow-covered surfaces,

$$E_{im} = 10^{-5/Sc} \quad (5)$$

whereas for deposition to vegetated surfaces, the empirical approach of Peters and Eiden (1992) is used

$$E_{im} = \left(\frac{St}{St + \alpha} \right)^\beta \quad (6)$$

with St the Stokes number defined as the ratio of the particle stop distance to the characteristic radius of collectors (Seinfeld and Pandis, 1998), $\alpha = 0.8$ and $\beta = 2$. For the contribution of interception by vegetative hairs we use the approximation proposed by Slinn (1982):

$$E_{in} = \frac{C_v}{C_D} \left[F \left\{ \frac{a}{a + \delta} \right\} + (1 - F) \left\{ \frac{a}{a + \lambda} \right\} \right] \quad (7)$$

Table 1
Values taken for the evaluation of our modeled deposition velocities (means in parentheses)

Parameter	Duan et al. (1988) land/snow	Allen et al. (1991) land/grass	Ruijgrok et al. (1997) land/forest
Nb of MOCAGE outputs	625	388	741
z_0 (m)	0.001–0.009 (0.002)	0.01–0.10 (0.05)	1.50–3.18 (2.20)
α_0 (m)	0.06–0.18 (0.11)	0.11–0.40 (0.25)	0.004–1.41 (0.40) (see text)
Particle density (kg m^{-3})	2600	1700	1700 (sulfate), 2600 (base cations) 1000 (fog), 2600 (^{214}Pb)
Particle size (μm)	0.15–0.30 0.5–1.0	Upper cut-off at 2 μm Mostly in <0.5 μm	^{214}Pb : 0.35 Ca: 7.73 SO_4 : 0.6 and 4.5 (bimodal) Fog: 7.4–19.4

where $C_v/C_D = 0.3$ ratio of viscous to total drag, a particle radius, δ characteristic width of vegetative hairs (10 μm), F fraction of the total interception by the collector (1%), and \hat{A} characteristic radius of large collectors (1 mm for forests, 0.5 mm for other vegetation).

The spatial resolutions of this module replicate those of MOCAGE: 2° for the global domain, 1° over Europe, 0.25° over France, and 0.08° over more limited areas. Meteorological fields such as wind, temperature, specific humidity and pressure at the model lowest level (reference height), surface temperature and specific humidity, and surface properties necessary to calculate the deposition velocity, such as land/sea mask, vegetation type (forest or other vegetation), roughness length, snow coverage, are those of the operational outputs of ARPEGE. ARPEGE meteorological fields are available every three hours, and land cover properties are either constant or monthly. The depth of the lowest model layer being about 40 m, the reference height at which the dry deposition is calculated is around 20 m. Particles are assumed to be spherical and to have a uniform specific density for each of the different components of aerosols. We present below results for 1000 kg m^{-3} (black carbon and fog), 1700 kg m^{-3} (sulfate) and 2600 kg m^{-3} density particles (mineral aerosols, calcium and lead) (Köpke et al., 1997). Hygroscopic growth of particles has not been included in the current parameterization that does not consider particular species of aerosols but is a general parameterization given size and density of aerosols. This hygroscopic growth process indeed impacts on the deposition velocity of specific aerosols such as sea-salt and sulfate, and we present in Section 3 an estimation of this impact.

3. Evaluation of dry deposition velocities

In order to evaluate our parameterization, deposition velocities calculated by MOCAGE were compared with observations available in the literature. Over land, we

selected the studies of Duan et al. (1988), Allen et al. (1991), and Ruijgrok et al. (1997) that specified the micro-meteorological values measured during their experiments. Duan et al. (1988) measured the dry deposition velocity of fine particles by eddy correlation method over a partially snow covered field; Allen et al. (1991) estimated the dry deposition velocity of sulfate aerosols over a short grass surface between June 1988 and June 1989 using a profile technique; and Ruijgrok et al. (1997) measured dry deposition velocities of different size particles to a forest canopy at various times of the year, and compared these experimental results with their model estimates. Table 1 presents the values considered in this evaluation for surface type, aerodynamic roughness length, friction velocity, and particle density. For the Ruijgrok et al. (1997) case, as no friction velocity was reported in their article, our results represent those for all MOCAGE friction velocities (range $0.004\text{--}1.41 \text{ m s}^{-1}$).

We present in this evaluation results from two simulations, 1 January 2000, 21 UTC and 1 July 2000, same hour, valid for two opposite seasons. The comparison between observed and modeled deposition velocities appears in Table 2: overall, our module reproduced fairly well measured deposition velocities for submicron particles over smooth and moderately rough surfaces, under relatively mild friction velocity conditions (Duan et al. (1988) and Allen et al. (1991) cases). MOCAGE outputs were in good agreement with the data of Duan et al. (1988) for both classes of particle size. In the case of Allen et al. (1991), as most particles they considered were smaller than 0.5 μm diameter, we made the comparison with model outputs for 0.1–0.5 μm diameter particles. Deposition velocities ranged from 0.04 to 0.14 cm s^{-1} , in accordance with measurements, $0.1 \pm 0.03 \text{ cm s}^{-1}$. The comparison with Ruijgrok et al. (1997), whose measurements were made over very rough surface, exhibited dissimilar aspects according to particle size. Model predictions were very close to measurements for coarse particles, for example fog droplets and calcium bearing particles, whereas they

1936

E.-Y. Nho-Kim et al. / Atmospheric Environment 38 (2004) 1933–1942

Table 2

Comparison of modeled and observed dry deposition velocities (mean \pm standard deviation, or range of values)

	Particle diameter (μm)	Literature V_d (cm s^{-1})	MOCAGE V_d (cm s^{-1})
Duan et al. (1988)	0.15–0.30	0.034 ± 0.014	0.040 ± 0.011
	0.5–1.0	0.021 ± 0.005	0.026 ± 0.006
Allen et al. (1991)	0.1–0.5	0.1 ± 0.03	0.1 ± 0.05
Ruijgrok et al. (1997)	^{214}Pb 0.35	0.5–0.7	0.03–0.17
	Fog 7.4–19.4	2.8–2.9	2.6–5.4
	SO_4 0.6	0.7	0.08 ± 0.05
	SO_4 4.5	2.3	2.2 ± 3.9
	Ca 7.73	0.8–4.1	0.4–8.6

significantly underestimated velocities of fine particles such as ^{214}Pb . This large discrepancy could be attributed to the following reasons: firstly, Ruijgrok et al. (1997) pointed out that their measured deposition velocities for ^{214}Pb could carry a high uncertainty (> 50%), and they found nearly no correlation between their measurements and their model results. They also examined the dependency of deposition velocity on friction velocity and found no clear relationship for their measurements but a more obvious relationship for their model outputs. So another possible source of inconsistency could be that some of our model friction velocities differ largely from experimental conditions (see above the conditions of our evaluation). As in Wyers and Druyzer (1997), we found that our deposition velocity reveals a near-linear dependency with friction velocity for submicron particles over highly rough surfaces (this is further developed in Section 4.4.2). So, differences in modeled and observed (Ruijgrok et al., 1997) friction velocities could well lead to discrepancies in modeled and observed deposition velocities. For fog droplets, our model results ranged from 2.6 to 5.4 cm s^{-1} for 7.4–19.4 μm diameter particles to compare with 2.8–2.9 cm s^{-1} in the literature. For the bimodal distribution of sulfate bearing particles, model deposition velocity for each mode was, respectively, 0.08 and 2.2 cm s^{-1} , quite in agreement with observations (0.7 and 2.3 cm s^{-1}).

From these comparisons, we can draw out that the largest uncertainty in our modeling results over land lies in the 0.1–1 μm size interval over highly rough surfaces, with a maximum of about a factor of five. Clearly, particular efforts should be made towards improving the dry deposition parameterization of these particles. In the cases of fine particles over smooth surfaces and of coarse particles over rough surfaces, the predictions of our model can be considered as quite satisfactory.

Measurements of deposition velocities over oceans are very rare. Rojas et al. (1993) and Quinn and Ondov (1998) estimated deposition velocities of submicron particles by applying deposition models to field measurements made over coastal waters, and obtained values in the 10^{-2} – 10^{-1} cm s^{-1} range. Our model velocities for these particles are well in this range

Table 3

Deposition velocity over oceans for different particle sizes, MOCAGE outputs, modeled (mod) and observed (obs) appearing in Pryor and Sorensen (2000)

Diameter (μm)	1	3	7
MOCAGE V_d (cm s^{-1})	8.7×10^{-3}	5.1×10^{-2}	1.3
mod V_d (cm s^{-1})	8.7×10^{-3}	4.5×10^{-2}	1.5
obs V_d (cm s^{-1})	2.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	2.0
MOCAGE V_d	1	1.13	0.87
mod V_d			
MOCAGE V_d	0.44	0.51	0.65
obs V_d			

(0.73×10^{-2} – 0.31×10^{-1} cm s^{-1}). For larger particles, we compared MOCAGE outputs with observed (wind tunnel experiments) and modeled velocities reported by Pryor and Sorensen (2000). MOCAGE outputs are those obtained for the friction velocity and wind conditions presented in Pryor and Sorensen (2000), and for 1700 kg m^{-3} particles, 1, 3 and 7 μm . MOCAGE velocities compare very well to Pryor and Sorensen (2000) modeled velocities (see Table 3), and are within a factor of two when compared to observations that they underestimate. This underestimation could certainly be reduced by taking into account the hygroscopic effect. Assuming as in Seinfeld and Pandis (1998) that sulfate particle diameter changes by a factor of two due to hygroscopic growth, we estimated that this could result, for 1 μm particles, in an increase in deposition velocity by a factor of three. However, one must note that, on the basis of the curves presented in Fig. 1, hygroscopic growth could result in lower or higher deposition velocities, depending on the initial size of the particle.

4. Results and discussion

4.1. Global annual means

Dry deposition velocities were simulated at 3 h intervals over the year 2000, for all MOCAGE 2° cells of the globe. Fig. 1 shows the yearly global averages

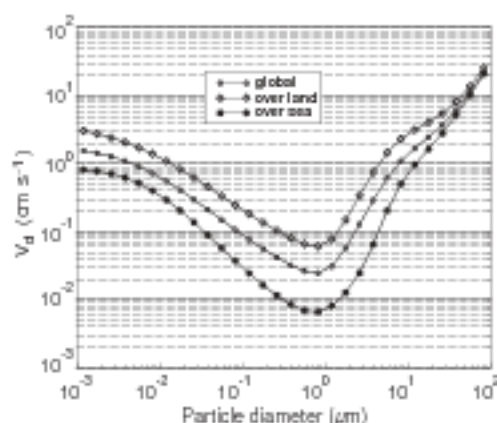


Fig. 1. Annual mean deposition velocities by particle size and surface type (particle density 1000 kg m^{-3}).

(land and sea) for 1000 kg m^{-3} particles, by particle size. Two noticeable features can be observed in this figure: firstly, deposition velocity is strongly dependent on particle size, and varies from 0.01 to several tens of cm s^{-1} , with a minimum in the 0.5 – $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ diameter range. Thus, for these sizes, dry deposition does not appear to be an efficient removal process, and this could lead to longer atmospheric residence times. Secondly, deposition velocity is higher over land than over sea, for all particles regardless of size; this feature is more pronounced for particles between 0.1 and $1 \text{ }\mu\text{m}$. Mean deposition velocities obtained are about 0.09 , 0.03 , and 0.52 cm s^{-1} for 0.1 , 1 , and $5 \text{ }\mu\text{m}$ diameter particles, respectively. For the same particles, land velocities are 0.21 , 0.07 , and 1.30 cm s^{-1} , and sea values much smaller, respectively 0.03 , 0.007 , and 0.15 cm s^{-1} . Mean deposition velocity for submicron particles is 0.10 cm s^{-1} over land and 0.01 cm s^{-1} over sea; these values are comparable with those of Ruijgrok et al. (1995) and Quinn and Ondov (1998).

We examined also the zonal characteristics of these annual means by 30° latitudinal bands, and illustrated them in Fig. 2 for three different sizes of particles, again distinguishing between land and sea. The common features in these curves include two peaks in mid-latitudes, and minima in the tropics and polar regions. There could be, in these mid-latitudes regions, combined effects of wind speed and surface roughness. We observed similar zonal distributions of friction velocity.

4.2. Seasonal and diurnal characteristics

To examine the seasonal characteristics of deposition velocity, monthly averages for the year 2000, separated into 30° latitudinal bands, were prepared. Seasonal variations of particle deposition velocity did not come

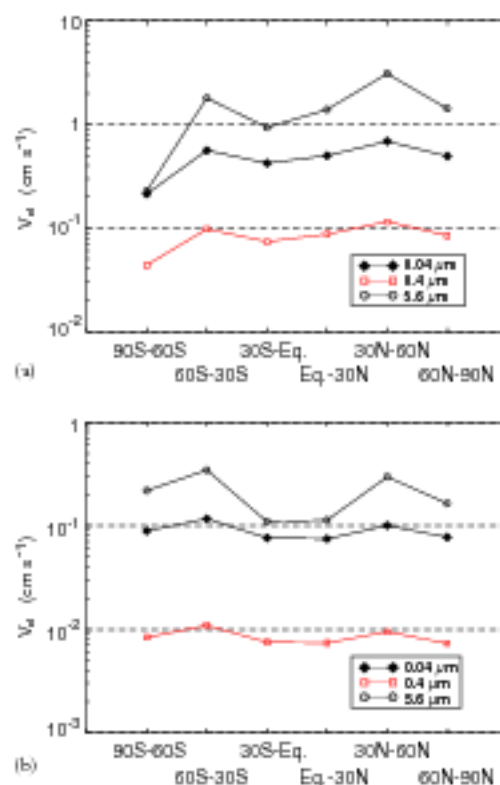


Fig. 2. Zonal characteristics of annual mean deposition velocities for three particle sizes, over (a) land and (b) sea (particle density 1000 kg m^{-3}).

into sight, either over land or over sea, for any class of particles. However, a weak seasonal trend was observed in mid- and high-latitude oceans for $5 \text{ }\mu\text{m}$ diameter particles with a maximum during the local wintertime (see Fig. 3(a)). This could be attributed to higher wind speeds: the average wind speed in the northern mid-latitude oceans was of 9.1 and 6.1 m s^{-1} in January and in July 2000, respectively.

Significant zonal variations were found over continents. MOCAGE average seasonal-zonal profiles could be used in a CTM or a general circulation model including aerosols as a simple off-line parameterization of deposition velocity, and numerical values can be provided as supplementary material to this paper, upon request to the authors. Application of these profiles would improve model results compared to those obtained with constant deposition velocities, without increasing much the computational burden.

The diurnal variation of deposition velocity was investigated using model outputs of January and July 2000, and, as shown in Fig. 3, different patterns appeared depending on surface type, particle size, and

1938

E.-Y. Nho-Kim et al. / Atmospheric Environment 38 (2004) 1933–1942

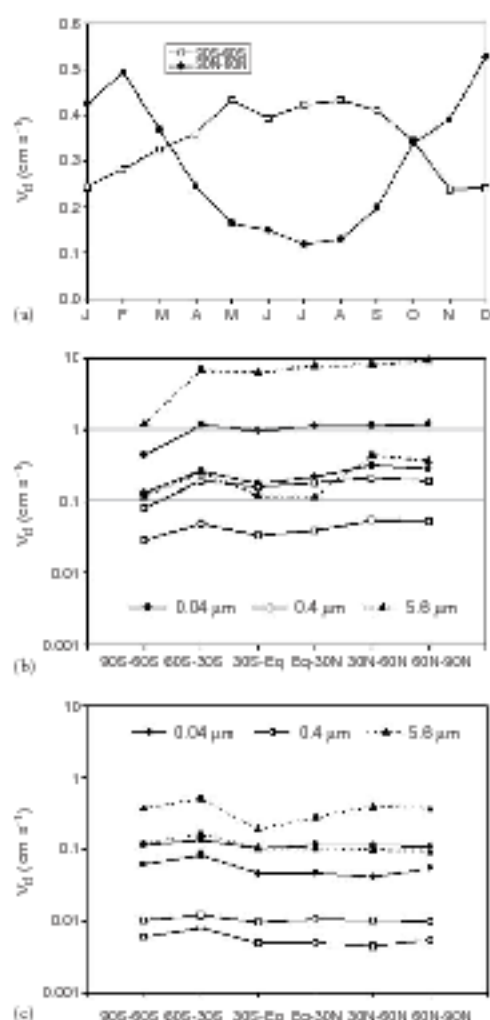


Fig. 3. (a) Monthly averaged deposition velocities over sea, for two latitudinal bands—Average (see text) daily maximum and minimum deposition velocities, for three particle sizes, over (b) land and (c) sea.

geographical location. In contrast to oceans where no clear variation was detected, a noticeable diurnal variation was detected over land, with highest deposition velocities between 12 and 15 h local solar time. This could be explained by the atmospheric stability: the daytime atmospheric unstability over land leads to high deposition velocities of particles, while the high heat capacity of water limits the diurnal variation of atmospheric stability above oceans. The daily variation over land decreased with increasing latitudes, and it nearly disappeared in polar regions. Particles most susceptible to daily variations have a diameter between 1 and 5 μm .

4.3. Hourly distributions

Fig. 4 shows an example of the spatial global distribution of dry deposition velocity at a given hour: it is the case of 3 December 2000, 12 h UTC, for 0.26 μm diameter, 1000 kg m^{-3} particles. The contrast between continents and oceans can easily be seen: over continents, deposition velocity is usually higher than 0.1 cm s^{-1} while it ranges from 0.01 to 0.05 cm s^{-1} over oceans. However, mid-latitude oceanic regions have higher deposition velocities than other oceanic ones. Fig. 5 demonstrates the temporal variability of deposition velocity: two simulations over France (model resolution 0.25°), for 1.2 μm diameter and 1000 kg m^{-3} particles, are presented, one being valid for 1 July 2000, 00 UTC and the other for 12 UTC the same day. Deposition velocity clearly undergoes diurnal variations, with higher values around noon as expected. Common characteristics observed in these figures are notable higher deposition velocities over mountainous regions related to the topographic features.

4.4. Sensitivity features

4.4.1. Effect of roughness length

Roughness length appears to be one of the determining factors in particle deposition velocity. On the one hand, it is directly related to the aerodynamic resistance by ruling the drag coefficient, and on the other hand it controls the quasi-laminar layer resistance through the friction velocity term. Thus, as the surface gets rougher the two resistances become smaller and deposition velocity increases. This dependency is illustrated in Fig. 6, that presents means of a one day simulation (13 July 2000, 1000 kg m^{-3} density particles). For a given condition of atmospheric stability (stable, neutral, or unstable), deposition velocity rises steadily for all particle sizes as roughness length increases; this trend is more visible in unstable atmospheric conditions than in stable and neutral ones (Fig. 6(b)).

4.4.2. Effect of friction velocity

To investigate the effect of friction velocity on deposition, friction velocity was related to deposition velocity by particle size for 1000 kg m^{-3} particles. As shown in Fig. 7(a), deposition velocity increases near linearly with friction velocity for small particles (diameter smaller than 1 μm). However, this dependency does not exist for larger particles where deposition velocity does not change with variations of friction velocity until the latter reaches a certain threshold; beyond this threshold, deposition velocity rises again near linearly with friction velocity. For instance, for 5.6 μm particles, this threshold is 0.3 m s^{-1} (see Fig. 7(b)). We observed that these thresholds decrease with increasing particle sizes (see Fig. 7(c)). Fig. 8 gives

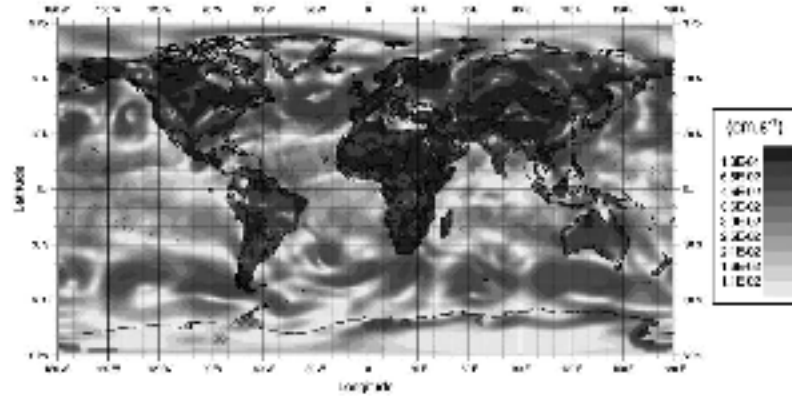


Fig. 4. Global distribution of dry deposition velocity for $0.26 \mu\text{m}$, 1000 kg m^{-3} particles, on 3 December 2000 at 12 UTC.

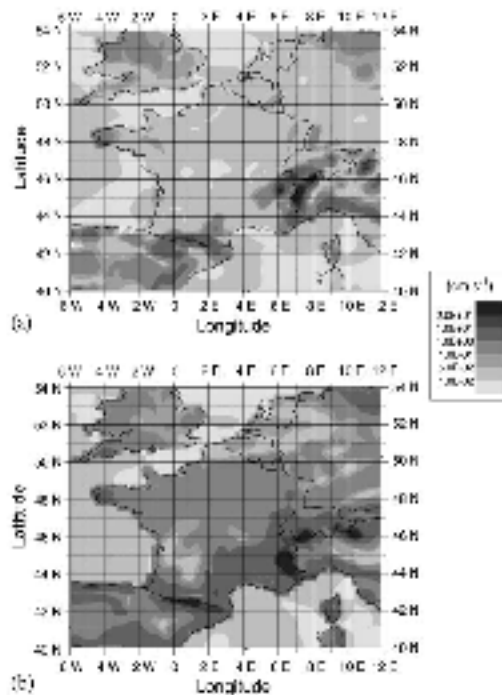


Fig. 5. Temporal variation of dry deposition velocity over France for $1.2 \mu\text{m}$, 1000 kg m^{-3} particles: cases of 1 July 2000 at (a) 00 UTC, and (b) 12 UTC.

insights on this, by presenting the various terms that appear in the formulation of the deposition velocity. Given that the $R_a + R_b$ term decreases when the friction velocity increases, deposition velocity of particles smaller than $1 \mu\text{m}$ is, in all cases of friction velocity, controlled by the $1/(R_a + R_b)$ term, while for particles larger than $10 \mu\text{m}$ velocity is controlled by the V_s term.

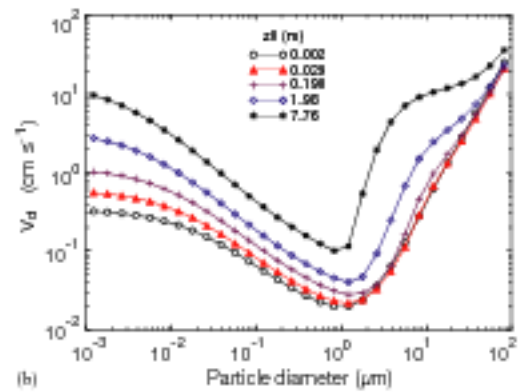
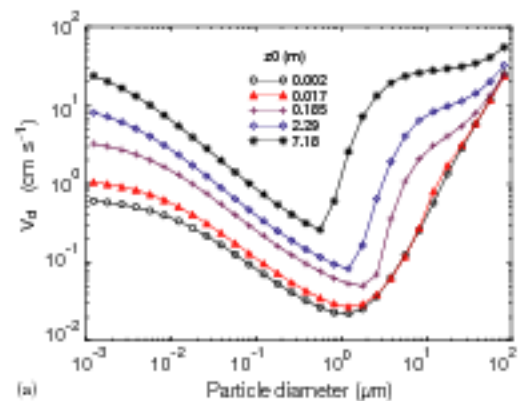


Fig. 6. Effect of surface roughness on deposition velocity: (a) unstable and (b) stable and neutral cases (particle density 1000 kg m^{-3}).

For particles in the $1\text{--}10 \mu\text{m}$ range, the $R_a + R_b$ term is larger than the $1/V_s$ term at small values of the friction velocity; in this case the deposition velocity is controlled by the settling velocity and is thus independent of the

1940

E.-Y. Nho-Kim et al. / Atmospheric Environment 38 (2004) 1933–1942

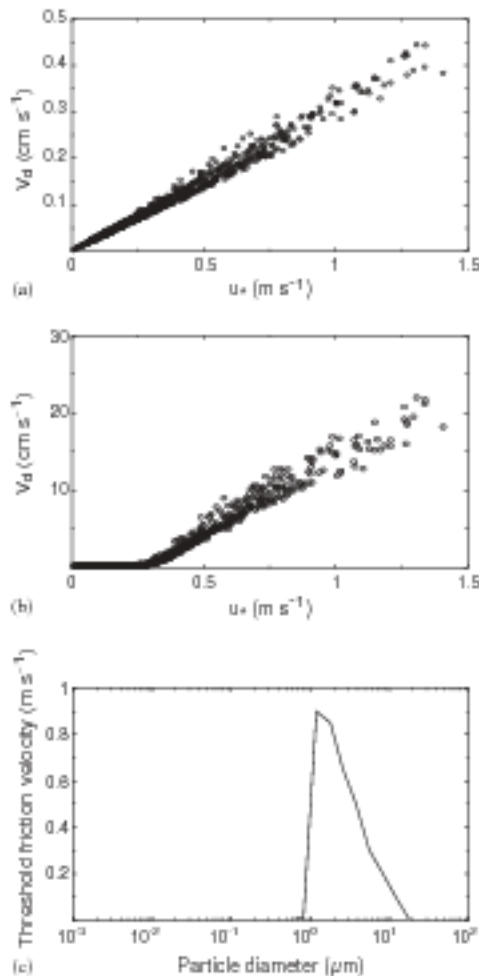


Fig. 7. Effect of friction velocity on deposition velocity: (a) 0.3 μm diameter particles; (b) 5.6 μm diameter particles; and (c) threshold friction velocity as a function of particle diameter (see text, particle density 1000 kg m⁻³).

friction velocity. This remains true until the friction velocity reaches a threshold when $R_a + R_b$ becomes smaller than $1/V_s$, and then $1/R_a + R_b$ controls the deposition velocity which becomes linearly dependent to the friction velocity.

4.4.3. Magnitudes of V_s , R_a , and R_b

A comparison of the respective magnitudes of V_s , R_a , and R_b has been made using the global data of 15 January 2000, 21 UTC (Fig. 8, 1000 kg m⁻³ density particles). V_s , which increases with the square of the particle diameter, is found to be lower than 0.001 cm s⁻¹ for particles smaller than 0.5 μm, and its contribution to deposition velocity is negligible for particles up to 1 μm

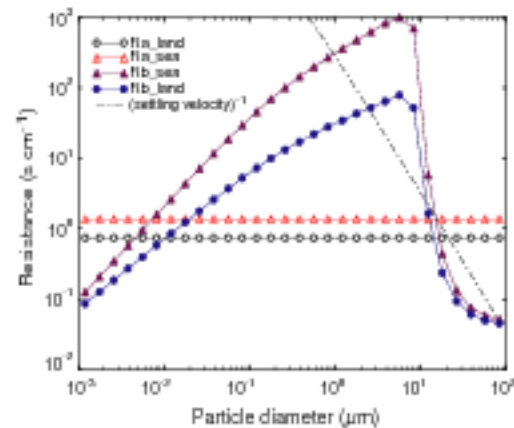


Fig. 8. Magnitudes of R_a , R_b , and V_s^{-1} versus particle size; $R_{a,land}$: global mean value of the aerodynamic resistance over land on 15 January 2000 at 21 UTC (particle density 1000 kg m⁻³).

diameter. But eventually it turns out to be the most determining factor in deposition velocity: particles with 1 and 10 μm diameters have a settling velocity of about 0.01 and 1 cm s⁻¹, respectively. For a given size of particles, V_s remains relatively constant despite different meteorological conditions (within 10% for 1σ range). We noted also that the influence of particle density on the settling velocity appears for particles with a diameter larger than 0.5 μm. The median values of R_a is 0.74 s cm⁻¹ over land ($n = 5334$) and 1.35 s cm⁻¹ over sea ($n = 10866$). This land value is comparable with that of Duan et al. (1988) (1 s cm⁻¹). R_b shows a strong dependency on particle size (see also Fig 8). For particles smaller than 0.01 μm, R_a is generally larger than R_b and deposition velocity is ruled by R_a . However, R_b increases steadily with the particle size up to about 5 μm diameter, then it decreases very rapidly. Therefore, deposition velocity of 10⁻² to 1 μm particles could be considered to be governed by R_b .

5. Conclusions

In this study, we present a size specific parameterization of particle dry deposition velocity as a function of surface properties and micro-meteorological conditions near the surface, developed within the global CTM MOCAGE. Simulations over the year 2000 were carried out with the meteorological and surface fields of the Météo-France operational analyses and forecasts, and seasonal, diurnal as well as hourly characteristics have been examined. Overall, results were in accordance with experimental studies presented in the literature, with the largest uncertainty (about a factor of five) for the

0.1–1 μm size particles over highly rough surfaces. Our study revealed that particle deposition velocity was very sensitive to surface type and meteorological conditions, as well as particle size. It outlined also large inhomogeneities in time and space: differences over land and sea were about an order of magnitude for a given size of particles. In addition, zonal variations were not negligible, with higher deposition velocity in mid-latitudes.

In the next step, we will integrate this parameterization into the aerosol module of MOCAGE, and this will enable the calculation of 3D distributions of aerosols and the estimation of dry deposition particle fluxes. The aerosol module will also include size specific aerosol emissions, 3D gravitational settling, and wet removal, in addition to a specific chemical module.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the helpful comments of the reviewers. This work was financially supported by ADEME (French Agency for the Environment and Energy Resources), contract 9962018.

References

- Allen, A.G., Harrison, R.M., Nicholson, K.W., 1991. Dry deposition of fine aerosol to a short grass surface. *Atmospheric Environment* 25A, 2671–2676.
- Balkanski, Y.J., Jacob, D.J., Gardner, G.M., 1993. Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three-dimensional simulation of ^{210}Pb . *Journal of Geophysical Research* 98, 20573–20586.
- Cathala, M.-L., Paillex, J., Peuch, V.-H., 2003. Improving global chemical simulations of the upper troposphere–lower stratosphere with sequential assimilation of MOZAIC data. *Tellus* 55B, 1–10.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley Jr., J.A., Hansen, J.E., Hoffman, D.J., 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, 423–430.
- Chin, M., Jacob, D.J., Gardner, G.M., Foreman-Fowler, M.S., Spiro, P.A., Savoie, D.L., 1996. A global three-dimensional model of tropospheric sulfate. *Journal of Geophysical Research* 101, 18667–18690.
- Courtier, Ph., Freydlér, C., Geleyn, J.F., Rabier, F., Rochas, M., 1991. The ARPEGE project at METEO-FRANCE. ECMWF Seminar Proceedings, Reading, Vol. II, 9–13 September, pp. 193–231.
- Duan, B., Fairall, C.W., Thomson, D.W., 1988. Eddy correlation measurements of the dry deposition of particles in wintertime. *Journal of Applied Meteorology* 27, 642–652.
- Dufour, A., Amodei, M., Ancellet, G., Peuch, V.-H., 2003. Observed and modelled “chemical weather” during ESCOMPTE. *Atmospheric Research*, submitted for publication.
- Garratt, J.R., 1992. *The Atmospheric Boundary Layer*. Cambridge University Press, Melbourne, 316 pp.
- Giard, D., Bazile, E., 2000. Implementation of a new assimilation scheme for soil and surface variables in a global NWP model. *Monthly Weather Review* 128, 997–1015.
- Giorgi, F., 1988. Dry deposition velocities of atmospheric aerosols as inferred by applying a particle dry deposition parameterisation to a general circulation model. *Tellus* 40B, 23–41.
- Jacobson, M.Z., 1998. Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature profiles over an urban airshed. *Journal of Geophysical Research* 103, 10593–10604.
- Köpke et al., 1997. Global aerosol data set (GADS). Max-Planck-Institut für Meteorologie, Report No. 243, Hamburg, September.
- Langner, J., Rodhe, H., 1991. A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle. *Journal of Atmospheric Chemistry* 13, 225–263.
- Louis, J.F., 1979. A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere. *Boundary-Layer Meteorology* 17, 182–202.
- Mahfouf, J.-F., Manzi, A.O., Noilhan, J., Giordani, H., Déqué, M., 1995. The land surface scheme ISBA within the Météo-France climate model ARPEGE. Part I: implementation and preliminary results. *Journal of Climate* 8, 2039–2057.
- Peters, K., Eiden, R., 1992. Modelling the dry deposition velocity of aerosol particles to a spruce forest. *Atmospheric Environment* 26A, 2555–2564.
- Peuch, V.-H., Amodei, M., Barthet, T., Cathala, M.-L., Josse, B., Michou, M., Simon, P., 1999. MOCAGE: MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle. Actes des Ateliers de Modélisation de l’Atmosphère, Toulouse, France, pp. 33–36.
- Pryor, S.C., Sorensen, L.L., 2000. Nitric acid–sea salt reactions: implications for nitrogen deposition to water surfaces. *Journal of Applied Meteorology* 39, 725–731.
- Quinn, T.L., Ondov, J.M., 1998. Influence of temporal changes in relative humidity on dry deposition velocities and fluxes on aerosol particles bearing trace elements. *Atmospheric Environment* 32, 3467–3479.
- Rojas, C.M., Van Grieken, R.E., Laane, R.W., 1993. Comparison of three dry deposition models applied to field measurements in the southern bight of the North Sea. *Atmospheric Environment* 27A, 363–370.
- Ruijgrok, W., Davidson, C.I., Nicholson, K.W., 1995. Dry deposition of particles. *Tellus* 47B, 587–601.
- Ruijgrok, W., Tieben, H., Eisinga, P., 1997. The dry deposition of particles to a forest canopy: a comparison of model and experimental results. *Atmospheric Environment* 31, 399–415.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley-Interscience, New-York, 1326 pp.
- Slinn, S.A., 1982. Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environment* 16, 1785–1794.
- Slinn, S.A., Slinn, W.G.N., 1980. Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* 14, 1013–1016.

1942

*E.-Y. Nho-Kim et al. / Atmospheric Environment 38 (2004) 1933–1942*Twomey, S., 1977. *Atmospheric Aerosols*. Elsevier, New York.Wyers, G.P., Duyzer, J.H., 1997. Micrometeorological measurements of the dry deposition flux of sulphate and nitrate aerosols to coniferous forest. *Atmospheric Environment* 31, 333–343.Zhang, L., Gong, S., Padro, J., Barrie, L., 2001. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment* 35, 549–560.

Annexe C

Liste des symboles utilisés dans le texte

ALADIN	Aire Limitée, Adaptation dynamique, Développement InterNational (Météo-France et partenaires)
AMMA	African Monsoon Multidisciplinary Analysis
ARPEGE	Action de Recherche Petite Echelle et Grande Echelle (Météo-France)
AVHRR	Advanced Very High Resolution Radiometer
C_D	drag coefficient for momentum
C_{DN}	neutral drag coefficient for momentum
CLS	Couche Limite de Surface
CNRM	Centre National de Recherches Météorologiques (Météo-France)
COV	Composés Organiques Volatils
c_x	concentration of gas x at the lowest model level ($mol\ m^{-3}$)
D	densité de biomasse foliaire ou densité foliaire ($g\ feuille\ m^{-2}\ sol$)
D_x	molecular diffusivity of gas x ($m^2\ s^{-1}$), $D_x = D_{H_2O} \times \left(\frac{M(H_2O)}{M(x)}\right)^{0.5}$
D_{H_2O}	molecular diffusivity of water vapor ($25.10^{-6}m^2\ s^{-1}$)
e_x	specific humidity at the model lowest level ($kg\ kg^{-1}$)
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research (RIVM, TNO, Pays-Bas)
ESCOMPTE	Etude sur Site pour COntreindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions
ε	facteur d'émission de COV ($\mu gC\ g^{-1}\ feuille\ h^{-1}$)
F_x	mass deposition flux of gas x at the lowest model level ($mol\ s^{-1}\ m^{-2}$)
f_{Ox}	reactivity factor
F_{solar}	incoming solar radiation ($W\ m^2$)
γ	facteur correctif environnemental
GEIA	Global Emission Inventory Activity (IGBP International Global Atmospheric Chemistry activity)
H_x^*	effective Henry's law constant ($mol\ L^{-1}\ atm^{-1}$)

IFS	Integrated Forecast System (ECMWF)
IGBP	International Geosphere Biosphere Program
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISBA	Interaction Soil Biosphere Atmosphere
k	Von Karman constant (0.4)
LAI	Leaf Area Index
LBA	Large-Scale Biosphere-Atmosphere experiment
MCT	Modèle de Chimie Transport
$M(x)$	molar mass of gas x ($g\ mol^{-1}$)
Méso-NH	Atmospheric Simulation System (Météo-France, Laboratoire d'Aérodynamique)
MOCAGE	Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle (Météo-France)
NCAR	National Center for Atmospheric Research, USA
NDVI	Normalized Difference Vegetation Index
NMVOC	Non Methanic Volatil Organic Compound
ν	kinematic viscosity for the air ($0.15\ cm^2\ s^{-1}$ at $T=20^\circ C$ and $p = 1\ atm$) ($m^2\ s^{-1}$)
NWP	Numerical Weather Prediction
ORVOC	Other Reactive Volatil Organic Compounds
OVOC	Other Volatil Organic Compounds
PAR	Photosynthetically Active Radiation
P_r	Prandtl number (0.72)
R_a	aerodynamic resistance between the lowest model level and the surface (identical for all substances) ($s\ m^{-1}$)
R_{ac}	resistance to transfer that depends only on canopy height and density ($s\ m^{-1}$)
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (<i>Stockwell et al., 1997</i>)
R_{bx}	quasi-laminar resistance for gas x ($s\ m^{-1}$)
R_{cx}	bulk surface resistance to the transport of gas x into a surface ($s\ m^{-1}$)
R_{clx}	resistance of leaves, twigs, bark or other exposed surfaces in the lower canopy to transport of gas x ($s\ m^{-1}$)
R_{dc}	resistance of gas transfert by buoyant convection in canopies ($s\ m^{-1}$)
REA	Relaxed Eddy Accumulation
R_{gsx}	resistance of the soil, leaf litter, etc... at the ground surface to transport of gas x ($s\ m^{-1}$)
R_i	bulk Richardson number
R_{lux}	resistance of leaf cuticles in healthy vegetation and otherwise the outer surfaces in the upper canopy to transport of gas x ($s\ m^{-1}$)
R_{mx}	resistance of leaf mesophyll to transport of gas x ($s\ m^{-1}$)
R_{sx}	resistance of leaf stomata to transport of gas x ($s\ m^{-1}$)
R_{swat}	stomatal resistance for water vapor ($s\ m^{-1}$)
R_{smin}	minimum stomatal resistance for water vapor ($s\ m^{-1}$)

Sc	Schmidt number, $Sc = \nu/D_x$
T_a	temperature at the model lowest level (K)
T_s	surface temperature (K)
u_*	friction velocity ($m\ s^{-1}$)
UTC	Universal Time Coordinated
V_{dx}	dry deposition velocity of gas x at the lowest model level ($m\ s^{-1}$)
veg	percentage of soil covered by vegetation in the grid cell
w_2	deep soil volumetric water content ($kg\ m^{-2}$)
w_{wilt}	wilting point volumetric water content ($kg\ m^{-2}$)
w_{fc}	field capacity volumetric water content ($kg\ m^{-2}$)
z	altitude of the lowest model level of MOCAGE, about 20 m (m)
z_0	roughness length for momentum (m)
z_{0h}	roughness length for heat (m)

Title : Parameterization of dry deposition and emissions of chemical species of interest to air-quality and to composition of the troposphere.

ABSTRACT

We have parameterized the exchanges of trace gases and aerosols between the surface and the atmosphere in MOCAGE, the multi-scale Chemistry and Transport Model of Météo-France. Dry deposition velocity, simulated using the resistance scheme of [Wesely, 1989] with a specific formulation of the stomatal resistance, and meteorological forcing from the operational analyses of Météo-France, have been evaluated against climatology and observations of campaigns such as ESCOMPTE; in addition, deposition fluxes of ozone and nitrogen reactive species have been compared to simulations from other models. We also parameterized and analyzed, at the global and continental scales, the emissions of Non Methanic Volatil Organic Compounds that depend strongly on the meteorology, using a vegetation data set at fine resolution.

Auteur : Martine AGUIRRE MICHOU

Titre : Modélisation du dépôt sec et des émissions d'espèces chimiques d'intérêt pour la qualité de l'air et pour la composition de la troposphère

Directeur de thèse : Vincent-Henri PEUCH

Lieu et date de soutenance : CNRM Toulouse, 11 Juillet 2005

RESUME

Nous avons paramétrisé les échanges de gaz trace et d'aérosols entre la surface et l'atmosphère dans MOCAGE, le modèle de Chimie Transport de Météo-France, multi-échelles. Les vitesses de dépôt sec, simulées en utilisant le schéma de résistances de [Wesely, 1989] avec une formulation spécifique de la résistance stomatale, et un forçage météorologique analysé, ont été évaluées sur une base climatologique et par rapport à des mesures de campagne telles ESCOMPTE; en outre, les flux de dépôt de l'ozone et des espèces azotées réactives ont été confrontés avec des simulations d'autres modèles. Nous avons aussi paramétrisé et analysé, aux échelles globales et continentales, les émissions de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques, qui dépendent fortement de la météorologie, en nous appuyant sur une description de la végétation à fine échelle.

MOTS CLES

Modélisation, Dépôt sec, Emissions, Ozone, Composés Organiques Volatils

Discipline : Physique et Chimie de l'Atmosphère.

Laboratoire : Centre National de Recherches Météorologiques, Météo-France
42 Av. G. Coriolis, 31057 Toulouse Cedex, France