



**HAL**  
open science

# Caractérisation d'une nouvelle voie de formation des aérosols organiques secondaires (AOS) dans l'atmosphère : rôle des précurseurs polyaromatiques

Matthieu Riva

## ► To cite this version:

Matthieu Riva. Caractérisation d'une nouvelle voie de formation des aérosols organiques secondaires (AOS) dans l'atmosphère : rôle des précurseurs polyaromatiques. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14942 . tel-00952636

**HAL Id: tel-00952636**

**<https://theses.hal.science/tel-00952636v1>**

Submitted on 27 Feb 2014

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

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

N° d'ordre : 4942

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Par Matthieu RIVA**

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

## **Caractérisation d'une nouvelle voie de formation des aérosols organiques secondaires (AOS) dans l'atmosphère : Rôle des précurseurs polyaromatiques**

Soutenance le 10 décembre 2013

Devant la commission d'examen composée de :

M. BEDJANIAN Yuri, Chargé de recherche HDR, CNRS, Orléans	Rapporteur
M. LAMMEL Gerhard, Professeur, Max Planck Institute, Mainz, Allemagne	Rapporteur
M. MAZELLIER Patrick, Professeur, Université Bordeaux 1	Président du jury
M. AYMOZ Gilles, Ingénieur, ADEME	Examineur
M. DOUSSIN Jean-François, Professeur, Université Paris-Est Créteil	Examineur
M. WENGER John, Professeur, Université de Cork	Examineur
Mme PERRAUDIN Emilie, Maître de conférences, Université Bordeaux 1	Co-encadrante
M. VILLENAVE Eric, Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse



## Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier la formation des aérosols organiques secondaires (AOS) formés dans l'atmosphère à partir de l'oxydation en phase gazeuse de composés organiques volatils en présence d'oxydants atmosphériques (ozone, radicaux hydroxyle, chlore et nitrate). Parmi eux, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été proposés comme étant une source potentiellement importante d'AOS d'origine anthropique. Ainsi, l'oxydation de quatre HAP gazeux majoritaires (naphtalène, acénaphthylène, acénaphène et phénanthrène) en présence des principaux oxydants atmosphériques a été menée afin de déterminer la formation d'AOS. La caractérisation des phases gazeuse et particulaire par spectrométrie de masse et spectroscopie optique a permis d'identifier les principaux produits d'oxydation afin de proposer des mécanismes réactionnels conduisant à la formation d'AOS. Les différents rendements de formation ont également été déterminés dans le but d'évaluer l'impact de l'oxydation des HAP en phase gazeuse comme source d'aérosols. Les expériences ont été conduites en chambres de simulation atmosphérique ainsi qu'en réacteur à écoulement. L'évolution de l'AOS au cours de son vieillissement a également été étudiée pour identifier les différents processus oxydatifs mis en jeu au sein de l'aérosol organique.

### Mots clés :

Chimie atmosphérique, cinétique, HAP, réactivité, photolyse, aérosol organique secondaire, AOS, oxydant atmosphérique, spectrométrie de masse.



## **Abstract**

This work deals with the secondary organic aerosol (SOA) formation from gas phase oxidation of volatile organic compounds in the presence of atmospheric oxidants (ozone, hydroxyl radical, chlorine and nitrate radical). Among them, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been proposed as an important potential source of anthropogenic SOA. The oxidation of 4 main gaseous PAHs (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene and phenanthrene) in the presence of main atmospheric oxidants has been performed in order to investigate the SOA formation. Characterization of both gas and particulate phases has been carried out using mass spectrometry and optical spectroscopy allowing the identification of products in both phases. Then, chemical mechanisms have been proposed in order to explain SOA formation. SOA yields have been also determined to evaluate the impact of the gas phase oxidation of PAHs in SOA formation. Experiments have been carried out using flow tube and atmospheric simulation chambers. SOA fate has been investigated to determine the different oxidation processes involved in SOA aging.

### **Keywords**

Atmospheric chemistry, kinetics, PAH, reactivity, photolysis, secondary organic aerosol, SOA, atmospheric oxidant, mass spectrometry.



## REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier les différents membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Tout d'abord merci à Patrick Mazellier d'avoir présidé ce jury de thèse. Aux deux rapporteurs Yuri Bedjanian et Gerhard Lammel pour avoir évalué ce travail en tant que rapporteurs ainsi que pour leurs remarques et questions pertinentes sur le manuscrit et lors de la présentation. Merci aux deux examinateurs, John Wenger et Jean-François Doussin, pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse ainsi que pour les échanges que nous avons eus lors de la soutenance. Merci également à Gilles Aymoz qui, via l'ADEME, a soutenu ce projet et a permis d'obtenir le financement de ces trois années.*

*Mes plus vifs remerciements sont adressés à Éric Villenave pour avoir d'une part dirigé ces travaux de thèse mais également aiguillé ma curiosité au cours de mon parcours de licence sur la chimie de l'atmosphère, de m'avoir aiguillé afin que je découvre plus ce domaine et finalement d'avoir accepté que je rejoigne la « A-Team » afin de réaliser ce travail de thèse. Merci donc pour la confiance accordée pendant ces trois années, pour les encouragements, ainsi que les choix portant sur l'orientation de la thèse qui m'ont permis de découvrir différentes équipes et de mener à bien ce travail. Merci également pour les longues discussions parfois tardives et pour les « manip tests » encore plus tardives ! Tout ceci contribue à un apprentissage long et parfois compliqué mais qui a rendu ces trois années superbes et au combien enrichissantes.*

*Bien évidemment ce travail ne serait pas ce qu'il ait sans Emilie Perraudin qui, bien qu'ayant pris la thèse un peu en cours de route, a permis de l'enrichir et de la faire progresser dans le bon sens par son œil critique et ces précieux conseils ; à Pierre-Marie Flaud présent au quotidien que ce soit à Bordeaux, à l'autre bout de la France ou en Irlande, merci de toujours nous faire nous interroger sur le fonctionnement des choses et à aiguiser notre esprit critique ! Je tiens également à remercier l'ensemble des étudiants que j'ai pu croiser ou avec qui j'ai travaillé au cours de ces trois années et qui ont rendu le quotidien propice au bon déroulement de ce travail : Amélie, Johany, Pranay, Geoffroy, Sophie, Julien avec qui j'ai pu partager/échanger sur la science ou tout autre chose (paris sportifs, ski, ...). Merci pour ces bons moments partagés.*

*Je tiens également à remercier Neil Donahue, Bénédicte Picquet-Varrault ainsi que John Wenger qui ont accepté de collaborer dans le cadre de ce travail et qui m'ont tous accueilli dans les meilleures dispositions dans leurs laboratoires. Merci pour leur grande*



*disponibilité, leurs avis avisés et leur gentillesse. Ces différentes collaborations ont également été menées à bien avec l'aide d'Eliss Robinson, Ferial Berber, Manuela Cirtog et Robert Healy, merci donc à eux pour leur aide précieuse. Merci également à Mathieu Cazaunau pour son aide dans la mise en route du système de production de HONO.*

*Merci à l'équipe du LPTC pour m'avoir accueilli et particulièrement à Karyn pour avoir « développé » une méthode d'extraction des tubes en Téflon et Viton.*

*Je remercie également les personnes de la pause-café pour les moments partagés et les discussions parfois épiques : Raphaël, Fred C., Arnaud, Laurent, Laure, Cédric et Pascal.*

*Un merci tout particulier à Coralie, Caroline et Aline pour les moments hors-labo ; à Fred A. pour toutes les escapades (souvent sportives) partagées ainsi qu'à Marc pour les trop rares sessions qu'on a pu faire.*

*Pour finir je souhaite remercier mes proches ainsi que ma famille pour les moments de partages en Gironde ou en Vendée. Un grand merci à mes parents qui m'ont toujours épaulé et suivi dans les bons et les moins bons choix que j'ai pu faire au cours de mes années d'études. Merci donc à tous pour votre soutien! Enfin je voudrais terminer par remercier Amélie pour son soutien indéfectible, sa compréhension et sa patience. Un grand MERCI à toi!*





## Sommaire

<b>Résumé</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>15</b>
<b>Partie I. Étude bibliographique</b> .....	<b>21</b>
<i>I.1 Contexte de l'étude</i> .....	21
I.1.1 La chimie atmosphérique et des particules.....	21
I.1.2 Impacts environnementaux.....	21
I.1.3 Impacts sanitaires.....	22
<i>I.2 Les aérosols</i> .....	23
I.2.1 Granulométrie des aérosols.....	23
I.2.1.1 Particules fines.....	23
I.2.1.2 Particules grossières.....	24
I.2.1.3 Distribution granulométrique.....	24
I.2.2 Propriétés radiatives.....	25
I.2.2.1 Diffusion.....	26
I.2.2.2 Absorption.....	27
I.2.3 Composition chimique.....	27
I.2.3.1 Composés inorganiques.....	28
I.2.3.2 Composés organiques.....	29
I.2.4 Origine des aérosols.....	29
I.2.4.1 Processus primaires.....	29
I.2.4.2 Processus secondaires.....	29
I.2.5 Flux d'émission.....	30
I.2.5.1 Aérosols primaires.....	31
I.2.5.2 Aérosols Secondaires.....	31
<i>I.3 Les aérosols organiques secondaires</i> .....	32
I.3.1 Processus chimiques.....	32
I.3.1.1 Oxydation en phase gazeuse.....	32
I.3.1.2 Photodégradation.....	35
I.3.2 Processus physiques.....	36
I.3.2.1 Nucléation.....	36
I.3.2.2 Condensation.....	37
I.3.2.3 Coagulation.....	37
I.3.3 Répartition gaz/particule.....	38
I.3.4 Fragmentation/Fonctionnalisation/Oligomérisation.....	40
I.3.5 Rendement de formation.....	45
I.3.6 Impacts des paramètres physico-chimiques environnementaux sur la formation des AOS.....	46
I.3.6.1 Influence des concentrations en oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> ).....	46
I.3.6.2 Influence de l'humidité relative.....	47
I.3.6.3 Effet catalytique de l'acidité des particules.....	48
I.3.6.4 Influence de particules préexistantes.....	49
I.3.6.5 Influence de la lumière.....	50
I.3.7 Précurseurs d'aérosols.....	51
I.3.7.1 Précurseurs biogéniques.....	51
I.3.7.2 Précurseurs anthropiques.....	52
<i>I.4 Mesure et modélisation des aérosols organiques secondaires</i> .....	53

I.4.1 Méthodes de caractérisation chimique de l'aérosol organique secondaire.....	53
I.4.1.1 Spéciation chimique.....	53
I.4.1.2 Caractérisation chimique.....	54
I.4.1.3 Concentration HOA/OOA.....	55
I.4.2 Modèles de simulation.....	56
I.4.2.1 Différents niveaux de modélisation.....	57
I.4.2.2 Prédications vs mesures.....	58
I.5 <i>Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)</i> .....	60
I.5.1 Généralités.....	60
I.5.1.1 Les sources.....	61
I.5.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	64
I.5.1.3 Impacts environnementaux.....	66
I.5.2 Les premiers travaux : naphthalène + OH.....	67
I.5.2.1 Protocole expérimental.....	67
I.5.2.2 Principaux résultats.....	67
I.5.3 Réactivité des HAP en phase gazeuse.....	74
I.5.3.1 HAP non-substitués.....	74
I.5.3.2 HAP substitués.....	80
I.6 <i>Objectifs de thèse</i> .....	87
<b>Partie II. Stratégies expérimentales et méthodologie.....</b>	<b>91</b>
II.1 <i>Photolyse laser (EPOC-Bordeaux)</i> .....	91
II.1.1 Cellule de photolyse.....	91
II.1.1.1 Cellule.....	91
II.1.1.2 Ballon de réaction.....	92
II.1.1.3 Photolyse pulsée : laser à excimères.....	93
II.1.1.4 Photolyse continue.....	94
II.1.2 Systèmes de détection.....	95
II.1.2.1 Spectroscopie optique.....	96
II.1.2.2 Système d'acquisition.....	96
II.1.2.3 Analyseur de granulométrie : SMPS.....	97
II.1.2.4 Spectromètre de masse à transfert protonique : PTR-MS.....	98
II.1.2.5 Spectromètre de masse à temps de vol pulsé : TOF-MS pulsé.....	101
II.1.3 Initiation radicalaire.....	104
II.1.3.1 Radical hydroxyle (OH).....	104
II.1.3.2 Chlore atomique (photolyse de Cl <sub>2</sub> ).....	105
II.1.3.3 Ozone (O <sub>3</sub> ).....	105
II.1.3.4 Détermination des conditions initiales.....	106
II.1.3.5 Étalonnage du système.....	107
II.1.4 Évolution du système expérimental.....	109
II.1.4.1 Réactivité des HAP avec les radicaux hydroxyles.....	109
II.1.4.2 Réactivité des produits d'oxydation du naphthalène avec OH.....	112
II.1.4.3 Validation du système expérimental : utilisation du chlore.....	112
II.1.4.4 Réactivité des HAP en présence d'ozone.....	113
II.2 <i>Étude de la formation d'AOS en chambre de simulation atmosphérique (Projet EUROCHAMP 2 SOAP, Cork)</i> .....	114
II.2.1 Chambre de simulation atmosphérique de Cork : CRAC1.....	115
II.2.1.1 CRAC 1.....	115
II.2.1.2 Protocole expérimental.....	116
II.2.1.3 Initiation radicalaire.....	117
II.2.1.4 Outils analytiques.....	118

<i>II.3 Étude de la réactivité des HAP en présence du radical nitrate (Créteil)</i> .....	120
II.3.1 La chambre de simulation atmosphérique (CSA) du LISA .....	121
II.3.1.1 Descriptif de la CSA .....	121
II.3.1.2 Protocole expérimental .....	122
II.3.1.3 Formation des radicaux nitrates .....	124
II.3.1.4 Dispositifs analytiques .....	125
<i>II.4 Étude du vieillissement de l'aérosol issu de l'oxydation de HAP en phase gazeuse (Pittsburgh)</i> .....	126
II.4.1 La chambre atmosphérique de CAPS .....	127
II.4.2 Protocole expérimental.....	127
II.4.2.1 Processus oxydatifs .....	128
II.4.2.2 Dispositifs analytiques .....	130
<i>II.5 Analyse de données</i> .....	132
II.5.1 Traitement des données cinétiques en chambre de simulation atmosphérique...	132
II.5.1.1 Mesure de cinétique relative .....	132
II.5.1.2 Mesure de cinétique absolue .....	134
II.5.2 Incertitudes et erreurs .....	135
II.5.2.1 Incertitudes statistiques .....	135
II.5.2.2 Incertitudes systématiques .....	136
<b>Partie III. Articles</b> .....	<b>141</b>
Article n°1 : Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene.....	147
Article n°2 : Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).....	169
Article n°3 : Gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene.....	201
Article n°4 : Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals .....	223
Article n°5 : Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 1: Kinetic study.....	253
Article n°6 : Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 2: SOA formation and mechanistic study.....	275
Article n°7 : Photochemical aging of secondary organic aerosols generated from the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the gas-phase.....	301
<b>Partie IV. Synthèse</b> .....	<b>333</b>
IV.1 Contexte de l'étude .....	333
IV.2 Études cinétiques .....	334
IV.2.1 Protocole expérimental .....	334
IV.2.2 Étude cinétique des réactions (HAP + Cl).....	335
IV.2.3 Étude cinétique de l'oxydation des HAP par le radical nitrate.....	338
IV.2.4 Temps de vie des différents HAP étudiés dans l'atmosphère .....	340
IV.3 Étude de la formation de l'aérosol organique secondaire .....	342
IV.3.1 Réactions (HAP + OH).....	343
IV.3.1.1 Mise en évidence de la formation d'aérosols organiques secondaires .....	343
IV.3.1.2 Identification des produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaire.....	344
IV.3.1.3 Photooxydation du naphthalène .....	345
IV.3.1.4 Photooxydation de l'acénaphthylène .....	347
IV.3.1.5 Photooxydation de l'acénaphthène .....	349
IV.3.2 Étude de l'ozonolyse de l'acénaphthylène .....	351
IV.3.2.1 Mise en évidence de la formation d'AOS.....	351

---

IV.3.2.2 Étude de la formation de l'aérosol organique secondaire lors de la réaction d'ozonolyse de l'acénaphthylène .....	352
IV.3.3 Étude des réactions (HAP + Cl).....	354
IV.3.3.1 Mise en évidence de la formation d'AOS.....	354
IV.3.3.2 Étude mécanistique des réactions (HAP + Cl).....	354
IV.3.4 Étude des réactions (HAP + NO <sub>3</sub> ).....	358
IV.3.4.1 Mise en évidence de la formation d'AOS.....	358
IV.3.4.2 Étude mécanistique des réactions (HAP + NO <sub>3</sub> ) .....	359
IV.4 Étude du vieillissement de l'aérosol organique secondaire issu de l'oxydation de HAP en phase gazeuse .....	364
IV.4.1 Protocole expérimental .....	364
IV.4.2 Étude du vieillissement de l'aérosol issu de l'oxydation du naphtalène .....	364
IV.4.3 Évolution de la composition chimique au cours du vieillissement de l'AOS ...	366
IV.4.4 Étude du vieillissement de l'aérosol issu de l'oxydation de l'acénaphthylène ...	367
IV.4.5 Évolution de la composition chimique au cours du vieillissement de l'AOS ...	368
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>373</b>
<b>Références.....</b>	<b>381</b>
<b>Publications et communications.....</b>	<b>409</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>415</b>

# ***Introduction***





## *Introduction*

La problématique du réchauffement climatique ainsi que la dégradation de la qualité de l'air soulèvent aujourd'hui de sérieuses interrogations sur l'impact de l'homme sur son environnement. En effet, l'augmentation des aléas climatiques (tempête, épisode de canicule,...) et les répercussions socio-économiques associées ainsi que la prise de conscience collective des problèmes de pollution de l'air, notamment à cause des impacts sanitaires importants (19000 décès prématurés sur un an dans 25 grandes villes européennes, engendrant 31,5 milliards d'euros de dépenses de santé et de coûts associés) ont fait entrer le réchauffement climatique et la pollution de l'air au centre du débat sociétal. Ceci a notamment permis de fédérer des énergies et des moyens financiers et humains importants pour lutter contre la dégradation de qualité de l'air. La classification récente par l'Organisation Mondiale de la Santé de la pollution de l'air extérieur comme cancérogène pour l'homme démontre le mauvais état actuel de l'air que nous respirons. Bien que des actions soient actuellement menées au plan international mais également aux niveaux national et régional, prouvant l'intérêt grandissant des différents décideurs à lutter contre le réchauffement climatique et contre la dégradation de la qualité de l'air, des consensus sont difficiles à obtenir. En effet, les différents sommets internationaux sur la protection de l'environnement et le climat démontrent la difficulté à aboutir à des actions pour obtenir des avancées suffisantes. Par exemple, la dernière conférence en date, qui s'est déroulée à Doha en décembre 2012, a clairement mis en évidence le manque de volonté des différents protagonistes à agir avec détermination pour lutter contre le réchauffement climatique. Les enjeux économiques liés aux développements socio-économiques de chaque pays sont un frein important à la mise en place d'une politique commune. Cependant, les incertitudes liées aux impacts du changement climatique ainsi que la complexité du système atmosphérique ralentissent probablement aussi la prise de décision.

Une des grandes sources d'incertitudes sur le changement climatique et la qualité de l'air est liée aux impacts de l'aérosol atmosphérique. La composition chimique, les différentes sources, les processus physico-chimiques régissant l'évolution et la formation de l'aérosol ainsi que les impacts environnementaux et sanitaires sont d'une grande diversité et donc complexes à bien caractériser. A l'heure actuelle, l'étude de l'aérosol est ainsi un des axes majeurs de recherche de la communauté des atmosphériciens. L'impact sanitaire de la matière particulaire est lié au diamètre aérodynamique des particules, à leur composition chimique et à leur morphologie : les aérosols disposant d'un diamètre inférieur à quelques micromètres en

pénétrant plus profondément dans le système respiratoire ont ainsi un impact plus marqué sur la santé humaine. Selon les environnements, une part importante de ces particules, dites ultrafines, va être formée dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz/particule. La composition chimique des particules va être fortement dépendante de leur distribution granulométrique. En effet, les particules les plus fines vont avoir une contribution importante, voire majoritaire, en composés organiques. Ainsi, l'aérosol organique secondaire (AOS), formé principalement au cours des processus d'oxydation et de conversion gaz/particule des produits d'oxydation des composés organiques volatils (COV), va représenter une part importante de l'aérosol atmosphérique submicronique. Dans certaines atmosphères, la part de l'AOS a, par exemple, été évaluée jusqu'à 90 % de la masse totale d'aérosols mesurés. De plus, les composés organiques présents dans la phase particulaire, qu'ils soient d'origine anthropique ou biogénique, peuvent induire sur l'organisme humain des pathologies graves, comme des maladies cardio-vasculaires pouvant engendrer des décès prématurés. De par leur taille, leur toxicité et leur abondance, les aérosols organiques secondaires sont donc au cœur des préoccupations sanitaires actuelles.

Connaître les processus physico-chimiques de formation et de vieillissement des AOS est donc un enjeu important afin de mieux quantifier et prévoir leur évolution à l'aide des modèles de simulation atmosphérique. Aujourd'hui encore, la masse totale d'AOS mesurée sur plusieurs sites ne peut être expliquée par la seule présence des COV identifiés jusqu'ici comme précurseurs, laissant entrevoir d'autres sources importantes d'AOS non encore identifiées ou caractérisées. Parmi elles, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) pourraient potentiellement former des AOS. Or, les HAP comptent pour une fraction importante des émissions de composés semi-volatils issues de la combustion incomplète de la matière organique. Les études portant sur leur photooxydation en phase gazeuse, publiées ces dernières années, ont montré la production de composés de haut poids moléculaire, présentant de faibles pressions de vapeur saturante et possédant des substituants oxygénés et nitrés. L'ensemble de ces composés, plus ou moins polaires ou solubles, présentent donc toutes les propriétés nécessaires pour former des aérosols organiques secondaires. Des travaux récents ont démontré, principalement lors de la photooxydation du naphthalène, la propension importante de ce composé à former des AOS. Ainsi, le naphthalène produirait jusqu'à trois fois plus d'aérosols que les composés monoaromatiques déjà étudiés et implémentés dans les modèles de simulation atmosphérique. Bien que le naphthalène soit le HAP le plus émis dans l'atmosphère (en phase gazeuse), d'autres HAP tels que l'acénaphène, l'acénaphylène ou bien encore le phénanthrène, contribuent de façon importante aux émissions de HAP gazeux.

Les études cinétiques rapportées sur ces composés ont déjà permis de mettre en évidence leur réactivité importante vis-à-vis des différents oxydants atmosphériques. Cependant, la formation consécutive d'aérosol organique secondaire n'a encore que très peu été étudiée et ce, pour un seul oxydant (le radical hydroxyle). Les modèles de simulation atmosphérique ne tiennent actuellement pas compte de la formation d'AOS à partir des réactions des composés polyaromatiques en phase gazeuse.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de documenter la formation d'AOS suite à l'oxydation des principaux HAP gazeux avec les oxydants atmosphériques que sont le radical hydroxyle (OH), l'ozone (O<sub>3</sub>), le chlore atomique (Cl) et le radical nitrate (NO<sub>3</sub>). Deux approches complémentaires, impliquant des expériences en réacteur à écoulement et en chambre de simulation atmosphérique, ont permis de mettre en évidence la formation d'AOS mais également de caractériser les évolutions temporelles des phases particulaire et gazeuse au cours des réactions afin de proposer des mécanismes pour l'ensemble des systèmes étudiés. Le vieillissement de l'aérosol organique secondaire formé suite à l'oxydation en phase gazeuse de HAP a également été étudié.

Ce manuscrit est composé de quatre parties :

- La première partie s'attache à décrire l'aérosol atmosphérique afin d'exposer les problématiques liées à l'aérosol organique secondaire. Un état de l'art sur la composition chimique, les différents processus de formation et de vieillissement est exposé afin d'avoir une vision la plus complète possible des paramètres physico-chimiques complexes régissant l'AOS. La réactivité des HAP avec les différents oxydants atmosphériques est également présentée.
- La seconde partie décrit les systèmes expérimentaux utilisés ainsi que les collaborations initiées au cours de ce travail de thèse.
- La troisième partie présente les résultats sous forme de sept articles scientifiques qui ont été soumis ou le seront prochainement. Quatre articles exposent les résultats obtenus dans le cadre du projet EU FP7 EUROCHAMP 2 SOAP (Secondary Organic Aerosols from Polycyclic aromatic hydrocarbons) réalisé à Cork en collaboration avec John Wenger. La réactivité du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphtène en présence de chlore atomique et la formation d'AOS suite à ces différentes réactions sont présentées. L'étude de l'ozonolyse de l'acénaphthylène et celles de l'oxydation de l'acénaphthylène et de l'acénaphtène par les radicaux hydroxyles sont également détaillées. Deux articles présentent la réactivité et la formation d'aérosol issu de l'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphtène en présence du

radical nitrate. Ces expériences ont été menées au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil en collaboration avec Bénédicte Picquet-Varrault. Un dernier article est consacré aux résultats obtenus à Pittsburgh en collaboration avec Neil Donahue (Carnegie Mellon University) sur le vieillissement de l'aérosol organique formé suite à l'oxydation du naphthalène et de l'acénaphylène.

- Enfin, une dernière partie propose une synthèse présentant l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, les conclusions et quelques perspectives.

*Partie I*  
*Étude bibliographique*



## ***Partie I. Étude bibliographique***

### **I.1 Contexte de l'étude**

L'atmosphère est le réceptacle d'une très grande diversité d'espèces chimiques qui y sont présentés à la fois sous forme gazeuse mais aussi sous forme solide ou liquide. La matière particulaire, partie condensée des composés atmosphériques, est formée directement ou in-situ via des processus naturels (volcans, érosion éolienne,...) mais également via des émissions anthropiques liées principalement à la combustion d'énergie fossile et de biomasse. Les particules sont actuellement au cœur des questions scientifiques et sociétales les plus discutées.

#### ***I.1.1 La chimie atmosphérique et des particules***

L'aérosol est composé de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz. L'aérosol atmosphérique ne désigne pas une espèce en particulier mais constitue un terme générique. De ce fait, les caractéristiques physico-chimiques comme la composition, la taille, la forme ou encore la densité sont très disparates, du fait notamment d'une très grande diversité de sources. Emis directement ou formés via des processus complexes de conversion gaz/particules, les aérosols atmosphériques ont des tailles très variables se répartissant sur plus de quatre ordres de grandeur liées à leur origine. Les impacts seront ainsi différents et plus ou moins marqués en fonction de leur distribution granulométrique, mais également en fonction de leur composition chimique.

#### ***I.1.2 Impacts environnementaux***

Les impacts environnementaux des particules atmosphériques opèrent à différents niveaux. A l'échelle globale, les aérosols impactent le bilan radiatif en participant à la fois à la réflexion du rayonnement solaire incident vers l'espace, mais également à la rétention des flux émis par la Terre par des processus d'absorption et/ou de diffusion. De plus, les effets peuvent être également indirects en influençant les propriétés physico-chimiques des nuages. Il a, par exemple, été montré que les aérosols atmosphériques pouvaient avoir des impacts sur leur formation en augmentant leur temps de vie (Hallquist et al., 2009 ; Koren et al., 2010). Il



existe cependant d'importantes incertitudes quant à la quantification des effets des aérosols sur le climat (Stevens et Boucher, 2012 ; IPCC, 2013). Les tendances actuelles montrent que le bilan radiatif des aérosols serait négatif mais la question des proportions et de leurs incertitudes associées reste ouverte.

A l'échelle locale, les aérosols ont des impacts sur la faune et la flore. Le dépôt des particules à la surface des végétaux peut par exemple limiter leur photosynthèse (Gu et al., 2003). De plus, les végétaux peuvent transférer les polluants de l'atmosphère vers le sol.

### ***1.1.3 Impacts sanitaires***

Depuis les observations liées au smog de Londres de 1952, les impacts sanitaires de la pollution particulaire sont aujourd'hui totalement avérés. La taille des particules influence drastiquement les effets sur la santé. Les aérosols dont le diamètre aérodynamique est supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , sont arrêtés par la partie supérieure de l'appareil respiratoire humain pouvant notamment entraîner des irritations. Les particules plus fines pénètrent, quant à elles, plus en profondeur en provoquant des irritations, des gênes respiratoires et engendrant du stress oxydatif, pouvant présenter des propriétés toxiques (cancérogène, mutagène, reprotoxique). Les particules d'un diamètre de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires, franchissant ainsi les barrières cellulaires, et pénétrer dans le système sanguin (Elder et Oberdorster, 2006). En plus de ces effets physiques, la composition chimique des aérosols joue un rôle crucial d'un point de vue toxicologique. En effet, les espèces chimiques pouvant être cancérogènes, reprotoxiques et/ou mutagènes, sont susceptibles de s'immiscer dans le système sanguin et d'induire une toxicité sur l'organisme : c'est le cas par exemple des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Senlin et al., 2008).

Différents rapports montrent l'impact nocif des particules fines sur la santé humaine (AEE, 2010 ; Projet Aphekom, 2012). Par exemple, le projet Aphekom (Improving Knowledge and Communication for decision Making on Air Pollution and Health in Europe) a mis en évidence qu'une diminution des concentrations annuelles moyennes de particules de diamètre inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) jusqu'à 10  $\mu\text{g m}^{-3}$ , valeur recommandée par l'organisation mondiale de la santé (OMS), aurait permis, sur la période de l'étude (2004-2006), une

augmentation de l'espérance de vie de 3,6 à 7,5 mois pour des personnes âgées de 30 ans selon les villes considérées. De plus, la Cour des Comptes estime que le coût sanitaire lié à la pollution de l'air serait de 30 à 40 milliards d'euros par an pour la France (Rapport de la Commission des comptes et de l'économie de l'environnement, 2012). A l'échelle planétaire, Cohen et al. (2005) montrent que la morbidité imputée à la pollution particulaire issue des  $PM_{2,5}$  dans les zones urbaines serait de 100000 à 800000 décès par an.

## **I.2 Les aérosols**

### ***I.2.1 Granulométrie des aérosols***

La taille des aérosols est comprise entre quelques nanomètres pour les plus petits à plusieurs dizaines de micromètres. Généralement, les particules de diamètre inférieur à  $2,5 \mu m$  sont dites particules « fines » alors que celles dont le diamètre est supérieur sont dites « grossières ». Les particules fines ou grossières n'ont ordinairement pas les mêmes origines et subissent, de ce fait, des processus physico-chimiques différents. La distinction entre ces deux types de particules est fondamentale pour discerner les caractéristiques physico-chimiques, les mesures environnementales ainsi que les effets des aérosols sur la santé.

#### ***I.2.1.1 Particules fines***

Cette classe de particules d'intérêt pour ces propriétés physico-chimiques, qui seront présentées plus en détails dans les paragraphes suivants, se répartit en deux modes, présentés dans la Figure I-1 :

*Les noyaux d'Aitken et mode « nucléation »* : particules formant des agrégats sont issues de la condensation et/ou de la coagulation d'espèces en phase gazeuse et ont une taille de l'ordre de quelques nanomètres à 100 nanomètres. Le temps de vie de ces espèces dans la basse atmosphère est relativement court, de l'ordre de quelques heures à quelques jours. En effet, ce type de particules évolue rapidement, soit en grossissant, via des processus de coagulation devenant ainsi des aérosols dits « d'accumulation », soit par dissolution dans des gouttelettes d'eau ou diffusion sur les surfaces.

*Les particules « d'accumulation »* : particules ayant des diamètres de 0,1  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ , formées lors de processus de condensation d'espèces gazeuses sur des particules préexistantes ou par coagulation de particules issues du mode de nucléation. Ce mode dit d'accumulation est ainsi nommé car les processus d'élimination sont moins efficaces que pour les autres distributions granulométriques, expliquant ainsi le temps de vie plus important de ce type d'aérosols. La principale voie d'élimination est le lessivage : déliquescence des particules dans les gouttelettes de pluie et sédimentation lors d'épisodes pluvieux. Les aérosols peuvent ainsi subsister dans l'atmosphère durant plusieurs jours, voire plusieurs semaines et parcourir de très grandes distances (plusieurs milliers de kilomètres).

### ***1.2.1.2 Particules grossières***

Les particules issues de ce mode sont en forte majorité émises dans l'atmosphère via des processus primaires comme par exemple l'érosion ou la combustion de biomasse. Leur évolution est rapide et leur temps de vie (de l'ordre de quelques heures à quelques jours) est comparable à celui des noyaux d'Aitken. De par leur masse importante, la sédimentation est la principale voie d'élimination.

### ***1.2.1.3 Distribution granulométrique***

La distribution granulométrique des aérosols permet d'obtenir des informations sur l'origine de la matière particulaire (primaire ou secondaire) mais également, sur les propriétés optiques des particules échantillonnées. La distribution en taille peut être déterminée en fonction du nombre, de la masse, du volume ou bien encore, de la surface. La répartition en masse permet d'obtenir des renseignements quant à la composition chimique des particules, alors que celle en nombre sera plus intéressante pour des problématiques liées aux impacts radiatifs ou sanitaires.

La distribution granulométrique moyenne en nombre ou concentration, comme présentée sur la Figure I-1 pour un aérosol de type urbain, présente un maximum pour les particules dites d'accumulation. Ces dernières, possédant un temps de vie important dans l'atmosphère, sont au centre des préoccupations scientifiques et sociétales car elles peuvent, d'une part, subir de

nombreuses transformations liées aux différents processus physico-chimiques, et d'autre part, comme énoncé précédemment, avoir un fort impact sanitaire et environnemental.

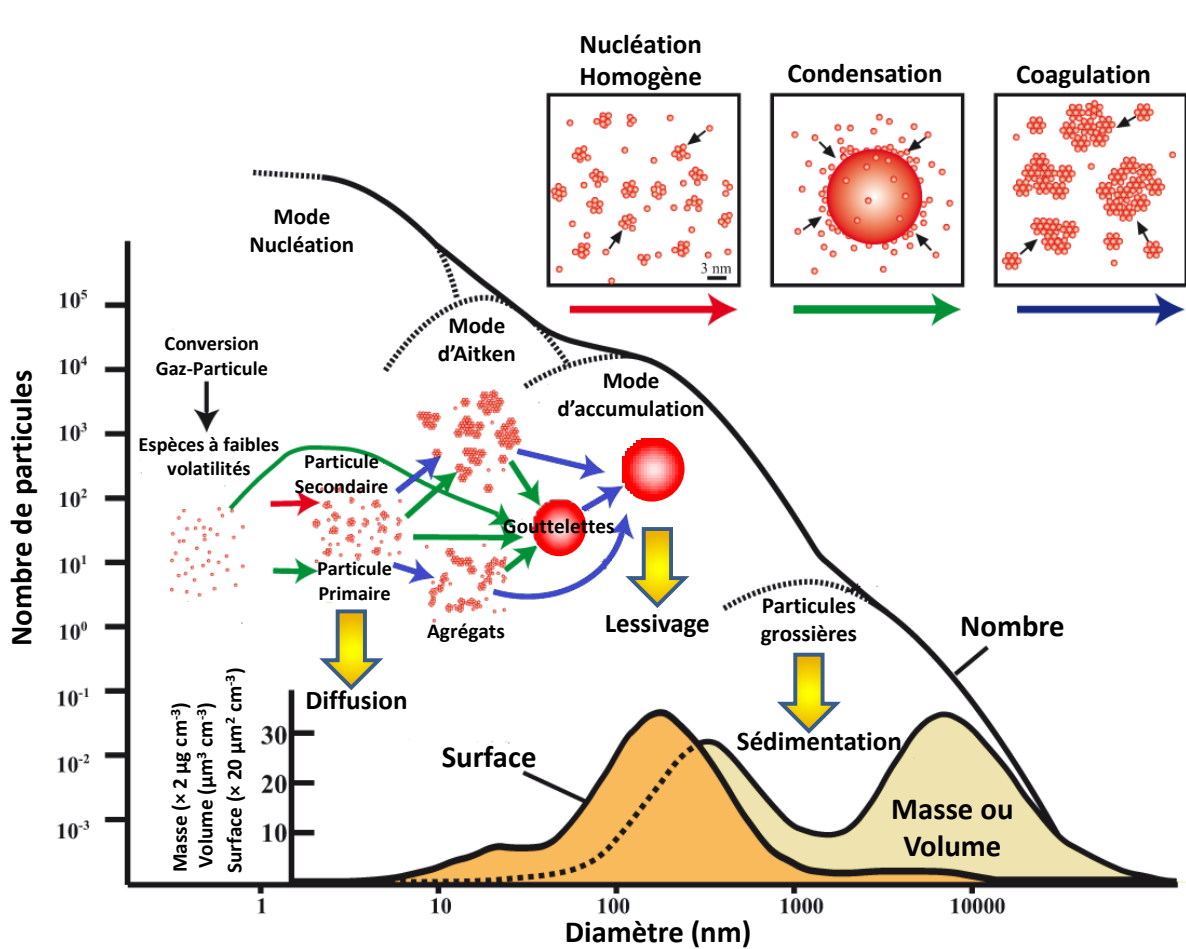
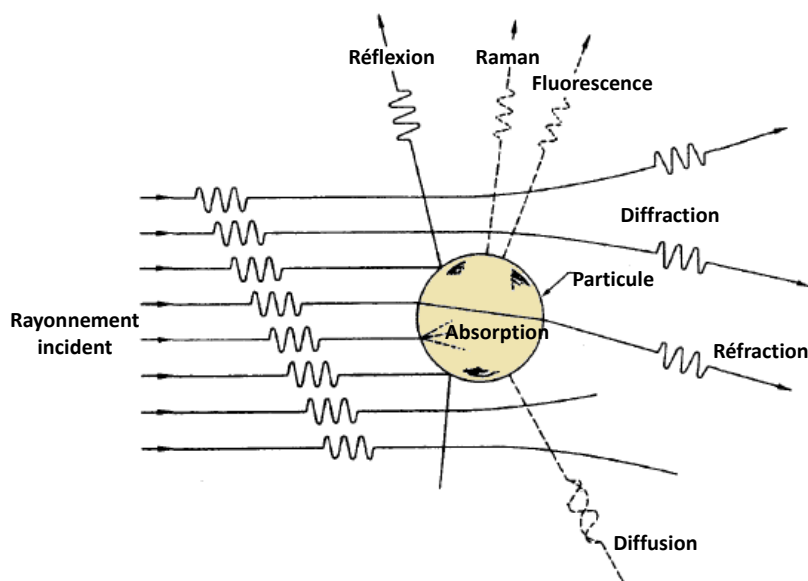


Figure I-1 : Mécanismes de formation des aérosols et schématisation de la distribution en nombre, en surface et en masse (ou volume) des aérosols (d'après Buseck et Adachi, 2008).

### I.2.2 Propriétés radiatives

Le rayonnement solaire est décrit comme une radiation électromagnétique énergétique. Au contact d'une particule, cette énergie peut être conservée ou redistribuée selon différents processus optiques (Figure I-2).



**Figure I-2 :** Mécanismes d'interaction entre une particule et une radiation incidente (d'après Seinfeld et Pandis, 2006).

Les principaux processus opérant sur un aérosol atmosphérique sont la diffusion élastique du rayonnement et l'absorption. Selon leur taille et leur composition chimique, les particules contribuent différemment à ces deux processus.

### ***1.2.2.1 Diffusion***

La diffusion de la lumière par les particules se répartit selon trois régimes différents dépendant de la taille des particules et de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) : (1) particules d'un diamètre  $D \ll \lambda$ , diffusion de type Rayleigh ; (2)  $D \sim \lambda$ , diffusion de Mie ; (3)  $D \gg \lambda$  alors décrite par l'optique géométrique (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Dans la troposphère, le rayonnement d'intérêt est compris entre 290 et 750 nm. Le diamètre des particules d'intérêt pour la chimie atmosphérique est compris entre 30 nm et 10  $\mu\text{m}$ , impliquant donc que la diffusion de Mie est primordiale dans la compréhension des processus radiatifs des aérosols (Seinfeld et Pandis, 2006).

La diffusion de Mie est fondée sur l'optique ondulatoire décrivant l'interaction entre la lumière et des particules sphériques en se basant sur le calcul de la fonction de phase. Celle-ci dépend notamment de l'indice complexe de réfraction lié à la longueur d'onde et du paramètre de taille. De ce fait, la diffusion, principale composante du facteur d'extinction du rayonnement, est fortement dépendante de la taille des particules. Contrairement à la diffusion

Rayleigh qui, elle, est symétrique, la diffusion de Mie est asymétrique. Ainsi, l'intensité de diffusion vers l'avant de l'aérosol augmente avec la taille de ce dernier, alors qu'au contraire, les particules de type « noyaux d'Aitken » ou d'accumulation entraînent une rétrodiffusion plus importante. Ces différences notables impliquent des impacts importants concernant les effets des aérosols sur le climat. Par exemple, les particules d'accumulation sont très efficaces dans la diffusion du rayonnement solaire incident en le renvoyant vers l'espace (Delmas et al., 2005). De plus, la composition chimique de l'aérosol impacte l'intensité de la diffusion : les particules minérales possèdent une plus grande efficacité de diffusion en comparaison des aérosols carbonés (Seinfeld et Pandis, 2006).

### ***1.2.2.2 Absorption***

La capacité d'une particule à absorber le rayonnement solaire dépend principalement de sa composition chimique. Il en résulte qu'une particule carbonée aura des propriétés absorbantes bien plus marquées qu'une particule minérale. En effet, la présence de « black carbon » ou carbone élémentaire fortement absorbant sur des particules va entraîner l'absorption de la lumière engendrant ainsi un réchauffement de l'atmosphère (Bond et Bergstrom, 2005). Cette modification de la température a des répercussions sur les processus physico-chimiques s'y déroulant comme par exemple, la formation des nuages (Moosmuller et al., 2009).

### ***1.2.3 Composition chimique***

La composition chimique, la distribution en taille ou bien encore la concentration en aérosols atmosphériques peuvent être spatialement et/ou temporellement très variables. En général, les composants prédominants de la matière particulaire sont les nitrates, les sulfates, l'ammoniac, les sels marins, les poussières minérales, les composés organiques ou encore le carbone élémentaire. En fonction des conditions météorologiques, des sources ainsi que de la distribution granulométrique, l'abondance relative des différents composés peut varier d'un ordre de grandeur voire plus (Fuzzi et al., 2006).

### 1.2.3.1 Composés inorganiques

Les composés inorganiques sont dans de nombreuses conditions les constituants majoritaires de l'aérosol atmosphérique. Cependant, comme présenté sur la Figure I-3, pour des particules de type  $PM_{10}$ , la proportion de chaque composé est variable en fonction de la saisonnalité ainsi que des différents sites d'échantillonnage. Globalement, les sulfates sont les composés inorganiques les plus présents au sein de l'aérosol submicronique.

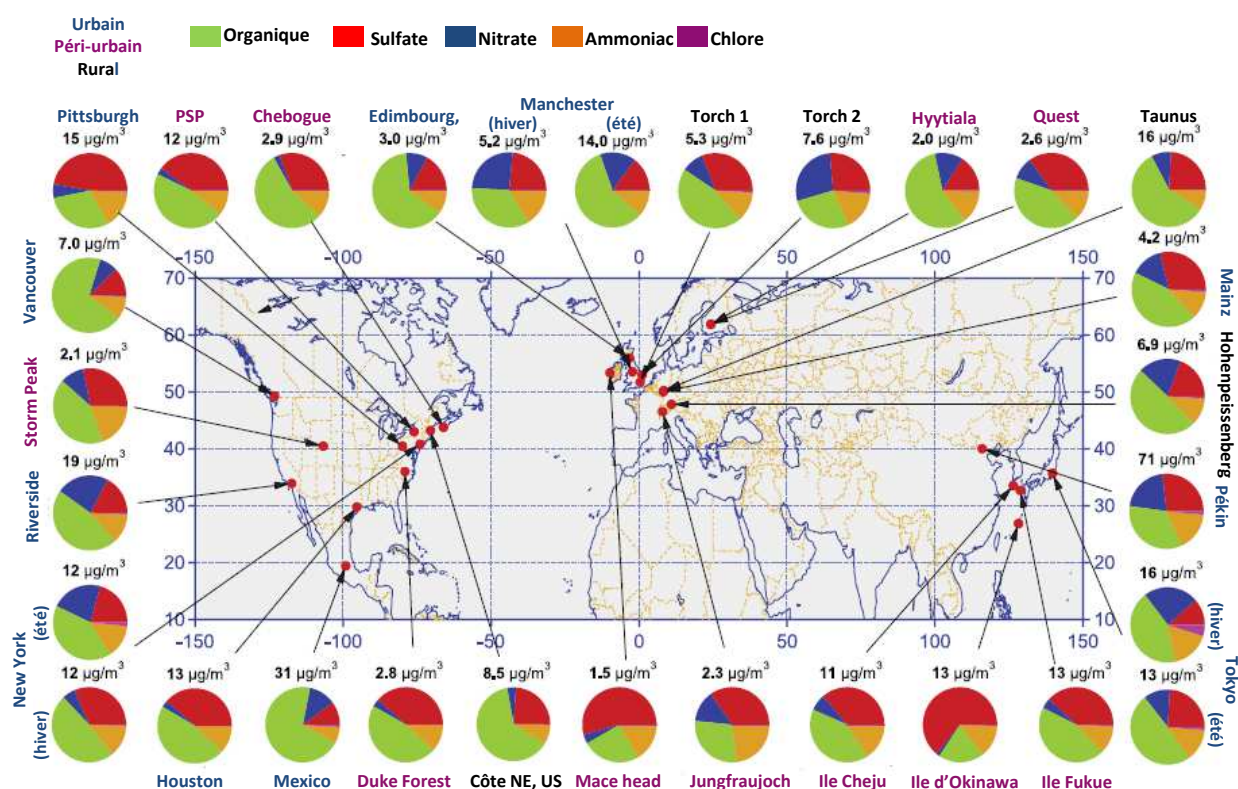


Figure I-3 : Caractérisation en masse de  $PM_{10}$  (particules de diamètre aérodynamique inférieur à  $1\mu m$ ) dans de nombreuses atmosphères à l'aide d'un AMS (spectromètre de masse à aérosols) (Zhang et al., 2007).

Il est à noter cependant que la part des composés inorganiques dépend fortement de la taille des particules collectées. La Figure I-3 par exemple se focalise sur des aérosols de type  $PM_{10}$  et la part des composés organiques peut être majoritaire pour plus de la moitié des sites de prélèvements. Seule la partie non-réfractaire de l'aérosol a été caractérisée dans l'étude présentée Figure I-3. Pour des particules de plus grande taille ( $PM_{10}$ ), la part des inorganiques devient plus importante (Monks et al., 2009).

### ***1.2.3.2 Composés organiques***

L'aérosol organique peut contribuer pour 30 à 70 % à la masse totale de l'aérosol (Zhang et al., 2007) et peut être comme la fraction inorganique soit primaire, c'est-à-dire directement émis dans l'atmosphère, soit formé in-situ via des processus physico-chimiques (aérosol secondaire). De par leurs sources d'émission, les aérosols organiques primaires (AOP) sont majoritairement composés d'hydrocarbures de haut poids moléculaire. A l'opposé, les aérosols organiques secondaires (AOS), issus de l'oxydation de composés organiques volatils (COV) ou composés organiques semi volatils (COSV), sont constitués de très nombreux produits d'oxydation de première ou de seconde génération. De ce fait, ceux-ci possèdent globalement un fort degré de fonctionnalisation (De Gouw et Jimenez, 2009 ; Hallquist et al., 2009). L'identification complète de la fraction organique de l'aérosol pose à l'heure actuelle encore de grandes difficultés expérimentales, de par la variété des structures chimiques générées et de par les nombreuses sources discriminées ou supputées. L'aérosol organique possède ainsi des caractéristiques physico-chimiques très complexes, qui seront détaillées dans les paragraphes suivants.

## ***1.2.4 Origine des aérosols***

### ***1.2.4.1 Processus primaires***

L'aérosol primaire est produit directement dans l'atmosphère sous forme solide ou liquide. Les émissions sont principalement liées à trois sources majeures :

- Actions mécaniques conduisant à l'érosion ou à la mise en suspension de particules : poussières minérales (sable), embruns marins,...
- Combustion de biomasse : issue de l'activité humaine mais également de l'activité naturelle (feux de biomasse).
- Matériel biologique : mise en suspension de particules de pollens ou de spores.

### ***1.2.4.2 Processus secondaires***

La formation d'aérosols secondaires est basée sur trois principaux processus physico-chimiques : (1) réactions en phase gazeuse de précurseurs conduisant à la formation de



produits de plus faible pression de vapeur saturante ; (2) réactions d'espèces gazeuses avec une matrice particulaire (exemple :  $\text{HNO}_3$  avec sels marins de  $\text{NaNO}_3$ ) ; (3) réactions d'espèces gazeuses à l'interface avec des composés en phase liquide comme le brouillard ou les nuages. Dans le cadre de cette étude, seuls les processus d'oxydation en phase gazeuse de composés organiques volatils conduisant à la formation d'aérosol organique secondaire seront détaillés (Figure I-4).

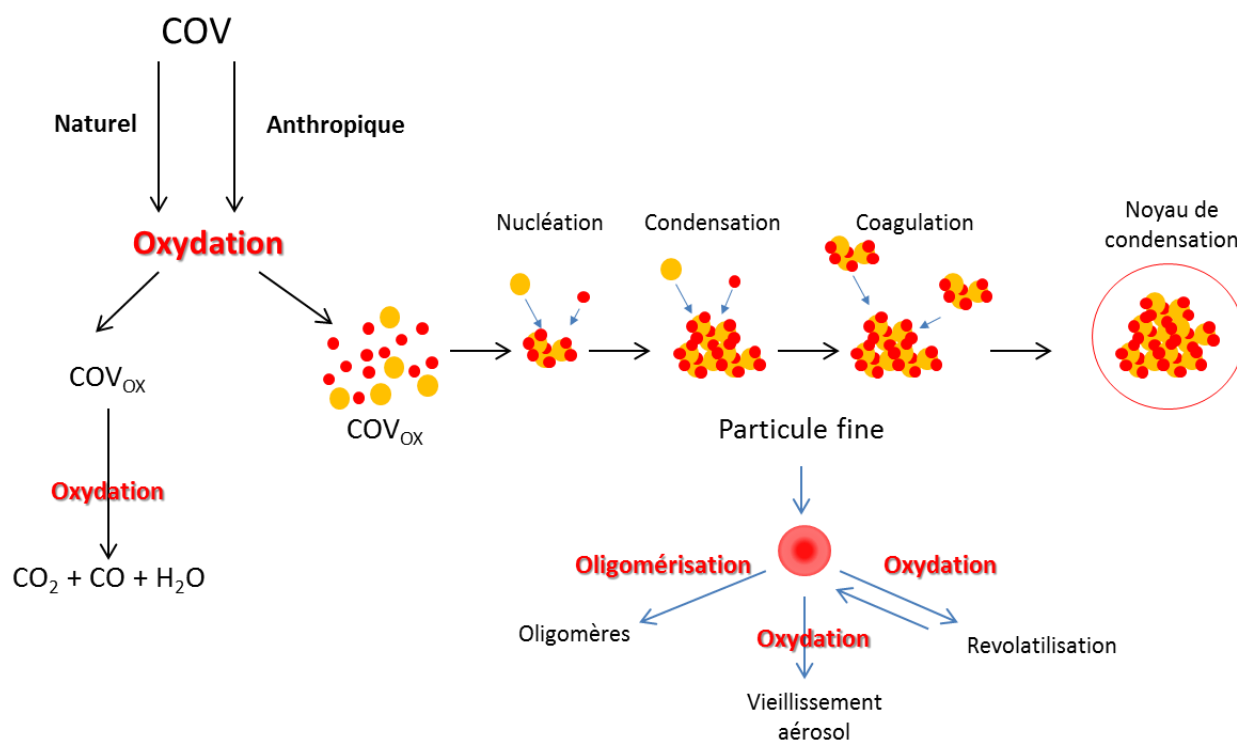


Figure I-4 : Schématisation des différents processus conduisant à la formation d'AOS.

### I.2.5 Flux d'émission

Il existe une très grande disproportion à l'échelle globale entre les aérosols d'origine naturelle (représentant 90 % du flux total d'aérosols) et les aérosols anthropiques. Cette large différence s'explique par les émissions importantes de particules marines et désertiques. Ces aérosols sont de type grossier et ont donc un temps de vie limité dans l'atmosphère. Ils ont ainsi des impacts moindres sur la qualité de l'air que ceux de l'aérosol fin. L'étude spécifique des flux de particules fines démontre que l'activité anthropique est responsable de l'émission de la grande majorité des aérosols submicroniques (Delmas et al., 2005 ; Seinfeld et Pandis, 2006 ; Andreae et Rosenfeld, 2008).

### ***I.2.5.1 Aérosols primaires***

Un récent inventaire démontre que la combustion de biomasse est la principale source de carbone organique primaire dans l'atmosphère (Hallquist et al., 2009 ; Monks et al., 2009). L'impact anthropique est d'ailleurs corrélé à la saisonnalité : l'activité humaine est responsable en majorité des émissions d'AOP durant les périodes froides de par la combustion de bois à usage domestique (chauffage), alors que, durant les saisons chaudes, ce sont les feux naturels (savanes et forêts) qui constituent une part importante des aérosols primaires émis (Favez et al., 2010 ; Perrone et al., 2012). Les émissions véhiculaires représentent également une source non négligeable d'aérosols primaires dans les atmosphères urbaines (Hallquist et al., 2009).

La part des aérosols inorganiques primaires (dans le cas des particules fines) est également importante. Deux sources majoritaires sont incriminées : les poussières minérales d'origine désertique et les sels marins, qui ne représentent cependant qu'un faible pourcentage de cette famille de particules pour les PM<sub>1</sub> (Seinfeld et Pandis, 2006 ; Monks et al., 2009 ; Gantt et al., 2012).

### ***I.2.5.2 Aérosols Secondaires***

- *Aérosols inorganiques secondaires*

La grande majorité des aérosols inorganiques submicroniques d'origine secondaire est issue de l'oxydation en phase gazeuse du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) ou encore de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Leur émission est donc fortement corrélée à la disponibilité de ces précurseurs gazeux dans l'atmosphère. Globalement en Europe, les concentrations en dioxyde de soufre et de ce fait, en sulfate, sont depuis les années 80 en constante diminution (Putaud et al., 2004 ; CITEPA, 2012 ; Gianini et al., 2012). Bien que la concentration des oxydes d'azote soit également en diminution (Vestreng et al., 2009), celles en acide nitrique sont globalement stables (Putaud et al., 2004 ; Gianini et al., 2012). Cette dernière observation est liée au fait que NH<sub>3</sub> agit comme un catalyseur dans la formation de particules de nitrate d'ammonium. Cet impact est causé par la diminution de SO<sub>2</sub> engendrant ainsi une moins grande réactivité du dioxyde de soufre avec l'ammoniac (Monks et al., 2009).

- *Aérosols organiques secondaires*

Ils existent deux grandes familles de précurseurs : les COV biogéniques et les COV anthropiques.

Les composés anthropiques, considérés à l'heure actuelle dans les modèles d'estimation de flux, englobent principalement les composés monoaromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène,...) mais aussi les alcanes et alcènes linéaires (Kleindienst et al., 2004 ; Ng et al., 2007a ; Tkacik et al., 2012). Essentiellement émises en milieu urbain, ces différentes espèces peuvent être localement prépondérantes, mais leur abondance relative à l'échelle globale et leur propension à former des aérosols est estimée limitée. Une estimation récente de leur contribution à l'AOS total a été déterminée à 10 TgC/an (Hallquist et al., 2009).

Par comparaison, les composés biogéniques précurseurs d'aérosols sont entre 8 et 10 fois plus abondants que les composés anthropiques (Hallquist et al., 2009). Cependant, les flux de précurseurs sont à relier à la capacité de chaque espèce à former des AOS. Ainsi l'isoprène, composé organique volatil le plus émis et représentant jusqu'à 50 % de la masse totale de COV dans l'atmosphère (Karl et al., 2009), ne possède qu'une très faible capacité à former des AOS mais dispose néanmoins d'une contribution globale non négligeable (Kleindienst et al., 2009). Bien qu'émis en plus faible quantité, les monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène,...) et les sesquiterpènes (longifolène,  $\alpha$ -humulène,...) sont les principaux précurseurs d'aérosols organiques secondaires d'origine biogénique.

### **I.3 Les aérosols organiques secondaires**

#### ***I.3.1 Processus chimiques***

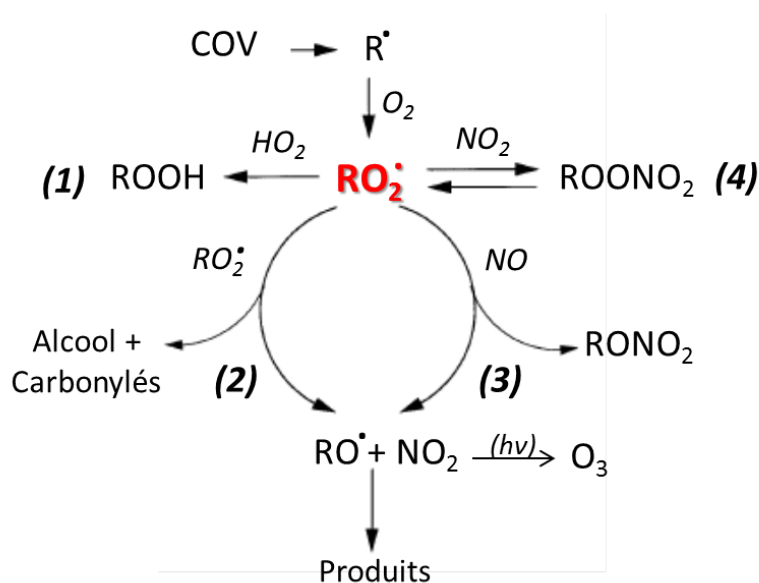
##### ***I.3.1.1 Oxydation en phase gazeuse***

L'oxydation en phase gazeuse d'une espèce volatile est la première étape dans la formation de l'AOS. Celle-ci se décompose en trois grandes phases (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Calvert et al., 2002 ; Atkinson et Arey, 2003 ; Seinfeld et Pandis, 2006 ; Atkinson, 2007) :

- Initiation par réaction d'addition ou d'arrachement par les oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub>, Cl ou NO<sub>3</sub>) sur des espèces précurseurs d'AOS. L'ozone, par exemple, initie essentiellement la réaction par addition sur une double liaison alors que le chlore procède

majoritairement par des processus d'arrachement d'atome d'hydrogène. Les réactions avec OH et NO<sub>3</sub> opèrent selon deux voies qui sont en compétition : l'addition et l'arrachement. Quels que soient l'oxydant et le COV envisagés, mis à part l'ozone, la première étape conduit à la formation d'un radical (alkyl, alcy, aryl,...) qui en présence de O<sub>2</sub> évolue instantanément en radical peroxy RO<sub>2</sub>. Les réactions avec l'ozone, d'importance seulement pour des composés possédant une insaturation, ne conduisent pas à la formation de radical RO<sub>2</sub>, mais à la formation d'un intermédiaire bi-radicalaire : l'intermédiaire de Criegee. Celui-ci est formé par clivage d'une double liaison et évolue vers la formation de composés carbonylés qui, en fonction du précurseur, peuvent avoir une importance significative dans la formation d'AOS (Kroll et Seinfeld, 2008).

- L'évolution des radicaux RO<sub>2</sub> suit différentes voies réactionnelles comme présenté ci-dessous (Figure I-5) :



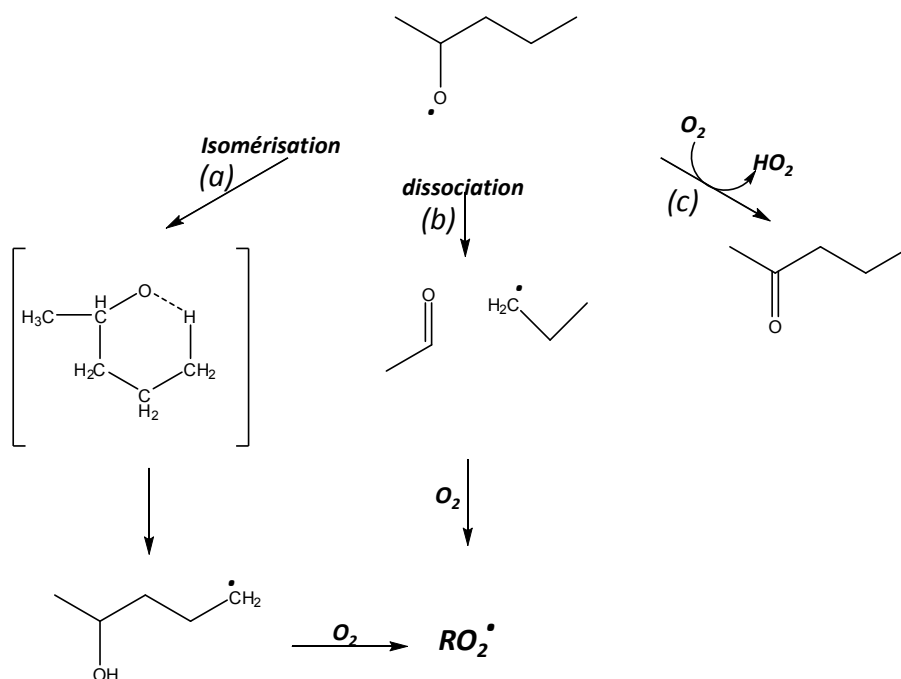
*Figure I-5 : Évolution des radicaux peroxy dans l'atmosphère (Atkinson et Arey, 2003).*

A faible concentration de NO<sub>x</sub> (sub-ppb), les radicaux RO<sub>2</sub> réagissent préférentiellement avec HO<sub>2</sub> (voie n°1 sur la Figure I-5) conduisant majoritairement à la formation d'hydroperoxydes, mais également avec eux-mêmes ou d'autres peroxyes (voie n°2) pour former un alcool et un composé carbonylé (Atkinson, 2007). La présence d'hydroperoxydes dans les AOS a été démontrée dans de nombreuses études de réactivité en chambre atmosphérique, lors d'expériences avec l'ozone ou avec les radicaux hydroxyes en absence de NO<sub>x</sub>, confirmant ainsi que cette voie réactionnelle est

importante (Claeys et al., 2004b ; Kautzman et al., 2010). En revanche, dans un milieu riche en NO<sub>x</sub>, comme par exemple en milieu urbain (de l'ordre du ppb), ces deux dernières voies sont négligeables, voire inexistantes, alors que la voie de réaction avec NO (voie n°3) est préférentielle (Seinfeld et Pandis, 2006). La réaction avec NO<sub>2</sub> (voie n°4) est négligeable dans la troposphère car le composé formé, ROONO<sub>2</sub>, se décompose à température ambiante, exception faite pour les peroxyacylnitrates (PAN) qui peuvent être suffisamment stables et jouer un rôle clé dans le transport des NO<sub>x</sub> (Kroll et Seinfeld, 2008). La formation des AOS en présence d'oxydes d'azote est donc essentiellement corrélée à l'évolution des radicaux alcoyles (RO) dont la réactivité est décrite dans le paragraphe suivant.

Il est à noter qu'en chimie nocturne, la présence du radical NO<sub>3</sub> est assimilable à celle du monoxyde d'azote, permettant ainsi la conversion des radicaux RO<sub>2</sub> en radicaux RO (Ziemann et Atkinson, 2012).

- Les radicaux alcoyles vont pouvoir évoluer selon trois voies majoritaires comme présenté sur la Figure I-6 :



**Figure I-6** : Évolution des radicaux alcoyles dans l'atmosphère (d'après Atkinson et Arey, 2003).

L'isomérisation du radical (voie a), sa dissociation (voie b) et sa réaction avec O<sub>2</sub> sont les voies possibles de l'évolution des radicaux alcoyles dans l'atmosphère. En fonction de la

structure du radical, les constantes de vitesse et, de ce fait, les rapports de branchement sont très variables (Atkinson, 2007). Les constantes de dissociation sont impactées par le degré de substitution du radical RO. Les espèces ramifiées auront ainsi une propension plus importante à suivre la voie (b) que les radicaux linéaires. Les produits formés sont généralement des espèces carbonylées et des radicaux de plus faible poids moléculaire. De ce fait, cette réaction est considérée comme négligeable dans la formation des AOS car les produits engendrés peuvent être d'une plus grande volatilité que leur précurseur. L'isomérisation, majoritairement 1-5 (voie a), est favorisée pour des composés à longues chaînes carbonées ou cycliques. Ce mécanisme peut conduire à la formation de produits polyfonctionnalisés dont la faible pression de vapeur saturante contribue de façon significative à la formation d'AOS (Kroll et Seinfeld, 2008). La réaction du radical RO avec O<sub>2</sub> (voie c) est généralement trop lente pour être compétitive face aux deux autres voies. Cependant, lorsque les processus d'isomérisation et de dissociation ne sont pas envisageables, la réaction avec le dioxygène est prépondérante. Celle-ci conduit à la formation d'espèces carbonylées suite à l'arrachement d'un atome d'hydrogène par O<sub>2</sub> et la formation de radicaux HO<sub>2</sub>. Ce schéma réactionnel est majoritaire pour les espèces organiques de faible poids moléculaire ou lorsque les structures chimiques ne permettent pas d'autres voies réactionnelles (Calvert et al., 2002 ; Atkinson et Arey, 2003).

Dans des atmosphères très spécifiques disposant de concentrations en NO<sub>x</sub> très importantes, les radicaux alcoyles peuvent également réagir avec NO et NO<sub>2</sub>. Les produits ainsi formés sont comparables à ceux engendrés par l'isomérisation (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Seinfeld et Pandis, 2006).

### ***1.3.1.2 Photodégradation***

Les espèces émises ou formées dans l'atmosphère sont susceptibles d'interagir avec le rayonnement UV. L'absorption d'une partie du flux énergétique solaire peut conduire, pour certaines classes de molécules, à leur photodissociation. Celle-ci se traduit par le clivage d'une liaison chimique aboutissant à la formation d'espèces radicalaires similaires à celles formées par oxydation qui peuvent ainsi suivre les chemins réactionnels décrits précédemment selon les conditions environnementales (concentration de NO<sub>x</sub>,...). Les composés disposant d'une fonction oxygénée comme les aldéhydes, les cétones, les peroxydes et les nitrates sont sensibles à la photolyse (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000, Kroll et Seinfeld, 2008). Ce processus réactionnel peut être très important dans la formation d'aérosols

organiques secondaires. Il a par exemple été montré que certains produits d'oxydation, comme les composés possédant des groupements nitrés ou aldéhydiques, de première génération, avaient une forte propension à former des AOS par photolyse (Clifford et al., 2011 ; Healy et al., 2012).

### ***1.3.2 Processus physiques***

Comme présenté précédemment, les composés volatils ou semi-volatils vont subir par oxydation des changements fonctionnels, engendrant des modifications des propriétés physico-chimiques du mélange. Les processus physiques tels que la nucléation et la condensation vont, de ce fait, jouer un rôle clé dans la formation des aérosols. En effet, de par les faibles pressions de vapeur saturante des produits d'oxydation formés, les mécanismes de formation d'aérosol peuvent opérer.

#### ***1.3.2.1 Nucléation***

La nucléation joue un rôle prépondérant dans la formation des aérosols en étant la première étape dans les processus conduisant au changement de phase des composés volatils ou semi-volatils. Il existe deux types de nucléation (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Seinfeld et Pandis, 2006 ; Venzac, 2008) :

- La nucléation homogène, résultant de la condensation d'espèces gazeuses de faible volatilité, entraîne la formation de nouvelles particules. Lorsqu'une substance est sursaturée et loin de toute surface, elle évolue vers la phase condensée. Ceci entraîne la formation de clusters qui évoluent à leur tour pour atteindre un rayon critique ( $r^*$ ), permettant la formation d'une particule stable. Si celui-ci n'est pas atteint, la pseudo-particule s'évapore spontanément. Le rayon critique est défini par l'équation (1) ci-dessous :

$$r^* = \frac{2\sigma v}{k T \ln s} \quad (1)$$

Où :  $\sigma$  est la tension de surface de la particule formée ( $\text{J m}^{-2}$ ) ;  $v$  est le volume moléculaire ( $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1}$ ) ;  $k$  est la constante de Boltzmann ( $\text{J K}^{-1}$ ) ;  $T$  est la température (K) et  $s$  est le rapport de saturation ( $s = p_{\text{vap}}/p_{\text{sat}}$ ).

- La nucléation hétérogène résulte de la formation de clusters issus de l'interaction d'espèces gazeuses avec une surface. Dans ce type de nucléation, un des paramètres essentiels pour la formation d'une particule est l'angle critique formé entre l'embryon (cluster) et le substrat. Lorsque celui-ci est trop important, la nucléation hétérogène est inhibée. Il est à noter, d'une part, que ce type de mécanisme est prépondérant dans les processus de stabilisation et de grossissement des clusters issus de la nucléation homogène (Kulmala, 2003) et, d'autre part, que ce processus ne conduit pas à la formation de nouvelles particules mais contribue à l'évolution de celles existantes.

Lorsque la concentration en particules est importante, les processus de formation de clusters issus de la nucléation hétérogène prédominent. De plus, les événements de nucléation conduisent à la production de quantités très importantes de particules dont les diamètres sont inférieurs à la dizaine de nanomètres.

### ***1.3.2.2 Condensation***

Comme les processus de nucléation hétérogène, la condensation a un impact très important dans la stabilité et l'évolution des embryons particuliers issus de la nucléation homogène. En effet, plus la condensation sera importante, plus la néo-particule aura une grande probabilité de durer. Les mécanismes opérants sont assimilables à ceux mis en jeu lors de la nucléation hétérogène. Ils permettent d'augmenter significativement la masse des particules sans avoir d'impact sur leur nombre (Seinfeld et Pandis, 2006).

### ***1.3.2.3 Coagulation***

Contrairement aux deux derniers mécanismes, la coagulation est l'un des principaux processus physiques régissant le comportement d'une population de particules. Celui-ci se traduit par une agglomération d'aérosols entre eux, entraînant une augmentation de la taille mais surtout une diminution en nombre. Les processus liés à la coagulation sont initiés par des forces d'origine thermique (mouvement brownien), dynamique (turbulence) ou issues de l'action d'un champ électrique/magnétique. La coagulation est la résultante de chocs entre particules issus des mouvements initiés par diffusion dans des gradients thermiques, électriques,... Les différents modèles théoriques, décrits par exemple dans l'ouvrage de



Seinfeld et Pandis (2006), reposent sur une distribution granulométrique monodispersée. Il apparaît cependant que le coefficient de coagulation dépend à la fois du nombre mais également du diamètre des particules. Il en résulte que la coagulation semble être plus efficace entre les petites et les grandes particules qu'entre des particules de tailles similaires.

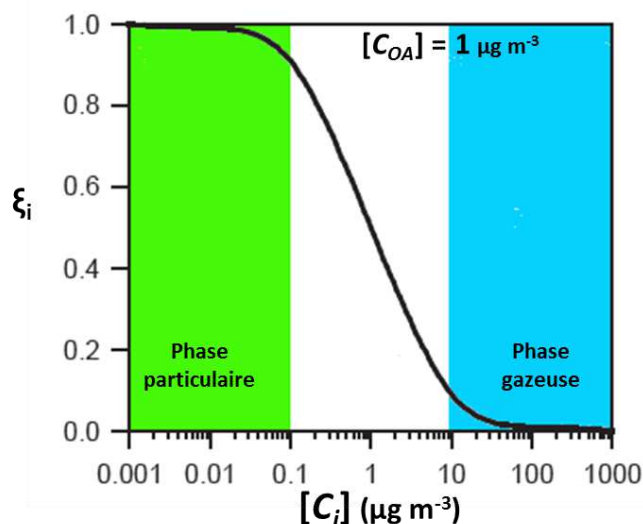
### ***1.3.3 Répartition gaz/particule***

La répartition gaz/particule est une notion fondamentale pour définir la distribution de composés organiques semi-volatils entre les phases gazeuse et particulaire. Celle-ci a été décrite dans les années 90 par Pankow (Pankow, 1994) par une constante d'équilibre  $K_p$  définie selon  $K_p = P/GM$  ;  $P$  étant la masse du composé organique en phase particulaire,  $G$  la masse en phase gazeuse et  $M$  la masse totale.

La pression de vapeur saturante d'une espèce, définie par la loi de Raoult, régit sa répartition entre phases gazeuse et condensée. En utilisant la formule de Pankow, il est possible de déterminer un coefficient de distribution  $\xi_i$  défini dans l'équation (2) et en ayant comme conditions que les coefficients d'activité des composés soient constants dans les conditions expérimentales et que les espèces considérées aient des masses moléculaires similaires (Donahue et al., 2009 ; Hallquist et al., 2009) :

$$\xi_i = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i}{C_{OA}}\right)} \quad (2)$$

La répartition  $\xi_i$  d'un composé semi volatil  $i$  en phase particulaire est proportionnelle à la concentration massique d'aérosols ( $C_{OA}$ , exprimée en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) et est inversement proportionnelle à la concentration saturante  $C_i$  se traduisant dans la Figure I-7.



**Figure I-7 :** Répartition  $\xi_i$  d'espèces semi-volatiles entre les phases gazeuse et particulaire en fonction de leurs concentrations de saturation  $C_i$ .

Certaines observations ont par ailleurs été effectuées et sont en accord avec l'équation (2) et la courbe ci-dessus (Donahue et al., 2009) :

- Lorsque la concentration totale ( $C_{OA}$ ) est égale à la concentration saturante ( $C_i$ ), la répartition de l'espèce est égale (50 % dans chacune des deux phases).
- Quand  $C_i$  est comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $\xi_i$  suit une décroissance.
- En dehors de cet intervalle, la majorité du composé réside en une seule phase :  $C_i < 0,1 \times C_{OA}$  phase particulaire ;  $C_i > 10 \times C_{OA}$  phase gazeuse.
- La variation de la concentration totale d'espèces organiques ( $C_{OA}$ ) entraîne une variation dans la répartition gaz/particule. En effet, à proximité d'une source, les espèces vont être majoritairement en phase particulaire, alors que ces mêmes espèces seront principalement en phase gazeuse dans des atmosphères plus diluées.

La complexité de la matière organique et de la répartition entre les phases gazeuse et particulaire entraîne une représentation simplifiée dans les modèles de « chimie-transport ». Par exemple, la non prise en compte des processus physico-chimiques lors de l'évolution (vieillesse) de l'aérosol entraîne des modifications dans la répartition gaz/particule pour des aérosols d'origine secondaire issus d'espèces semi-volatiles (Donahue et al., 2006 ; 2009). Ainsi, Donahue et al. (2006) et Stanier et al. (2008) ont proposé une nouvelle méthodologie afin de mieux appréhender les processus de répartition gaz/particule lors de l'ensemble des étapes de la vie de l'aérosol : l'approche VBS (*Volatility Basis Set*). Celle-ci consiste à fractionner l'intervalle de volatilité ( $C_i$ ) en plusieurs groupes de volatilité fixe séparés par un

ordre de grandeur. Généralement, la gamme s'étend de  $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$  à  $10^6 \mu\text{g m}^{-3}$  à 298 K. Ainsi, la répartition gaz/particule n'est plus abordée composée par composé mais en fonction de la volatilité de l'ensemble des composés. Les principaux regroupements de composés fréquemment rencontrés sont au nombre de trois (Donahue et al., 2009) :

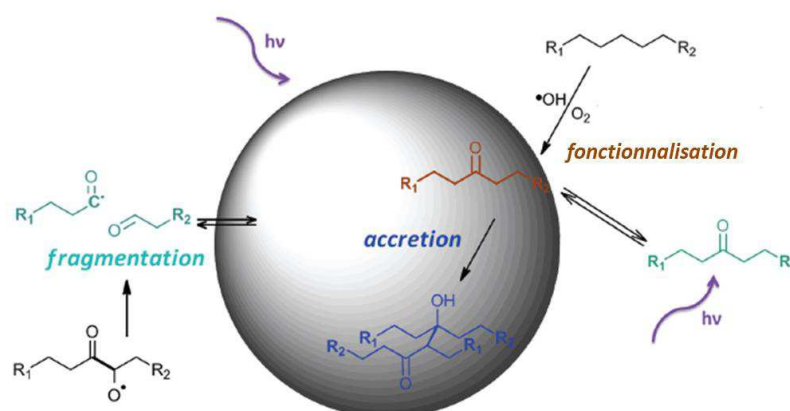
- Les composés organiques peu volatils, LVOC (*Low Volatility Organic Compounds*) :  $C_i$  est compris entre  $0,01$  et  $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Ces substances se répartissent majoritairement dans la phase condensée.
- Les composés organiques semi-volatils, SVOC (*Semi-Volatile Organic Compounds*) :  $C_i$  est compris entre  $1$  et  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  ; la majorité de ces espèces sont présentes à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire.
- Les composés organiques de volatilité intermédiaire, IVOC (*Intermediate Volatility Organic Compounds*) :  $C_i$  est compris entre  $10^3$  et  $10^6 \mu\text{g m}^{-3}$ . Les composés sont majoritairement en phase gazeuse.

A ces trois grandes classes, deux autres groupes peuvent être cités bien que n'étant pas dans les paramètres définis par la VBS. Il s'agit des composés organiques volatils, possédant un  $C_i > 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$  et les composés non volatils,  $C_i < 0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ . Ces espèces, bien qu'indirectement impliquées dans la répartition gaz/particule du fait de leur volatilité extrême, sont d'une grande importance lors de processus physico-chimiques comme l'oxydation de COV et d'aérosols. Par réactivité oxydante ou par photolyse, ils peuvent produire des composés ayant une volatilité justifiant leur incorporation dans l'approche VBS.

### ***1.3.4 Fragmentation/Fonctionnalisation/Oligomérisation***

Comme présenté dans les paragraphes précédents, un des paramètres principaux régissant l'évolution des AOS est la volatilité des composés formés par photooxydation. L'oxygénation des précurseurs a été proposée comme étant un paramètre influant sur la volatilité des espèces chimiques. Il a notamment été démontré que, lors des divers processus oxydatifs, le rapport O/C est un bon indicateur du degré d'oxydation des composés (Jimenez et al., 2009 ; Donahue et al., 2011). La formation des aérosols résulte d'une succession de réactions chimiques conduisant à la formation de molécules stables liées entre elles en phase

condensée. Ces différents mécanismes, présentés dans la Figure I-8, sont la fonctionnalisation, la fragmentation et l'oligomérisation ou accrétion.



**Figure I-8 :** Principaux mécanismes d'oxydation en phases gazeuse et particulaire lors de la formation et de l'évolution de l'aérosol organique secondaire (Chacon-Madrid et Donahue, 2011).

Comme présenté dans le paragraphe I.3.1.1 dans le cadre des premières étapes d'oxydation des précurseurs, la fonctionnalisation conduit à la formation de produits de plus faible volatilité, par addition d'oxygène principalement. Le Tableau I-1 présente les changements de pression de vapeur saturante induits par la formation de fonctions carbonylées sur un composé.

**Tableau I-1:** Variation de la pression de vapeur saturante d'une espèce organique par addition d'un groupe fonctionnel (Pankow et Asher, 2008).

Groupe fonctionnel	Structure	Variation de la pression de vapeur saturante (298 K) <sup>a</sup>
Groupement carboné	-CH <sub>2</sub> ,...	0,35
Cétone	-C(O)-	0,1
Aldéhyde	-C(O)H	0,085
Nitrate	-ONO <sub>2</sub>	6,8 × 10 <sup>-3</sup>
Hydroxyle	-OH	5,7 × 10 <sup>-3</sup>
Peroxyacide	-C(O)OOH	3,2 × 10 <sup>-3</sup>
Acyle peroxy-nitrate	-C(O)OONO <sub>2</sub>	2,7 × 10 <sup>-3</sup>
Hydroperoxy	-OOH	2,5 × 10 <sup>-3</sup>
Acide carboxylique	-C(O)OH	3,1 × 10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup> Facteur multiplicatif

Les modifications structurales engendrées lors des processus physico-chimiques ont donc un fort impact sur la pression de vapeur saturante des précurseurs, augmentant ainsi leur propension à se répartir dans la phase condensée.

La fragmentation est liée à la scission d'une liaison carbone-carbone, entraînant la formation de deux composés organiques. Dans la majorité des cas, ce processus conduit à des espèces de plus grande volatilité qui ne participent pas à la formation d'AOS. Cependant, dans certaines situations, les produits formés ont une plus faible volatilité. Un bon exemple est la réaction d'ozonolyse d'un monoterpène en phase gazeuse. Par rupture de la double liaison, le composé se fragmente ; ceci est suivi de l'addition d'oxygène sur les radicaux formés, conduisant à des espèces de plus faible pression de vapeur saturante que le précurseur (Chacon-Madrid et Donahue, 2011).

Finalement, les processus d'accrétion ou d'oligomérisation sont des processus non-oxydatifs qui résultent de réactions d'association entre différentes espèces pouvant expliquer la présence de composés de très haut poids moléculaire au sein de l'aérosol organique. On distingue plusieurs réactions présentées dans la Figure I-9 (Hallquist et al., 2009).

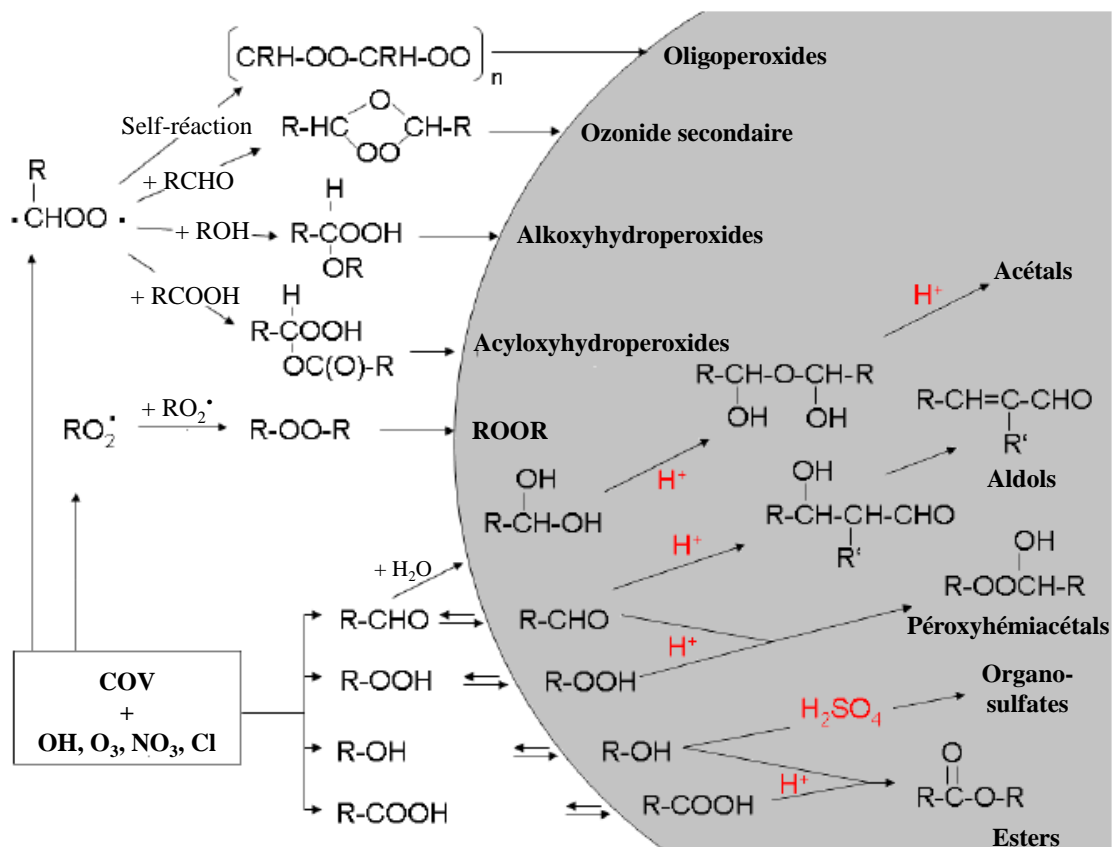


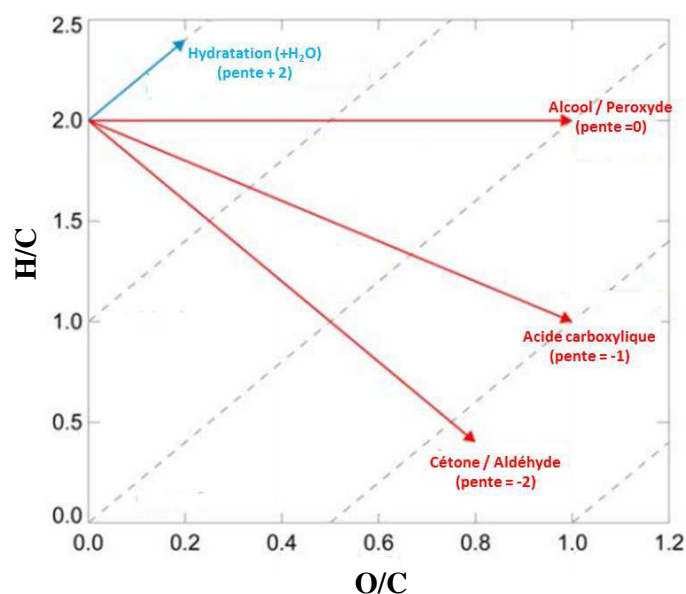
Figure I-9 : Principales réactions d'oligomérisation en phase condensée (Hallquist et al., 2009).

Il existe cependant de grandes incertitudes quant à la viabilité de ces réactions et à leur importance dans l'atmosphère (cinétique trop lente, humidité, acidité des particules,...). En effet, seul l'identification d'organosulfates ou d'acides carboxyliques (Kristensen et al., 2013) ont à l'heure actuelle été identifiés au sein de l'aérosol organique prélevé dans l'environnement.

Ces trois processus sont en compétition dans la formation des AOS. Cependant, les réactions d'accrétion se déroulent majoritairement en phase condensée et sont, de ce fait, plus impliquées dans le vieillissement de l'aérosol. Les mécanismes de fonctionnalisation et de fragmentation sont compétitifs lors de la formation et du vieillissement de l'AOS. De récentes études ont permis de mieux mettre en exergue la compétition existant entre ces deux processus (Lim et Ziemann, 2005 ; Atkinson, 2007 ; Kroll et al., 2009 ; Lim et Ziemann, 2009a, b ; Chacon-Madrid et al., 2010 ; Chacon-Madrid et Donahue, 2011 ; Henry et Donahue, 2012 ; Lambe et al., 2012 ; Tkacik et al., 2012 ; Yee et al., 2012). Comme détaillé dans le paragraphe *I.3.1.1* portant sur la réactivité des radicaux alcoyles RO, les deux voies considérées en phase gazeuse sont fortement dépendantes de la structure et de la composition chimique du radical. Il a par exemple été montré que des espèces oxydées ayant une pression de vapeur saturante similaire à celle des alcanes servant de références sont notablement plus sensibles à la fragmentation (Kroll et al., 2009 ; Chacon-Madrid et al., 2010 ; Chacon-Madrid et Donahue, 2011). Ceci est dû à une plus grande sensibilité aux rayonnements UV des fonctions carbonylées d'une part (Bateman et al., 2011) et à une plus grande réactivité vis-à-vis du radical OH du carbone en position  $\alpha$  du groupement carbonyle d'autre part. De plus, la structure chimique de l'espèce considérée impacte fortement les rendements de formation des AOS. Les alcanes ramifiés ont une plus grande tendance à se fragmenter que les alcanes linéaires ou cycliques alors que les alcanes de plus petite taille auront un potentiel de fonctionnalisation plus important (Lim et Ziemann, 2009b ; Tkacik et al., 2012).

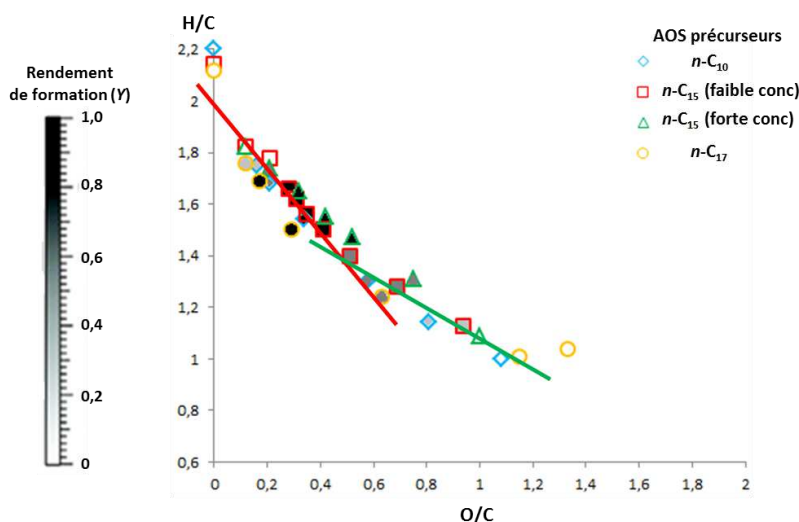
Le diagramme de Van Krevelen développé dans les années 50 (Van Krevelen, 1950) a récemment permis, à l'aide de la spectrométrie de masse, de discriminer les processus de fonctionnalisation et de fragmentation (Heald et al., 2010 ; Lambe et al., 2012). La Figure I-10 présente ce diagramme qui repose sur la détermination des rapports O/C et H/C. Lors des différents processus physico-chimiques décrits dans ce paragraphe, ces deux rapports vont être impactés. Par exemple, le remplacement d'un carbone aliphatique ( $-\text{CH}_2$ ) par un

groupe carbonylé ( $-C(O)-$ ) entraîne la perte de deux atomes d'hydrogène et le gain d'un atome d'oxygène se traduisant par une pente négative sur le diagramme (-2).



**Figure I-10** : Diagramme de Van Krevelen illustrant l'impact de la fonctionnalisation sur les rapports O/C et H/C (Heald et al., 2010).

L'utilisation de ce diagramme lors d'expériences menées en laboratoire permet de mettre en évidence la transition de processus de fonctionnalisation à des processus de fragmentation. En effet, comme présenté dans la Figure I-11 lors de la photooxydation d'alcane, un changement de pente est observé, traduisant ainsi une variation dans les rapports O/C et H/C (Ng et al., 2011 ; Lambe et al., 2012). Le changement de pente démontré ci-dessous met en relief une diminution importante du nombre de carbones vis-à-vis du nombre d'atomes d'oxygène : le processus de fonctionnalisation devient donc majoritaire.



**Figure I-11** : Diagramme de van Krevelen appliqué lors de réaction de photooxydation d'alcane (Lambe et al., 2012).

Cette tendance est corrélée avec les rendements de formation d'AOS qui sont cohérents avec la transition entre les deux processus. En effet, les premières étapes de fonctionnalisation conduisent à de forts rendements d'aérosols et une accumulation d'espèces polyfonctionnalisées. La fragmentation conduit ensuite à une augmentation de la volatilité autorisant un retour vers la phase gazeuse. Lors d'études portant sur le vieillissement de l'AOS, il apparaît que la fonctionnalisation semble dominer lorsque le rapport O/C est inférieur à 0,4 – 0,5 alors que la fragmentation devient prédominante lorsque ce même rapport est supérieur à 0,5 (Kroll et al., 2009). De plus, les processus de photolyse peuvent découpler les processus de fragmentation. La compétition entre ces deux mécanismes joue donc un rôle crucial dans le vieillissement de l'aérosol que ce soit au niveau de sa composition chimique ou vis-à-vis de ces caractéristiques physiques (masse, taille,...) (Kroll et al., 2009 ; Henry et al., 2012).

### ***1.3.5 Rendement de formation***

La formation des aérosols organiques secondaires est souvent paramétrée par le rendement de formation  $Y$  (équation 3), correspondant à la masse de particules formées ( $M_0$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) au cours du processus oxydatif divisée par la quantité de composé volatil consommé ( $\Delta\text{COV}$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta\text{COV}} \quad (3)$$



Le rendement  $Y$  est fortement dépendant de la nature chimique du précurseur et de l'oxydant considérés. En effet, en fonction des processus mis en jeu, les groupements fonctionnels apportés par la réaction seront drastiquement différents (Kanakidou et al., 2005 ; Kroll et Seinfeld, 2008). Utilisé comme indicateur dans de nombreuses études portant sur la formation des AOS, le rendement  $Y$  reste une donnée empirique totalement dépendante des conditions expérimentales. De nombreux facteurs (température, humidité, rayonnement,...) pouvant impacter la formation des aérosols, la comparaison des rendements de formation dans différentes études restent de ce fait très délicate et ne doit être entreprise qu'à titre indicatif.

### ***1.3.6 Impacts des paramètres physico-chimiques environnementaux sur la formation des AOS***

De nombreux paramètres peuvent influencer les rendements de formation des AOS ainsi que les mécanismes réactionnels associés. Le premier d'entre eux est la température qui joue un rôle crucial dans la répartition gaz/particule des différents produits formés mais également sur les schémas réactionnels (Jonsson et al., 2008 ; von Hessberg et al., 2009). Dans les paragraphes suivants, seuls les paramètres influençant les processus chimiques seront abordés. La concentration en précurseurs d'AOS peut également impacter les rendements de formation d'AOS mais également la composition chimique de la phase particulaire. Alfarrà et al. (2012) ont notamment démontré que lors d'expériences effectuées à faible concentration de précurseurs, la concentration en espèces fortement oxygénées, telles que les acides carboxyliques, était plus abondante que lors des expériences menées à forte concentration de précurseurs d'AOS.

#### ***1.3.6.1 Influence des concentrations en oxydes d'azote ( $NO_x$ )***

De par leur implication dans les mécanismes d'oxydation en phase gazeuse, la teneur en oxydes d'azote ( $NO + NO_2$ ) est un des paramètres le plus étudié dans la formation des AOS. De ce fait, de nombreuses équipes ont étudié l'impact de la concentration en  $NO_x$  sur la formation des AOS et en particulier leur influence sur les rendements de formation (Kroll et Seinfeld, 2008). Globalement, lors de processus d'oxydation des principaux COV étudiés (n'excédant pas dix atomes de carbone), la présence de  $NO_x$  diminue sensiblement les rendements de formation des AOS (Song et al., 2005 ; Camredon et al., 2007 ; Lane et al.,

2008 ; Kroll et Seinfeld, 2008 ; Chan et al., 2010). Il subsiste cependant des exceptions comme par exemple lors de la photooxydation du benzène ou de l'ozonolyse du limonène (Zhang et al., 2006 ; Borrás et Tortajada-Genaro, 2012). Les mêmes études menées sur des composés de plus grande structure carbonée, comme les alcanes longs ou les sesquiterpènes, montrent une dépendance positive à la concentration en  $\text{NO}_x$  pour les rendements de formation des AOS (Lim et Ziemann, 2005 ; Ng et al., 2007b). Ces deux grandes tendances peuvent être expliquées par l'implication des oxydes d'azote dans les processus d'oxydation des COV. Comme énoncé en détails préalablement (paragraphe *I.3.1.1*), ceux-ci influencent les premières étapes des processus oxydatifs en contrôlant les rapports de branchements des réactions  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  et  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2/\text{RO}_2$ . Pour les composés de faible poids moléculaire et pour les espèces fortement ramifiées, les réactions  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  ont tendance à former des radicaux alcoyles dont la fragmentation semble être la voie majoritaire de réaction. Ils peuvent également réagir avec  $\text{O}_2$  ou subir des processus d'isomérisation (Ng et al., 2007b ; Ziemann et Atkinson, 2012). De ce fait, la production d'espèces de plus faible volatilité est plus importante lorsque les niveaux de  $\text{NO}_x$  sont faibles, entraînant ainsi la formation d'hydroperoxide et d'acide par les réactions  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  (Ng et al., 2007b ; Ziemann et Atkinson, 2012). A contrario, les radicaux peroxy, formés lors de processus oxydatifs de composés à plus grand squelette carboné, forment en présence de  $\text{NO}_x$  des nitrates avec des rendements plus importants que pour des espèces plus petites ainsi que des radicaux alcoyles dont la voie d'isomérisation est privilégiée. La prédominance de ces espèces lors des réactions en présence d'oxydes d'azote expliquent les forts rendements de formation d'AOS observés dans les différentes études (Lim et Ziemann, 2005 ; Presto et al., 2010).

### ***1.3.6.2 Influence de l'humidité relative***

L'eau est ubiquiste dans l'atmosphère et peut donc impacter les mécanismes de formation des AOS mais aussi la composition chimique et les propriétés physiques des aérosols. L'humidité relative contrôle notamment la quantité d'eau contenue dans les aérosols (LWC, liquid water content). Les processus chimiques et physiques peuvent alors incorporer l'eau comme un réactif (Volkamer et al., 2009 ; Nguyen et al., 2011). Deux approches ont ainsi été menées pour tenter d'explicitier l'impact de l'humidité relative lors de la formation d'AOS.

D'une part, l'incorporation d'eau implique l'introduction de coefficients d'activité ajustés, liés à la présence de quantité d'eau non négligeable et, in fine, à la modification des modèles de répartition gaz/particule comme ceux basés sur la théorie de Pankow (Seinfeld et al., 2001 ;

Hallquist et al., 2009 ; Prisle et al., 2010). L'impact de l'humidité relative d'après les différentes études utilisant les modèles est avéré mais encore actuellement discuté (Barley et al., 2009 ; Prisle et al., 2010).

D'autre part, plusieurs équipes ont mené des études expérimentales sur l'influence de l'humidité relative sur les rendements de formation des AOS et leur composition chimique (Jonsson et al., 2008 ; Healy et al., 2009 ; Kamens et al., 2011 ; Nguyen et al., 2011 ; Zhang et al., 2011 ; Zhou et al., 2011 ; Zhang et al., 2012a). De par les conditions expérimentales disparates entre les études (présence de particules d'ensemencement, présence de NO<sub>x</sub>) ainsi que les divers composés utilisés (aromatiques et biogéniques), l'effet de l'humidité relative demeure à l'heure actuelle contrasté. Certaines tendances peuvent néanmoins être avancées. Premièrement, la présence d'eau dans les chambres de simulation peut entraîner la formation d'acide nitreux par réaction aux parois lors des réactions de photooxydation. Ainsi, les quantités de radicaux hydroxyles disponibles sont supérieures, augmentant les rendements de formation des AOS (Healy et al., 2009). Deuxièmement, l'eau disponible au sein même de l'aérosol permet la mise en place de nouveaux processus réactionnels. L'eau peut ainsi se comporter comme un réactif en initiant des processus d'hydrolyse de composés fonctionnalisés présents en phase condensée. Ceci induit une diminution des processus d'oligomérisation en catalysant la formation de composés comme les hémiacétals (Nguyen et al., 2011 ; Zhang et al., 2011). De ce fait, les masses des aérosols formés mais également les cinétiques de formation des AOS sont favorisées. La présence d'eau sur la surface des aérosols est cependant fortement affectée par de nombreux paramètres physico-chimiques comme par exemple la température ou la nature chimique des particules d'ensemencement. Tout ceci implique des paramètres très variés conduisant à des incertitudes importantes quant à l'impact global de l'humidité relative sur la formation des AOS.

### ***1.3.6.3 Effet catalytique de l'acidité des particules***

Un nombre important d'études en laboratoire ont démontré que les composés organiques, comme les espèces carbonylées, peuvent interagir à la surface des particules via des processus hétérogènes catalysés par des acides (Hallquist et al., 2009). Les différentes équipes travaillant sur ce sujet ont mis en évidence que la présence d'espèces acides (e.g. acide sulfurique) a des impacts importants dans les mécanismes de formation des aérosols organiques secondaires mais entraîne également une augmentation globale de leurs rendements de formation (Surratt et al., 2007 ; Hallquist et al., 2009 ; Zhang et al., 2012b). Un

accroissement significatif de la masse des aérosols formés au cours de processus de photooxydation de terpènes a été observé lors de l'utilisation de particules d'ensemencement acidifiées. L'aspect catalytique de ces dernières et l'activité des protons ont été avancés pour expliquer la formation de produits de haut poids moléculaire (Figure I-9). L'augmentation de l'acidité à la surface des aérosols permet notamment une polymérisation rapide des précurseurs organiques expliquant les taux élevés de formation d'AOS (Chan et al., 2011 ; Zhang et al., 2012b). De plus, Surratt et al. (2007) ont démontré que l'augmentation de l'acidité et des rendements de formation des AOS était corrélée à la formation d'organosulfates résultant de l'hydrolyse acide (liée à la présence de  $H_2SO_4$ ) de produits d'oxydation de COV comme les époxydes. Ces processus, sensibles aux concentrations en  $NO_x$  et en  $H_2O$ , le sont également vis-à-vis des structures moléculaires des composés formés (Hallquist et al., 2009).

Bien que des preuves tangibles aient été amenées par les expériences en laboratoire, il n'existe pas à l'heure actuelle, lors des différentes campagnes de mesure, de corrélation avérée et directe entre l'acidité des aérosols et la formation des AOS (Rengarajan et al., 2011 ; Zhou et al., 2012).

#### ***1.3.6.4 Influence de particules préexistantes***

Les processus physiques de formation des AOS peuvent être modifiés par la présence de particules préexistantes. En effet, en absence de matière particulaire, l'aérosol se forme par nucléation homogène (voir paragraphe 1.3.2.1). L'atmosphère contient cependant des quantités non négligeables de particules ou de noyaux de condensation en suspension. De nombreuses équipes ont étudié l'impact de particules sur les mécanismes et les rendements de formation des AOS. Les premières observations effectuées en chambre de simulation atmosphérique n'ont pas démontré d'impact significatif des particules d'ensemencement ( $(NH_4)_2SO_4$ ) sur la formation d'AOS (Cocker et al., 2001). Ce n'est que plus récemment que des travaux ont mis en évidence l'effet des noyaux de condensation : Kroll et al. (2007) et Lu et al. (2009) ont observé une augmentation des rendements de formation lors de l'utilisation de particules d'ensemencement couplée à une forte humidité. Ce processus, comme énoncé précédemment dans le paragraphe portant sur l'impact de l'humidité (1.3.6.2), est lié à la dissolution d'espèces chimiques dans la phase liquide de l'aérosol, augmentant ainsi la masse de la particule (Zhou et al., 2011). La présence de glyoxal au sein de l'aérosol, que ce soit lors d'expériences en laboratoire ou sur le terrain, a ainsi pu être mise en évidence (Ervens et

Volkamer 2010 ; Connely et al., 2012). Ces observations ne sont valables que lors d'un couplage entre une grande concentration de particules et un taux d'humidité important (Kamens et al., 2011 ; Zhou et al., 2011). En effet, des études récentes (Song et al., 2011 ; Metcalf et al., 2013) démontrent que la présence seule de particules carbonées (black carbon) ou de particules modèles hydrophiles n'ont pas d'effet significatif sur les rendements de formation et la composition des AOS. D'autres études sont indispensables afin de mieux appréhender les processus hétérogènes opérant à la surface des aérosols afin d'améliorer les connaissances sur l'impact de la présence de noyaux de condensation sur la physico-chimie des AOS.

#### ***1.3.6.5 Influence de la lumière***

De récentes études ont démontré que les processus de photolyse de précurseurs fonctionnalisés conduisent à la formation d'AOS (Clifford et al., 2011 ; Healy et al., 2012). Cependant, ces observations sont à comparer avec une diminution des rendements de formation observée dans d'autres études (Presto et al., 2005 ; Cao et Jang, 2007 ; Warren et al., 2008). D'après ces travaux, il apparaît que le rayonnement UV/Visible impacte la formation de l'aérosol de plusieurs manières. D'une part, la concentration des produits d'oxydation et des radicaux en phase gazeuse, formés au cours des divers processus, est modifiée par photolyse. Il a en effet été démontré que les composés tels que les acides organiques, les aldéhydes et les alcools fortement impliqués dans la formation des AOS sont très sensibles aux rayonnements UV/Visible (Calvert et Pitts, 1966). La dégradation par photolyse de ces produits impacte donc les processus chimiques en phase gazeuse, réduisant ainsi les rendements de formation des AOS (Presto et al., 2005 ; Cao et Jang, 2007). D'autre part, il apparaît que la photolyse peut également inhiber l'aspect catalytique des particules acides en diminuant les espèces carbonylées impliquées dans les réactions hétérogènes (Cao et Jang, 2007). Peu d'études sont à l'heure actuelle rapportées dans la littérature. Celles-ci démontrent cependant que le rayonnement UV est susceptible d'entraîner des modifications profondes dans les schémas réactionnels. Ces modifications vont fortement dépendre des précurseurs incriminés : par exemple, les aldéhydes, de par leurs propriétés physico-chimiques, seront plus impactés que les cétones (Cao et Jang, 2007).

### ***1.3.7 Précurseurs d'aérosols***

L'atmosphère contient des composés organiques oxygénés issus de la dégradation chimique de précurseurs volatils proposant des milliers de structures chimiques différentes. De par leurs propriétés physico-chimiques et compte-tenu de la variété des conditions environnementales rencontrées (présence de NO<sub>x</sub>, humidité relative,...), les COV biogéniques sont majoritairement à l'origine de la formation des aérosols organiques secondaires.

#### ***1.3.7.1 Précurseurs biogéniques***

Les composés organiques volatils biogéniques (COVB) sont émis par l'ensemble du couvert végétal. Jusqu'à 20 % du carbone fixé par photosynthèse sont ainsi réinjectés dans l'atmosphère. Les estimations globales d'émissions de COVB sont de l'ordre de 800 TgC an<sup>-1</sup> (Hallquist et al., 2009). Trois classes de terpénoïdes représentent la grande majorité de ces émissions : l'isoprène pour près de la moitié, les monoterpènes de 10 à 15 % et les sesquiterpènes quelques pourcents (Fowler et al., 2009).

- *L'isoprène*

Bien qu'étant le COV le plus émis dans l'atmosphère, l'isoprène ou hémiterpène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) est resté longtemps, de par son faible poids moléculaire, un composé ne possédant qu'un faible intérêt dans la formation des AOS. La mise en évidence de son implication dans les bilans de formation des aérosols a eu lieu il y a une dizaine d'années, lorsque des produits d'oxydation comme le 2-méthyltétrol et l'acide 2-méthylglycérique ont été identifiés au sein d'aérosols collectés en forêt amazonienne (Claeys et al., 2004a). Cette découverte fut une véritable surprise car aucune étude n'avait réussi à observer la formation d'AOS lors de la photooxydation de l'isoprène en chambre de simulation (Hallquist et al., 2009). Depuis cette découverte, de nombreuses études ont démontré la formation d'AOS à partir de ce composé lors de sa photooxydation ou via des processus multiphasiques (Kroll et al., 2005, 2006 ; Kleindienst et al., 2009 ; Ervens et al., 2011). Celles-ci ont notamment déterminé les rendements de formation des aérosols organiques secondaires, les différents schémas réactionnels et proposé différents traceurs afin de suivre et quantifier la part d'aérosol formé par l'isoprène. Bien que les rendements déterminés soient très faibles, de l'ordre de quelques

pourcents, l'isoprène est aujourd'hui considéré comme un des précurseurs majeur à l'échelle globale, du fait de sa concentration prédominante.

- *Les monoterpènes*

De par leur réactivité importante vis-à-vis de l'ensemble des oxydants atmosphériques (Atkinson et Arey, 2003) et leur concentration élevée dans l'atmosphère (Fowler et al., 2009), les monoterpènes ( $C_{10}H_{16}$ ) sont considérés depuis de nombreuses années comme des précurseurs majeurs d'AOS (Hallquist et al., 2009). L' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène, le d-limonène, le sabinène et le  $\Delta^3$ -carène sont les principaux monoterpènes étudiés dans les processus de photooxydation et d'ozonolyse. Les rendements de formation d'AOS varient de 10 à 50 %, ceux-ci dépendant notamment du précurseur considéré et des conditions expérimentales (Lee et al., 2006 ; Ng et al., 2007b).

- *Les sesquiterpènes*

Autre classe majeure de terpénoïdes émise de façon significative dans l'atmosphère, les sesquiterpènes ( $C_{15}H_{24}$ ) sont considérés comme une source importante d'aérosols. En effet, malgré leur concentration relativement faible par rapport à celles des monoterpènes et de l'isoprène, leur rendement de formation d'AOS est proche de 100 % (Lee et al., 2006 ; Ng et al., 2007b).

### ***1.3.7.2 Précurseurs anthropiques***

Les précurseurs anthropiques sont majoritairement issus de processus de combustion de matières fossiles ou de biomasse mais également d'émissions de composés volatils d'origine industrielle. A l'échelle globale, leur abondance ( $100 \text{ TgC an}^{-1}$ ) est relativement faible en comparaison de celle des biogéniques. Elle devient toutefois prépondérante dans des atmosphères urbaines où leur contribution dans la formation d'aérosols peut être importante et, à l'heure actuelle, encore sous-estimée (Volkamer et al., 2006).

A ce jour, les principales espèces identifiées et utilisées dans les modèles sont les monoaromatiques (principalement : benzène, toluène, xylène, éthylbenzène) ainsi que les alcanes/alcènes (Ng et al., 2007a ; Song et al., 2007a, b ; Borrás et al., 2012 ; Tkacik et al., 2012). Les rendements déterminés dans les différentes études se répartissent entre 5 et 60 %.

## **I.4 Mesure et modélisation des aérosols organiques secondaires**

Comme démontré dans les paragraphes précédents, l'aérosol organique est issu de processus physico-chimiques variés. De ce fait, sa constitution chimique est extrêmement complexe. Ceci est notamment dû au très large spectre des fonctions chimiques possibles. Aucune technique n'existe à ce jour pour accéder à une spéciation chimique exhaustive des différents constituants de l'aérosol. Plusieurs nouvelles techniques et méthodes d'analyses ont néanmoins été développées au cours de ces dernières années afin de quantifier et caractériser au mieux une partie de l'aérosol.

### ***I.4.1 Méthodes de caractérisation chimique de l'aérosol organique secondaire***

#### ***I.4.1.1 Spéciation chimique***

L'avènement de la spectrométrie de masse pour aérosols et notamment le développement par Aerodyne de l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer) a permis par des techniques de mesure en ligne d'accéder à une certaine composition chimique de l'aérosol avec une résolution temporelle de l'ordre du dixième de seconde (Zhang et al., 2007). L'utilisation de ces nouvelles données couplées à des méthodes statistiques comme l'analyse en composante principale a permis de discriminer et quantifier plusieurs fractions de l'aérosol organique (Zhang et al., 2005a, 2005b). En effet, deux indicateurs sont actuellement utilisés pour séparer les émissions d'aérosols organiques primaires (AOP) et secondaires (AOS). Les aérosols organiques hydrocarbonés (HOA, Hydrocarbon-like Organic Aerosols) correspondent aux AOP et les aérosols organiques oxygénés (OOA, Oxygenated Organic Aerosol) sont assimilés aux AOS. Ces nouvelles catégories ne sont plus définies par leur origine mais par leur degré d'oxygénation. Ainsi, les HOA ont un rapport O/C inférieur à 0,2 alors que pour les OOA, il est supérieur à 0,2. Cette dernière catégorie est elle-même séparée en deux catégories suivant la volatilité des composés formant l'aérosol : les semi-volatils sont dénommés SV-OOA correspondant à une matière organique « jeune » (quelques heures à 1 jour) et les composés faiblement volatils, les LV-OOA, correspondant à une matière organique âgée (plusieurs jours) (Jimenez et al., 2009). Le degré d'oxydation de l'aérosol devient alors le marqueur de l'origine des aérosols organiques. La caractérisation des différentes fractions est définie par



deux indicateurs. Le premier est la somme des ions ( $m/z$  43) correspondant aux  $C_2H_3O^+$  et/ou  $C_3H_7^+$ . Ceux-ci sont normalisés par la masse totale de composés organiques et utilisés comme étant la fraction  $f_{43}$ , correspondant à des fragments issus de composés non ou peu oxygénés originaires de la fraction SV-OOA. Le second est l'ion  $CO_2^+$  ( $m/z$  44), normalisé également par la masse totale de composés organiques, décrit la fraction  $f_{44}$ . Il est issu de fragments de composés hautement oxygénés (ex : acides organiques) et correspondant à la fraction LV-OOA (Jimenez et al., 2009 ; Ng et al., 2010 ; Chhabra et al., 2011). Comme présenté dans le paragraphe I.3.4, l'utilisation des ions  $f_{43}$  et  $f_{44}$  et du diagramme de Van Krevelen permet d'étudier le vieillissement de l'aérosol en suivant les modifications des degrés d'oxydation des composés formant la particule (Ng et al., 2010).

Bien que l'AMS apporte des informations précieuses quant aux transformations globales s'opérant au sein de l'aérosol, il ne permet pas d'élucider à l'échelle moléculaire les différents processus physico-chimiques menant à sa formation ou à son évolution.

#### ***I.4.1.2 Caractérisation chimique***

La caractérisation chimique repose essentiellement sur des techniques de mesure hors-ligne, car une étape préalable de séparation est indispensable pour avoir accès aux composés individuellement et à leur structure moléculaire. Elles permettent de déterminer et de quantifier, avec précision, les espèces chimiques présentes en phase condensée. Seules ces informations permettent l'élucidation des différents mécanismes réactionnels à l'origine de l'aérosol et de son évolution. La combinaison de techniques chromatographiques, en phase gazeuse ou liquide, permet de couvrir un large panel de molécules, des plus hydrophobes comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) aux plus polaires comme les acides carboxyliques. Enfin, les progrès réalisés dans le domaine de la spectrométrie de masse, avec par exemple l'avènement de techniques à haute résolution ou encore le développement de la spectrométrie de masse en tandem, permettent d'apporter des informations structurales sur des composés auparavant difficilement détectables tels que des dimères (Surratt et al., 2008 ; Hallquist et al., 2009 ; Pratt et Prather, 2012). Cependant, la discrimination de l'ensemble des composés formant la matière organique présente au sein de l'aérosol est encore à l'heure actuelle non réalisée.

### I.4.1.3 Concentration HOA/OOA

Les aérosols organiques oxygénés sont ubiquistes dans de nombreux environnements atmosphériques. Zhang et al. (2007) ont échantillonné 37 atmosphères dans l'hémisphère Nord. De cette compilation de campagnes de mesure terrain présentées en Figure I-12, il apparaît que la fraction OOA est majoritaire, quelle que soit la zone considérée.

La comparaison des concentrations des fractions HOA et OOA permet de discriminer les différents types d'aérosols collectés à divers endroits du Globe. Généralement, les sources de HOA sont liées à l'activité humaine et sont donc issues des zones urbaines. Les concentrations d'aérosols primaires diminuent ensuite fortement dans des zones plus reculées. Les quantités d'OOA sont relativement constantes mais restent corrélées à de fortes concentrations d'oxydants et de rayonnements UV/Visible (e.g. Pékin et Mexico), conditions sine qua non à la formation d'aérosols organiques secondaires (Zhang et al., 2007). De plus, par comparaison avec les différents lieux échantillonnés en été et en hiver, l'impact de la saisonnalité est bien visible. Les concentrations en HOA sont plus importantes en hiver notamment à cause de l'augmentation des émissions de chauffage. Les concentrations en OOA sont plus élevées l'été, liées à l'augmentation des processus de photooxydation. Les tendances observées dans cette étude (Zhang et al., 2007) sont corroborées par d'autres travaux parus depuis (Jimenez et al., 2009 ; Ng et al., 2010).

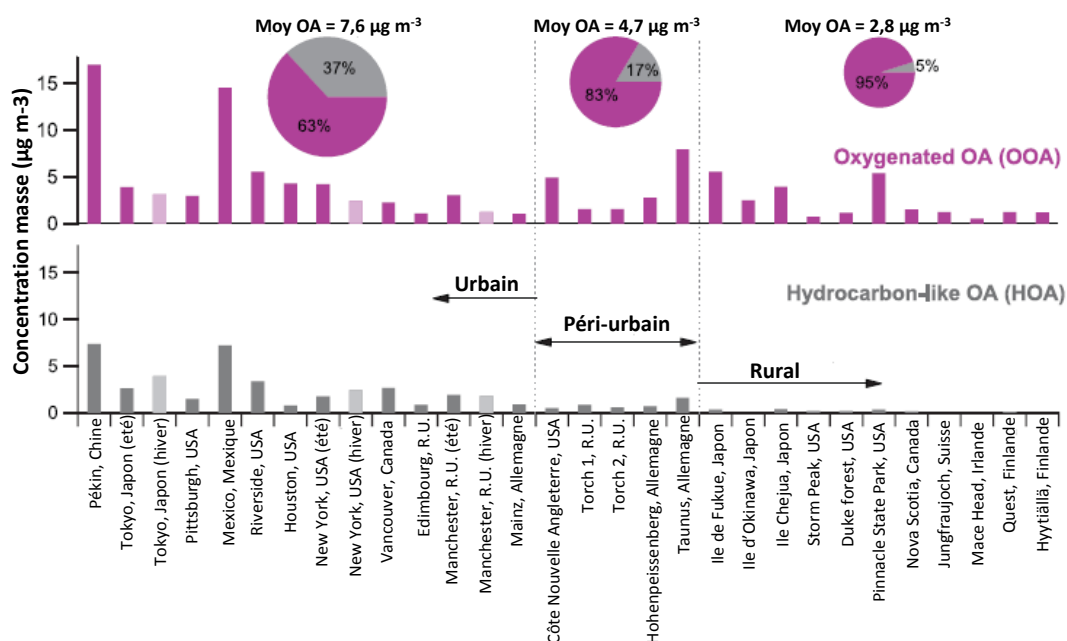


Figure I-12 : Concentrations ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) moyennes de HOA et d'OOA dans divers sites de l'hémisphère Nord (Zhang et al., 2007).

Les différentes concentrations mesurées dans les études relevées dans la littérature ont permis de mieux réévaluer les estimations d'aérosols organiques secondaires dans l'atmosphère. En se basant sur la comparaison des composés organiques avec les différentes espèces soufrées, avec par exemple l'utilisation du rapport OC/S, une meilleure estimation a pu être effectuée. En effet, les flux globaux du soufre sont relativement bien appréhendés : les estimations sont de l'ordre de 50 à 110 TgS an<sup>-1</sup> (Hallquist et al., 2009). Il en ressort que les estimations moyennes de production d'aérosol sont de 11 TgC an<sup>-1</sup> pour les HOA (équivalent à 7 % des aérosols organiques émis) et 139 TgC an<sup>-1</sup> pour les OOA (contribution de 93 %) (Hallquist et al., 2009). Des outils plus sophistiqués, désignés comme méthodes « sources-récepteurs » se basant sur le principe de la conservation de la matière, ont été développés. La PMF (Positive Matrix Factorization), l'approche CMB (Chemical Mass Balance) ou encore l'ACP (analyse en composante principale) sont les outils les plus couramment utilisés afin d'exploiter plus en profondeur les données acquises par l'AMS (Zhang et al., 2005a ; Lanz et al., 2007 ; Zhang et al., 2007). Le traitement de nombreuses données spectrales obtenues lors de campagnes de terrain par PMF a permis d'identifier et de quantifier des facteurs comme HOA et OOA (Lanz et al., 2007). L'utilisation d'outils mathématiques permet d'obtenir des évaluations de concentrations en aérosols organiques dans la couche limite. Cependant, cette méthode comporte des limitations induites par son approche globale de l'aérosol. Par exemple, aucun processus physico-chimique n'est pris en compte. Le développement de modèle de simulation a donc permis de compléter l'approche menée via les études de terrain.

#### ***1.4.2 Modèles de simulation***

Des modèles sont développés afin de reproduire et, à terme, de prévoir les concentrations particulières atmosphériques de l'échelle régionale à l'échelle globale. De nombreux modèles reposent sur des paramètres empiriques tels que le rendement de formation d'AOS et sont basés seulement sur les équilibres gaz-particule (Odum, VBS, VBS-2D) (Odum et al., 1996 ; Donahue et al., 2011 ; Donahue et al., 2012). D'autres modèles utilisent une approche déterministe s'appuyant sur des schémas chimiques explicites destinés à être implémentés dans des modèles de chimie-transport, après simplification. Il en ressort alors qu'ils souffrent de limitations, induites notamment souvent par la seule prise en compte des premières étapes d'oxydation, entraînant un manque d'informations sur les produits formés. Il est donc nécessaire de développer des schémas chimiques plus complets sur les composés organiques

conduisant à l'aérosol et son évolution au cours de son vieillissement. En effet, les mesures terrains mettent en évidence que les degrés d'oxygénation de l'aérosol (O/C) sont plus importants que ceux observés en laboratoire (chambre de simulation) ou modélisés.

#### ***1.4.2.1 Différents niveaux de modélisation***

- *Modèle chimique : Exemple du Master Chemical Mechanism*

Le Master Chemical Mechanism (MCM) est le modèle chimique le plus utilisé dans la littérature. Cet outil décrit l'oxydation complète dans la troposphère libre de 135 COV primaires (alcanes, alcènes, aromatiques, aldéhydes, cétones, terpènes, sesquiterpènes,...). Il a été développé à l'aide de données théoriques, expérimentales et de SAR (structure-activity relationship) sur la cinétique et les mécanismes élémentaires. A ce jour, il est riche de plus de 17000 réactions élémentaires ainsi que de 6700 espèces primaires, secondaires et radicalaires identifiées (version 3.2, [mcm.leeds.ac.uk/MCM/](http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/)). Ce modèle décrivant les différents processus physico-chimiques en phase gazeuse a été couplé à des modèles d'absorption en phase condensée construits d'après la loi de Raoult (Jenkin, 2004), permettant de modéliser la formation d'aérosols organiques secondaires. Bien qu'à l'origine, la modélisation obtenue soit assez éloignée de la réalité (jusqu'à un facteur 100), Camredon et al. (2010) ont récemment démontré un bon accord entre les masses d'AOS mesurées au cours de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène (réaction la plus documentée actuellement) et celles prédites par le MCM. Cependant, malgré l'ensemble des progrès effectués ces dernières années, cette approche néglige les voies réactionnelles ayant une faible contribution individuelle mais dont les produits formés peuvent avoir un impact cumulé significatif sur la formation des AOS.

- *Modèle chimie transport : Exemple de CHIMERE*

CHIMERE est un modèle de chimie-transport (CMT), développé à partir de données météorologiques et d'émissions renseignées ou précalculées. Il calcule le devenir de masses d'air polluées au cours de leur transport dans la troposphère avec une résolution temporelle de l'ordre de la dizaine de secondes (Bessagnet et al., 2004 ; Menut et al., 2011). Les composés étudiés au cours de ces calculs sont des espèces chimiques comme l'ozone ou les COV mais également les particules (sulfates, nitrates et particules carbonées). La résolution spatiale du modèle permet d'avoir à la fois une approche régionale (maillage de l'ordre de la dizaine de mètres) et une approche plus continentale (maillage de plusieurs kilomètres). Afin de mieux

suivre et caractériser l'évolution de la masse d'air, des mécanismes chimiques ont été inclus, bien qu'ils soient limités vis-à-vis de modèles comme le MCM. Une dizaine d'espèces chimiques est aujourd'hui documentée. Les résultats apparaissent sous la forme de champs de concentrations dans l'espace et le temps pour l'analyse d'évènements de pollution ainsi que pour la prévision suivant différents scénarii. Récemment, cette approche a été appliquée aux aérosols organiques secondaires (Bessagnet et al., 2008 et 2010). La prise en compte de l'isoprène dans le cadre de CHIMERE (Bessagnet et al., 2008) a ainsi permis de mieux simuler les concentrations en aérosols organiques (mesure vs modèle). Cependant, à l'heure actuelle, il existe des différences entre les quantités d'aérosols organiques mesurées et modélisées malgré l'implémentation dans les modèles de schémas réactionnels toujours plus précis (monoaromatiques, terpènes, isoprène) menant à la formation d'AOS (Bessagnet et al., 2010 ; Hodzic et al., 2011).

#### ***1.4.2.2 Prédiction vs mesures***

Bien que les modèles aient fait de nombreux progrès depuis une décennie comme la prise en considération des espèces volatiles pouvant induire la formation d'AOS, il existe des divergences entre les observations et les modèles (Volkamer et al., 2006 ; Bessagnet et al., 2008 ; Kroll et Seinfeld, 2008 ; Hallquist et al., 2009 ; Hodzic et al., 2010 ; Bergstrom et al., 2012). Pour expliquer ces différences, plusieurs options sont à prendre en compte : la «non-consideration» de certains précurseurs d'AOS et la sous-estimation ou non prise en compte de processus physico-chimiques gouvernant la formation de l'aérosol organique.

- *Nouvelles sources d'AOS*

La non prise en compte de précurseurs volatils d'AOS est à l'heure actuelle avérée. Il existe de plus, de nombreux processus qui sont mal, peu ou pas représentés dans les modèles :

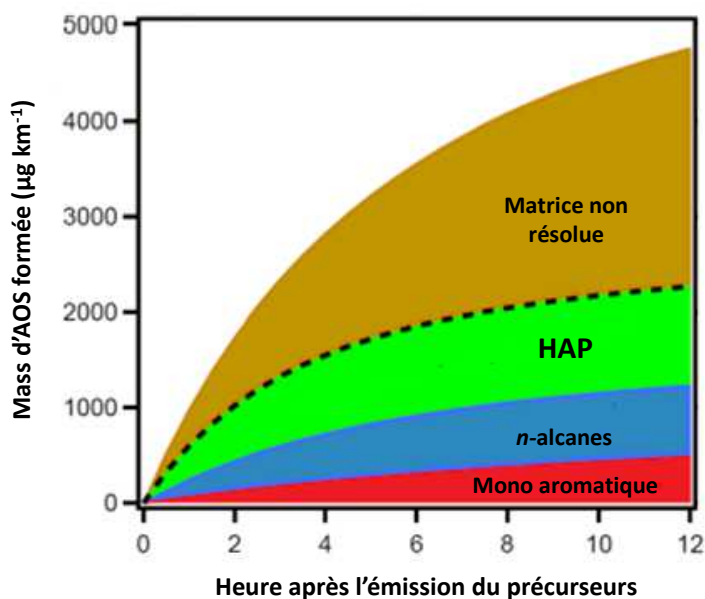
- Les difficultés inhérentes aux calculs des pressions de vapeur saturante des composés formés lors des divers processus induisent de grandes incertitudes dans les modèles (Simpson et al., 2007).
- Les aérosols organiques primaires peuvent également impacter les concentrations en AOS. En effet, des processus oxydatifs pouvant se dérouler à la surface de l'aérosol primaire peuvent remettre en suspension des composés organiques qui

pourront à leur tour servir de précurseurs dans la formation d'AOS (Hallquist et al., 2009).

- Les conditions atmosphériques (RH, NO<sub>x</sub>, hv,...) impactent les différents processus de formation d'AOS. Or, celles-ci ne sont pas encore incorporées dans les différents modèles car insuffisamment renseignées (Kroll et Seinfeld, 2008).
- La mise en évidence de composés organiques polyfonctionnalisés, d'organosulfates ou encore d'oligomères ne peut pas être expliquée par les seuls mécanismes utilisés traditionnellement dans les modèles. Ceci a récemment (Surratt et al., 2008 ; Lin et al., 2012) été explicité en étudiant les processus hétérogènes entre les phases gazeuse et solide de l'aérosol, induisant des modifications importantes sur la formation et la composition chimique des AOS. Il en résulte la mise en évidence de nouveaux composés organiques de haut poids moléculaire issus de divers processus, comme l'oligomérisation, mais également l'observation de composés possédant de hauts degrés d'oxydation identifiés en atmosphères réelles (mais pas encore en laboratoire). Les transformations énoncées ici sont actuellement regroupées sous le terme de vieillissement de l'aérosol. (Heald et al., 2010 ; Chacon-Madrid et Donahue 2011 ; Henry et al., 2012).

- « Nouveaux » précurseurs d'AOS (alcane/alcène/alcyne/HAP)

Parmi la myriade de composés organiques volatils, seul un faible pourcentage est considéré comme une source significative d'AOS. Au sein des nombreuses classes de molécules présentes dans l'atmosphère, les composés organiques de volatilité intermédiaires (IVOC) ont été désignés dans diverses études (Hallquist et al., 2009 ; Tkacik et al., 2012) comme pouvant être des précurseurs importants d'AOS. En effet, existant majoritairement en phase gazeuse dans les conditions atmosphériques, ces composés peuvent former, suite à des processus oxydatifs, des AOS avec des rendements significatifs. Composés qualifiés de volatils (IVOC), ils sont majoritairement émis lors de processus de combustion d'origine anthropique (émissions Diesel par exemple) mais aussi de biomasse. Une grande majorité des IVOC a pu être identifiée à l'aide de méthodes chromatographiques couplées à différents détecteurs comme la spectrométrie de masse. Au sein de cet AOS existe cependant encore à l'heure actuelle une fraction complexe non identifiée (Unresolved Complex Mixture) qui, comme le présente la Figure I-13, semble fondamentale dans la formation et la compréhension des estimations de flux d'AOS (Tkacik et al., 2012).



**Figure I-13** : Estimation des masses d'aérosols produites en fonction du temps (Tkacik et al., 2012).

Parmi les IVOC incriminés dans la formation des AOS, les HAP ont récemment reçu une attention particulière. Quelques rares études ont démontré que cette classe de composés était de première importance dans la formation des AOS (Chan et al., 2009 ; Shakya et Griffin, 2010 ; Kautzman et al., 2010 ; Kleindienst et al., 2012). Il en est de même pour les alcanes à longues chaînes (Presto et al., 2010 ; Tkacik et al., 2012). De plus, Pye et Pouliot (2012) ont récemment confirmé les tendances observées en chambres de simulation atmosphérique en démontrant par une approche théorique que les alcanes à longues chaînes ( $> C_{13}$ ) et les HAP sont des précurseurs anthropiques importants d'aérosols organiques secondaires.

## I.5 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

### I.5.1 Généralités

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) représentent un groupe de polluants atmosphériques qui, en raison de leurs propriétés toxiques ou mutagènes, sont au cœur de nombreuses questions scientifiques et sociétales. Ils appartiennent à la sous-famille des hydrocarbures aromatiques, composés d'atomes de carbone et d'hydrogène formant des cycles aromatiques condensés. Les HAP sont majoritairement formés via des processus de combustion incomplète de la matière organique. Il existe à ce jour plus de 130 HAP identifiés mais seulement 16 figurent dans la liste des composés prioritaires de l'agence américaine de protection de l'Environnement (US EPA, 1993) et sont ceux qui sont les plus étudiés.

De par leur mode de formation, ils sont directement émis (processus primaire) dans l'atmosphère. Suite à leur transport, ils vont ensuite être présents dans l'ensemble des compartiments environnementaux (eau, sol, organismes,...).

### ***1.5.1.1 Les sources***

Le caractère ubiquiste de ces composés réside dans le fait qu'il existe de nombreuses sources d'émission de HAP dans l'Environnement. Cette classe de polluants est fortement liée à l'activité humaine. En effet, il existe quelques sources naturelles comme les volcans, les feux de broussailles ou de forêts mais les émissions anthropiques sont la principale voie d'introduction des HAP dans l'atmosphère. Les activités domestiques telles que le chauffage par combustion de bois, de charbon, de fioul ou encore de gaz sont ainsi responsables de la majeure partie des émissions (66 %). Les activités de cuisine peuvent également représenter une part non négligeable. Du fait de la variabilité des modes de vies ainsi que des conditions environnementales, les concentrations de HAP sont très diverses.

Près de 21 % des HAP sont issus du trafic que ce soit routier, fluvial ou aérien. Les concentrations en HAP sont fortement dépendantes des sources, des carburants ainsi que des conditions de combustion (moteur, conditions environnementales,...) (Alkurdi et al., 2012).

Les autres sources sont liées aux activités agricoles (écobuage,...) et industrielles (métallurgie, cimenterie,...) (CITEPA 2012).

- *Phase gazeuse*

Bien que les HAP en phase gazeuse ne représentent qu'un faible pourcentage du panel de HAP total, les composés tel que le naphthalène, présentant 2 à 4 noyaux aromatiques et ayant une masse inférieure à 202 uma sont les HAP les plus présents dans l'atmosphère et ce, indépendamment des conditions et des sources de combustion (Tiwari et al., 2013), comme illustré dans le Tableau I-2.



**Tableau I-2** : Concentrations en phase gazeuse et particulaire à l'émission d'un panel de HAP suite à la combustion de matière organique d'origine végétale (Conde et al., 2005a, b) et lors de la combustion d'énergie fossile par différents types de véhicules (Mi et al., 2000 ; Alkurdi et al., 2012).

Composé	Bois (pin) <sup>a,b</sup>	Arbuste (Cistus) <sup>c,d</sup>	Bruyère <sup>a,d</sup>	Bruyère <sup>c,d</sup>	Voiture Essence (2008) <sup>a,e</sup>	Bus Gasoil (2007) <sup>a,e</sup>	Voiture Diesel (1990) <sup>a,f</sup>
Naphtalène	707	764	543	78	53,4	306,8	1300
Acénaphène	25	23	18	2	1,9	67,5	43,6
Acénaphthylène	178	186	122	20			47,7
Fluorène	111	134	111	10	3,6	7,1	35,5
Phénanthrène	233	232	144	19	0,6	12,4	3,2
Anthracène	51	63	42	5	1,8	62,0	29,4
Fluoranthène	27	24	15	6	0,6	4,5	3,8
Pyrène	22	20	13	6	1,2	6,0	3,6
Benzo(a)anthracène	22	18	14	9	0,5	3,2	1,6
Chrysène	19	13	8	n.d.	0,3	1,5	2,6
Benzo(b)fluoranthène	22	19	12	n.d.	1,8	11,9	4,3
Benzo(k)fluoranthène	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,6	2,5	2,0
Benzo(a)pyrène	14	10	7	n.d.	1,1	10,8	3,2
Indénopyrène	6	7	3	n.d.	0,7	4,8	9,2
Dibenzo(a,h)anthracène	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	2,1	3,4
Dibenzo(g,h,i)pérylène	4	7	4	n.d.	0,8	5,2	4,7
1-Méthylnaphtalène	239	220	150	19	n.d.	n.d.	n.d.
2-Méthylnaphtalène	165	338	228	30	n.d.	n.d.	n.d.
Diméthylnaphtalène	179	263	170	19	n.d.	n.d.	n.d.
Triméthylnaphtalène	33	36	70	7	n.d.	n.d.	n.d.
1-Méthylphénanthrène	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1-Méthylantracène	63	24	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Σ HAP</b>	<b>2120</b>	<b>2403</b>	<b>1684</b>	<b>229</b>	<b>69</b>	<b>508</b>	<b>1897</b>

Unité:  $\mu\text{g m}^{-3}$  ; <sup>a</sup> Combustion du bois non contrôlée (tambour) ; <sup>b</sup> Conde et al., 2005a ; <sup>c</sup> Combustion dans un four ; <sup>d</sup> Conde et al., 2005b ; <sup>e</sup> Alkurdi et al., 2012 ; <sup>f</sup> Mi et al., 2000.

Dans l'atmosphère, les mêmes observations peuvent également être effectuées et ce, quelles que soient la saisonnalité et les atmosphères échantillonnées (Tableau I-3).

**Tableau I-3** : Concentrations (en  $\text{ng m}^{-3}$ ) en phase gazeuse et particulaire d'un panel de HAP mesurées dans différentes atmosphères et à différentes périodes.

Composé	Site urbain Bosnie <sup>a</sup>	Site urbain Téhéran <sup>b</sup>	Site rural Inde (hiver) <sup>c</sup>	Site rural Inde (été) <sup>c</sup>	Site Arctique <sup>d</sup>
Naphtalène	3,69	2626,7	1290,5	613,0	n.d
Acénaphène	1,22	1289,4	21,9	31,9	0,05
Acénaphthylène	1,41	3086,0	34,7	27,6	0,01
Fluorène	5,54	255,1	50,2	37,5	0,07
Phénanthrène	13,90	278,2	52,5	16,1	1,88
Anthracène	0,59	115,0	31,1	30,5	0,26
Fluoranthène	3,69	802,8	47,5	31,7	0,28
Pyrène	2,84	61,1	39,6	29	0,18
Benzo(a)anthracène	0,45	30,8	n.d.	18,9	0,02
Chrysène	0,75	29,4	n.d.	18,5	0,76
Benzo(b)fluoranthène	1,01	41,6	46,7	11,2	0,05
Benzo(k)fluoranthène	0,52	27,7	23,3	20,4	0,02
Benzo(a)pyrène	0,48	18,7	43,3	24,1	0,01
Indénopyrène	0,63	28,4	25,8	21,1	0,06
Dibenzo(a,h)anthracène	0,04	26,3	n.d.	n.d.	0,03
Dibenzo(g,h,i)pérylène	0,61	30,1	18,5	25,5	0,04
1-Méthylnaphtalène	n.d.	n.d.	158,2	162,6	n.d.
2-Méthylnaphtalène	n.d.	n.d.	112,5	141,4	n.d.
2,6-Diméthylnaphtalène	n.d.	n.d.	70,5	69	n.d.
<b><math>\Sigma</math> HAP</b>	<b>37,4</b>	<b>8785,6</b>	<b>2066,8</b>	<b>1329,1</b>	<b>4,49</b>

Unité:  $\text{ng m}^{-3}$ ; <sup>a</sup> Lammel et al., 2010a; <sup>b</sup> Halek et al., 2008; <sup>c</sup> Masih et al., 2012; <sup>d</sup> Ding et al., 2007.

- *Phase Particulaire*

Les HAP particulaires représentent un large panel de molécules qui peuvent être émises systématiquement ou de façon spécifique à une source d'émission. Il a récemment été démontré qu'ils pouvaient servir de traceurs moléculaires ou isotopiques (Ho et al., 2002; Guillon, 2011) pour déterminer l'origine de la matière particulaire atmosphérique issue de processus de combustion.

Au cours de leur transport dans l'atmosphère, ils peuvent être impliqués, tout comme les HAP en phase gazeuse, dans des processus réactionnels. Il a été montré que les HAP présents en phase particulaire en raison de leur structure aromatique ont des sections efficaces d'absorption dans l'UV élevées et sont impliqués dans des processus de photochimie. En effet, plusieurs équipes (Behymer et Hites, 1985; Kim et al., 2009; Guillon, 2011) ont mis en évidence la réactivité des HAP particulaires par photolyse et démontré l'impact de différents paramètres environnementaux ou structuraux sur la vitesse de dégradation (nature chimique de la particule, rayonnement,...). De plus, les HAP particulaires peuvent également réagir

avec les différents oxydants atmosphériques (OH, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>). L'importance de leur réactivité avec les oxydes d'azote et l'ozone a été étudiée (Estève, 2002 ; Perraudin, 2004 ; Miet, 2008).

Les produits identifiés, lors des différents processus oxydatifs, en phases gazeuse et particulaire, démontrent la formation de produits nitrés et oxygénés présentant un caractère toxique parfois plus marqué que les composés parents (Lin et al., 2005). Les mécanismes d'oxydation en phase gazeuse des HAP seront présentés dans les paragraphes suivants.

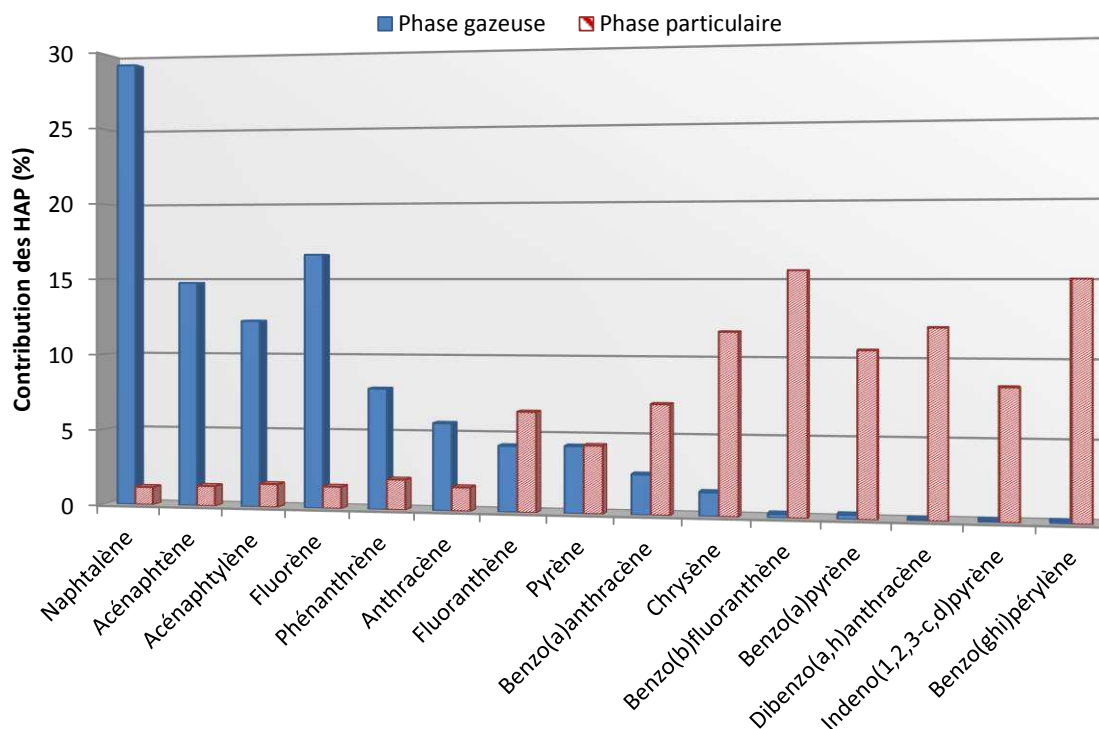
### ***1.5.1.2 Propriétés physico-chimiques***

La diversité des HAP entraîne une grande variabilité de leurs paramètres physico-chimiques tels que leur caractère volatil. Le Tableau I-4 présente les valeurs des pressions de vapeur saturante des principaux HAP en phase gazeuse.

**Tableau I-4 :** Pression de vapeur saturante pour les principaux HAP en phase gazeuse (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

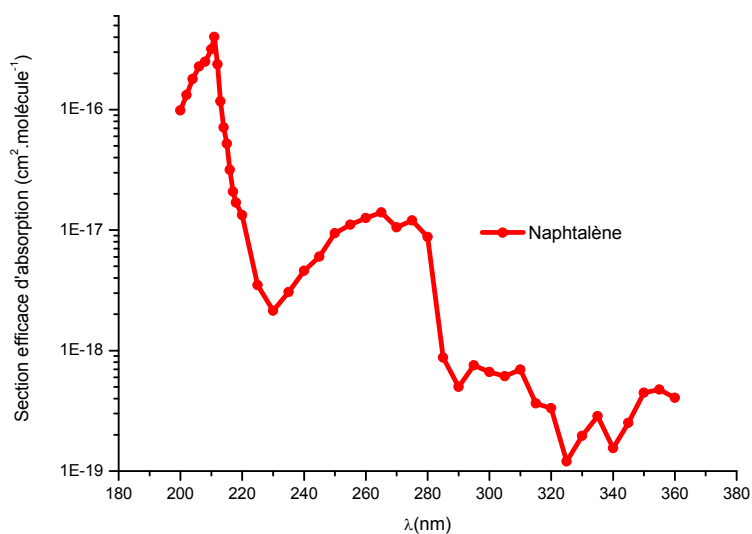
<b>HAP</b>	<b>Pression (Pa)</b>	<b>Pression (torr)</b>
Naphtalène	10,4	$7,8 \times 10^{-2}$
1-Méthylnaphtalène	8,84	$6,6 \times 10^{-2}$
2-Méthylnaphtalène	9	$7,0 \times 10^{-2}$
Acénaphtylène	0,9	$6,8 \times 10^{-3}$
Acénaphène	0,3	$2,0 \times 10^{-3}$
Phénanthrène	0,02	$1,5 \times 10^{-4}$

La pression de vapeur saturante présentée ci-dessus détermine la répartition gaz/particule du composé. Les composés polyaromatiques ayant une masse moléculaire plutôt faible (inférieure à 202 g mol<sup>-1</sup>) vont être relativement volatils comparés à ceux de plus haut poids moléculaire (Lammel et al., 2010b ; Chen et al., 2011 ; Gaga et Ari, 2011). La Figure I-14 illustre ceci en proposant une répartition gaz/particule pour des HAP allant de deux (naphtalène) à six (benzo(ghi)perylène) noyaux aromatiques.



**Figure I-14 :** Distribution gaz-particule obtenue suite à l'étude d'un site trafic en Egypte (d'après Hassan et Khoder, 2012).

Les HAP sont des composés ayant des chromophores liés à leur structure aromatique et possèdent des sections efficaces d'absorption importantes leur conférant ainsi une capacité à être photolysés par le rayonnement solaire. Le cas du naphtalène est présenté sur la Figure I-15.



**Figure I-15 :** Spectre d'absorption UV du naphtalène mesuré dans une matrice d'azote (Sanglar, 2007).

### ***1.5.1.3 Impacts environnementaux***

De par leurs effets toxiques sur la santé, leur présence dans de multiples matrices environnementales, leur réactivité et leur capacité à se modifier en des espèces plus nocives, les HAP ont été classés comme polluants prioritaires par l'agence américaine de la protection de l'Environnement (US EPA, 1994) et par l'agence européenne de l'Environnement.

- *Impacts sur la santé*

Les premiers travaux démontrant la toxicité des HAP ont été publiés dans les années 30 (Kenneway, 1930, Cook et al., 1933) : ils ont permis d'établir le caractère cancérigène du benzo(a)pyrène ainsi que celui du dibenzo(a,h)anthracène.

Les HAP associés aux particules atmosphériques ont une toxicité plus importante que les HAP en phase gazeuse. En effet, les particules atmosphériques de faible diamètre (< PM<sub>10</sub>) peuvent pénétrer en profondeur dans le système respiratoire, jusqu'aux alvéoles pulmonaires, et y être stockées contrairement aux espèces en phase gazeuse qui auront un temps de résidence moins important dans l'organisme (Masiol et al., 2012 ; IARC, 2012). De manière générale, le caractère cancérigène augmente avec le nombre de cycles aromatiques (Ramirez et al., 2011). La présence du point de vue physique de la particule induit une toxicité décuplée et renforce le potentiel mutagène des substances adsorbées à leur surface (Boström et al., 2002).

L'impact sanitaire des HAP majoritairement en phase gazeuse est plus faiblement documenté. Ils ont cependant été classés comme des cancérigènes probables pour l'Homme (IARC, 2012). De par leur réactivité avec les oxydants atmosphériques, ces composés induisent la formation de nombreux produits. Il a été établi que ceux-ci présentent un caractère plus toxique que les composés parents (Sasaki et al., 1997a ; Lin et al., 2005).

- *Impacts sur l'Environnement*

Du fait de leur ubiquité dans l'Environnement, les HAP impactent l'ensemble des compartiments et ont, en général, des effets toxiques similaires sur la faune et la flore à ceux observés chez les êtres humains. Du fait de leur association avec les particules atmosphériques et leur potentiel à former des aérosols, les hydrocarbures aromatiques

polycycliques ont souvent des impacts environnementaux similaires à ceux de la matière particulaire (décrits dans le paragraphe *I.1.3*).

### ***1.5.2 Les premiers travaux : naphthalène + OH***

Depuis une dizaine d'années, cinq travaux ont démontré que la photooxydation du naphthalène en phase gazeuse en présence du radical OH pouvait conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires (Mihele et al., 2002 ; Chan et al., 2009 ; Shakya et Griffin, 2010 ; Kautzman et al., 2010 ; Kleindienst et al., 2012).

#### ***1.5.2.1 Protocole expérimental***

L'ensemble de ces études s'est déroulé dans des chambres de simulation atmosphérique de tailles diverses de 9 à 28 m<sup>3</sup>, sous irradiation artificielle, en présence ou non de particules d'ensemencement et de NO<sub>x</sub>. Le radical hydroxyle a été généré par photolyse de l'acide nitreux en présence d'oxydes d'azote et par photolyse du peroxyde d'hydrogène lors des expériences sans oxyde d'azote. Kleindienst et al. (2012) ont utilisé du nitrite de méthyl en présence de NO comme source de radicaux hydroxyles, pour leurs expériences en présence d'oxydes d'azote. La masse d'aérosols organiques secondaires formée a été quantifiée et suivie dans les diverses études, mis à part celle de Mihele et al. (2002). Les concentrations en HAP utilisées dans les principales études sont disparates. En effet, Chan et al. (2009) ainsi que Shakya et Griffin (2010) ont utilisé des concentrations initiales en naphthalène similaires (2,7 – 21,2 ppb et 4,5 – 41,7 ppb, respectivement) alors que les expériences conduites par Kleindienst et al. (2012) ont été réalisées avec des concentrations en naphthalène bien supérieures (240 – 2350 ppb).

#### ***1.5.2.2 Principaux résultats***

Un réel effet de la présence des oxydes d'azote est observé dans les études de Chan et al. (2009) et Kautzman et al. (2010). En effet, le rendement de formation d'AOS (défini dans le paragraphe *I.3.5*) est de l'ordre de 19 à 30 % en présence de NO<sub>x</sub> et de 70 à 76 % en absence d'oxyde d'azote. Cette tendance est beaucoup moins marquée dans l'étude de Kleindienst et al. (2012) : les rendements observés sont de 11 à 29 % en présence d'oxydes d'azote et de 18

à 36 % sans NO<sub>x</sub>. La dernière étude (Shakya et Griffin, 2010) propose des rendements sans particule d'ensemencement de l'ordre de 8 à 16 %. Malgré des différences significatives, l'ensemble des études montre la propension du naphthalène à former des AOS. Il est également à noter que cette disposition est similaire, voire supérieure, pour les autres HAP étudiés dans les rares études publiées (méthyl-naphthalènes, acénaphène et acénaphylène).

Bien que les rendements de formation d'AOS soient utilisés comme indicateurs macroscopiques dépendant des conditions environnementales, leur comparaison permet d'obtenir une indication sur le potentiel des composés organiques volatils à former des aérosols. Ainsi, la comparaison des rendements de formation d'AOS obtenus suite à l'oxydation par le radical OH des principaux COV incriminés comme source d'aérosols organiques secondaires dans l'atmosphère, démontre que les HAP sont une source potentielle importante d'AOS (Tableau I-5).

**Tableau I-5** : Comparaison des rendements de formation d'AOS pour un panel de composés lors de processus de photooxydation.

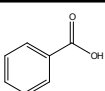
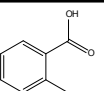
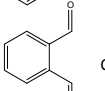
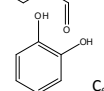
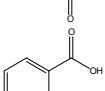
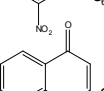
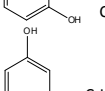
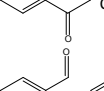
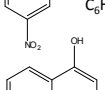
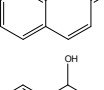
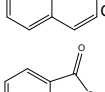
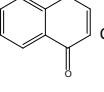
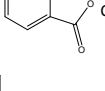
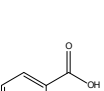
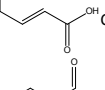
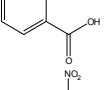
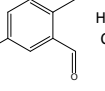
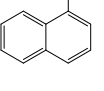
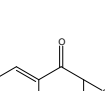
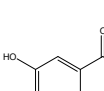
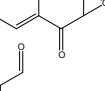
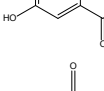
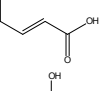
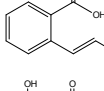
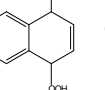
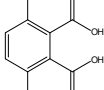
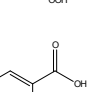
Composé	Précurseur radicalaire	Particule d'ensemencement	Humidité relative	Température (K)	Rendements (Y)	Références
<b>Aromatiques</b>						
Naphtalène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 - 8 %	299	0,225 ± 0,051	Chan et al., 2009
Naphtalène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 - 8 %	299	0,729 ± 0,013	Chan et al., 2009
Naphtalène	HONO		< 5 %	294 - 297	0,128 ± 0,024	Shakya et Griffin, 2010
1-Méthylaphtalène	HONO		< 5 %	294 - 297	0,079 ± 0,061	Shakya et Griffin, 2010
1-Méthylaphtalène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 - 8 %	299	0,585 ± 0,013	Chan et al., 2009
1-Méthylaphtalène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 - 8 %	299	0,378 ± 0,082	Chan et al., 2009
2-Méthylaphtalène	HONO		< 5 %	294 - 297	0,060 ± 0,050	Shakya et Griffin, 2010
2-Méthylaphtalène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 - 8 %	299	0,320 ± 0,082	Chan et al., 2009
2-Méthylaphtalène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 - 8 %	299	0,683 ± 0,021	Chan et al., 2009
Acénaphthène	HONO		< 5 %	294 - 297	0,061 ± 0,024	Shakya et Griffin, 2010
Acénaphthylène	HONO		< 5 %	294 - 297	0,071 ± 0,037	Shakya et Griffin, 2010
Benzène	HONO		< 2 %	295 - 298	0,068 ± 0,024	Borras et al., 2012
Benzène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		< 2 %	295 - 298	0,024 ± 0,006	Borras et al., 2012
Benzène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 2 %	295 - 298	0,281 ± 0,009	Ng et al., 2007a
Benzène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 7 %	298	0,369 ± 0,009	Ng et al., 2007a
Toluène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	297	0,193 ± 0,004	Ng et al., 2007a
Toluène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 6 %	298	0,287 ± 0,006	Ng et al., 2007a
<i>p</i> -Xylène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO		< 0,1 %	300	0,049 ± 0,025	Song et al., 2007a
<i>o</i> -Xylène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO		< 0,1 %	300	0,076 ± 0,030	Song et al., 2007a
<i>m</i> -Xylène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		< 0,1 %	300	0,206 ± 0,077	Song et al., 2007b
<i>m</i> -Xylène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	297	0,386 ± 0,005	Ng et al., 2007a
<i>m</i> -Xylène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	297	0,263 ± 0,004	Song et al., 2007b
Catéchol	HONO		< 2 %	295 - 298	0,530	Borras et al., 2012
Catéchol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		< 2 %	295 - 298	0,450	Borras et al., 2012
<i>m</i> -Crésol	CH <sub>3</sub> ONO	Inorganique	< 10 %	292 - 296	0,210 ± 0,010	Henry et al., 2008
<i>p</i> -Crésol	CH <sub>3</sub> ONO	Inorganique	< 10 %	292 - 296	0,300 ± 0,096	Henry et al., 2008
<i>o</i> -Crésol	CH <sub>3</sub> ONO	Inorganique	< 10 %	292 - 296	0,250 ± 0,073	Henry et al., 2008
<b>Terpènes</b>						
$\alpha$ -Pinène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43 %	293	0,320 ± 0,020	Lee et al., 2006
$\alpha$ -Pinène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 6 %	298	0,112 ± 0,001	Ng et al., 2007b
$\alpha$ -Pinène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	298	0,418 ± 0,003	Ng et al., 2007b
$\beta$ -Pinène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 %	293	0,310 ± 0,010	Lee et al., 2006
$\beta$ -Pinène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	298	0,178 ± 0,068	Griffin et al., 1999
Limonène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 %	293	0,310 ± 0,010	Lee et al., 2006
Limonène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	298	0,302 ± 0,032	Griffin et al., 1999
Myrcène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53 %	294	0,430 ± 0,010	Lee et al., 2006
Myrcène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	298	0,168	Griffin et al., 1999
$\Delta^3$ -Carène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52 %	294	0,380 ± 0,010	Lee et al., 2006
$\Delta^3$ -Carène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	298	0,106 ± 0,068	Griffin et al., 1999
Terpinolène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 %	294	0,310 ± 0,020	Lee et al., 2006
Terpinolène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	294	0,028 ± 0,010	Griffin et al., 1999
$\alpha$ -Terpinène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47 %	294	0,250 ± 0,004	Lee et al., 2006



Composé	Précurseur radicalaire	Particule d'ensemencement	Humidité relative	Température (K)	Rendements (Y)	Références
<i>Sesquiterpènes</i>						
Longifolène	HONO		49 %	293	0,650 ± 0,010	Lee et al., 2006
Longifolène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 4 %	298	0,890 ± 0,052	Ng et al., 2007b
Longifolène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 6 %	298	0,735 ± 0,015	Ng et al., 2007b
Aromadandrène	HONO		47 %	293	0,370 ± 0,020	Lee et al., 2006
Aromadandrène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 8 %	298	0,847 ± 0,020	Ng et al., 2007b
Aromadandrène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 6 %	298	0,417 ± 0,010	Ng et al., 2007b
α-Humulène	HONO		53 %	293	0,650 ± 0,010	Lee et al., 2006
α-Humulène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	298	0,636 ± 0,196	Griffin et al., 1999
β-Caryophyllène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		56 %	295	0,680 ± 0,070	Lee et al., 2006
β-Caryophyllène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	298	0,645 ± 0,195	Griffin et al., 1999
γ-Caryophyllène	HONO		48 %	295	0,290 ± 0,020	Lee et al., 2006
<i>Alcanes</i>						
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> ONO + NO	Dioctyl Sebacate	< 0,1 %	298	0,005	Lim et al., 2005
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> ONO + NO	Dioctyl Sebacate	< 0,1 %	298	0,032	Lim et al., 2005
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	CH <sub>3</sub> ONO + NO	Dioctyl Sebacate	< 0,1 %	298	0,198	Lim et al., 2005
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	CH <sub>3</sub> ONO + NO	Dioctyl Sebacate	< 0,1 %	298	0,553	Lim et al., 2005
<i>n</i> -Dodécane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 20 %	295	0,015	Presto et al., 2010
<i>n</i> -Dodécane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 20 %	295	0,090	Presto et al., 2010
<i>n</i> -Pentadécane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 20 %	295	0,350	Presto et al., 2010
<i>n</i> -Heptadécane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 20 %	295	0,440	Presto et al., 2010
Cyclooctane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	295	0,110	Tkacik et al., 2012
Cyclooctane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	295	0,250	Tkacik et al., 2012
Pentylcyclohexane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	295	0,050	Tkacik et al., 2012
7-Méthyltridécane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 5 %	295	0,080	Tkacik et al., 2012
2-Méthylundécane	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 10 %	295	0,050	Tkacik et al., 2012
<i>Autres</i>						
Isoprène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42 – 50 %	293 - 295	0,009 - 0,030	Kroll et al., 2005
Isoprène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 10 %	298 - 299	0,010 - 0,040	Kroll et al., 2005
Isoprène	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54 %	294	0,020 ± 0,001	Lee et al., 2006
Isoprène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 3 %	298	0,003 - 0,014	Kleindienst et al., 2009
Linalool	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40 %	294	0,130 ± 0,003	Lee et al., 2006
Verbénone	HONO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46 %	294	0,190 ± 0,004	Lee et al., 2006

Les travaux réalisés par l'équipe de Seinfeld (Chan et al., 2009 et Kautzman, et al., 2010) sont les premiers, et seuls résultats publiés à ce jour, portant sur la caractérisation des aérosols organiques secondaires issus de la photooxydation d'un HAP. Les phases gazeuse et particulaire ont été caractérisées : 58 % et 68 % de la masse totale des aérosols organiques secondaires ont pu être identifiés, en présence et en absence de NO<sub>x</sub> respectivement. Les différents produits identifiés en phase gazeuse par spectrométrie de masse à ionisation chimique (CIMS) et en phase particulaire par chromatographie en phase liquide à haute pression couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (UPLC/ESI-TOFMS) sont présentés Tableau I-6.

**Tableau I-6 :** Principaux produits identifiés lors de l'oxydation du naphthalène en phase gazeuse par le radical hydroxyle en présence d'oxydes d'azote (Kautzman et al., 2010) (B = produits identifiés dans les deux conditions de NO<sub>x</sub> ; H = forte concentration de NO<sub>x</sub> ; nq = non quantifié en phase particulaire ; NI = non identifié en phase gazeuse).

Structure proposée	Nom, formule, masse	Phase gazeuse	Phase particulaire		Structure	Nom, formule, masse	Phase gazeuse	Phase particulaire	
			% AOS HNO <sub>x</sub>	% AOS LNO <sub>x</sub>				% AOS HNO <sub>x</sub>	% AOS LNO <sub>x</sub>
	Acide benzoïque C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 122 g mol <sup>-1</sup> )	B	1,57	2,12		Acide 2-formylbenzoïque C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 150 g mol <sup>-1</sup> )	B	1,24	2,80
	Phtaldialdéhyde C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 134 g mol <sup>-1</sup> )	B	nq	nq		Nitrocatechol C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> (m = 155 g mol <sup>-1</sup> )	B	0,94	0
	Acide salicylique C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 138 g mol <sup>-1</sup> )	B	1,64	3,63		Naphtoquinone C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 158 g mol <sup>-1</sup> )	B	nq	nq
	Nitronaphtol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> (m = 139 g mol <sup>-1</sup> )	N.I	1,13	0		Formylcinnamaldehyde C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 160 g mol <sup>-1</sup> )	B		
	Naphtol C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O (m = 144 g mol <sup>-1</sup> )	B	nq	nq		Hydroxyl-naphtalènone C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 160 g mol <sup>-1</sup> )	N.I	nq	nq
	Anhydride phtalique C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (m = 148 g mol <sup>-1</sup> )	B				Acide phtalique C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (m = 166 g mol <sup>-1</sup> )	B	2,71	4,01
	Acide cinnamique C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 148 g mol <sup>-1</sup> )	N.I	0,25	0,57		Nitronaphtalène C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (m = 173 g mol <sup>-1</sup> )	H		
	Hydroxyl-Phtaldialdéhyde C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 150 g mol <sup>-1</sup> )	N.I	nq	nq		Dihydroxyl-naphtoquinone C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (m = 190 g mol <sup>-1</sup> )	B	2,05	1,28
	Naphtoquinone-époxyde C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 174 g mol <sup>-1</sup> )	B				C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> (m = 192 g mol <sup>-1</sup> )		nq	nq
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (m = 176 g mol <sup>-1</sup> )	B	1,46	0,53		Acide dihydroxyl-phtalique C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (m = 198 g mol <sup>-1</sup> )		nq	nq
	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> (m = 178 g mol <sup>-1</sup> )	B	nq	nq		Hydroxyl-nitro-naphtol C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> (m = 205 g mol <sup>-1</sup> )	H	0,39	0
	Acide hydroxyl-phtalique C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (m = 182 g mol <sup>-1</sup> )		2,53	4,56		C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> (m = 207 g mol <sup>-1</sup> )		0,07	0
	Acide hydroxyl-nitro-benzoïque C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>5</sub> (m = 183 g mol <sup>-1</sup> )		0,52	0		(m = 208 g mol <sup>-1</sup> )	B	2,18	4,54
	Nitro-naphtol C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> (m = 189 g mol <sup>-1</sup> )	H	0,4	0					

Un fort degré d'oxydation de la matière particulaire a été mis en évidence par le rapport O/C (0,5 en présence de NO<sub>x</sub> et 0,65 en absence de NO<sub>x</sub>). Ce degré élevé du rapport ainsi que le nombre de fonctions carbonyles par molécule, établi à 1,25 carbonyles/molécule suggèrent que la formation d'espèces polyfonctionnalisées, telles que des acides carboxyliques, est importante (Walser et al., 2008 ; Kautzman et al., 2010). Dekermenjian et al. (1999) avait auparavant établi ce nombre à 3,2 carbonyles/molécule. Cette différence s'explique notamment du fait que le calcul repose sur l'hypothèse que les composés majoritaires de la phase particulaire ont une structure à dix atomes de carbone. Or, comme présenté dans le Tableau I-6, les composés identifiés, à l'aide de la spectrométrie de masse, comme étant les plus abondants dans la phase particulaire, possèdent des structures à huit atomes de carbone. De plus, la détermination de la composition chimique par FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) (Dekermenjian et al., 1999) est fortement dépendante de la longueur de la chaîne carbonée, de la méthode de calibration et des fonctions carbonyles de l'échantillon (Palen et al., 1992), d'où cette différence significative entre ces deux études.

Une faible fraction de la masse des AOS formés est attribuée à la formation de composés azotés (nitro-HAP). Lors des expériences en présence d'oxydes d'azote, le rapport N/C, permettant de quantifier le rendement de composés nitrés, n'excède pas 4 %. Il est cependant à noter que cette valeur est une limite inférieure du fait que la technique analytique employée peut engendrer un biais dû à la difficulté d'identifier des composés nitrés en UPLC/ESI-TOF-MS (Kautzman et al., 2010).

La composition chimique de l'aérosol, dont les constituants majoritaires sont des acides (l'acide phtalique et l'acide hydroxyl-phtalique notamment), est similaire que ce soit en présence ou en absence d'oxydes d'azote. Les rendements de formation des différents acides sont cependant augmentés lors des différentes expériences en absence de NO<sub>x</sub> (facteur 2 et 3 pour l'acide phtalique et l'acide hydroxyl-phtalique respectivement). Ceci est notamment induit par la présence du radical HO<sub>2</sub>. Il a également été démontré que la contribution des peroxydes dans la masse totale de la matière particulaire était de l'ordre de 25 - 30 %, avec ou sans NO<sub>x</sub> (Kautzman et al., 2010).

La phase gazeuse est elle aussi relativement comparable. Le formylcinnamaldéhyde est, comme démontré dans de nombreuses études (Bunce et al., 1997 ; Sasaki et al., 1997b), le produit majoritaire de l'oxydation du naphthalène par le radical OH (30 à 60 %). Une compétition existe entre les produits de type « ouverture de cycle » et « rétention de cycle ».

Les études menées par l'équipe de Seinfeld (Chan et al., 2009 ; Kautzman et al., 2010) semblent montrer qu'en absence d'oxyde d'azote, le mécanisme de type « rétention de cycle » est favorisé. Les mécanismes mis en jeu seront détaillés dans le paragraphe suivant.

Globalement, les différentes études montrent la forte capacité du naphthalène à former des aérosols : des traceurs chimiques ont été avancés de manière à suivre et quantifier les AOS issus de la photooxydation des HAP. De nombreux travaux ayant montré la présence de produits d'oxydation des HAP sur des particules atmosphériques, le choix judicieux du traceur devrait cependant respecter plusieurs critères :

- Issu de l'oxydation du ou des produit incriminé(s) ; pas de source primaire
- Concentration suffisante pour une quantification correcte
- Inerte chimiquement ou peu réactif

L'acide phtalique, produit majoritaire de la phase particulaire, identifié lors de la photooxydation du naphthalène et possédant des concentrations suffisantes pour effectuer un suivi quantitatif, est plébiscité par différentes études (Kautzman et al., 2010 ; Kleindienst et al., 2012). Il peut cependant être produit directement (sources primaires : boues de stations d'épuration, plastifiants) ou par l'hydrolyse dans l'atmosphère d'anhydride phtalique également émis directement par l'industrie chimique (INRS, 2004).

Dans leur étude, Kautzmann et al. (2010) proposent le 4-nitro-1-naphtol, composé issu uniquement de la photooxydation du naphthalène en présence de  $\text{NO}_x$  et ne disposant pas à l'heure actuelle de source primaire identifiée dans l'atmosphère. De plus, les concentrations mesurées à Birmingham et Pasadena dans l'aérosol ambiant sont comparables à celles du 2-méthyltétrol, traceur utilisé pour l'isoprène (Hallquist et al., 2009), assurant ainsi une faisabilité dans l'utilisation de ce composé comme traceur des aérosols issus de la photooxydation du naphthalène.

### I.5.3 Réactivité des HAP en phase gazeuse

#### I.5.3.1 HAP non-substitués

- Généralités

Les HAP non-substitués sont les plus documentés dans la littérature. Deux équipes, celle de Roger Atkinson d'une part et de Douglas Lane d'autre part, ont notamment étudié depuis une trentaine d'années la dégradation de différents HAP en phase gazeuse avec les oxydants atmosphériques. Le Tableau I-7 synthétise les différentes constantes de vitesse mesurées ainsi que les temps de vie des principaux HAP non-substitués.

**Tableau I-7** : Présentation des constantes de vitesse et des temps de vie dans l'atmosphère pour différents HAP en phase gazeuse mesurées à température ambiante ( $[OH]_{12h} = 2 \times 10^6$  molécule  $cm^{-3}$ ,  $[O_3]_{24h} = 7 \times 10^{11}$  molécule  $cm^{-3}$ ,  $[NO_3] = 5 \times 10^8$  molécule  $cm^{-3}$  et  $[Cl] = 1 \times 10^4$  molécule  $cm^{-3}$ , Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

HAP	$k_{OH}^a$ ( $\times 10^{-11}$ )	Temps de vie (OH)	$k_{Cl}^a$ ( $\times 10^{-13}$ )	Temps de vie (Cl)	$k_{O_3}^a$ ( $\times 10^{-16}$ )	Temps de vie (O <sub>3</sub> )	$k_{NO_3}^a$ ( $\times 10^{-12}$ )	Temps de vie (NO <sub>3</sub> )
Naphtalène	2,3 <sup>b</sup>	6,0 h	9,1 <sup>f</sup>	3,5 ans	$2,0 \times 10^{-3}$ <sup>e</sup>	82 j	$8,6 \times 10^{-5}$ <sup>e</sup>	270 j
Acénaphthylène	11,0 <sup>c</sup>	1,3 h			3,99 <sup>c</sup>	1,0 h	4,42 <sup>c</sup>	7,5 min
Acénaphthène	9,9 <sup>d</sup>	1,4 h			$1,8 \times 10^{-3}$ <sup>d</sup>	92 j	0,42 <sup>d</sup>	1,3 h
Phénanthrène	1,3 <sup>b</sup>	10,7 h			$4,0 \times 10^{-3}$ <sup>e</sup>	41 j	0,12 <sup>e</sup>	4,6 h

<sup>a</sup> Unité :  $cm^3$  molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> Brubaker et Hites, 1998 ; <sup>c</sup> Zhou et Wenger, 2013b ; <sup>d</sup> Zhou et Wenger, 2013a ; <sup>e</sup> Calvert et al., 2002 ; <sup>f</sup> Wang et al., 2005

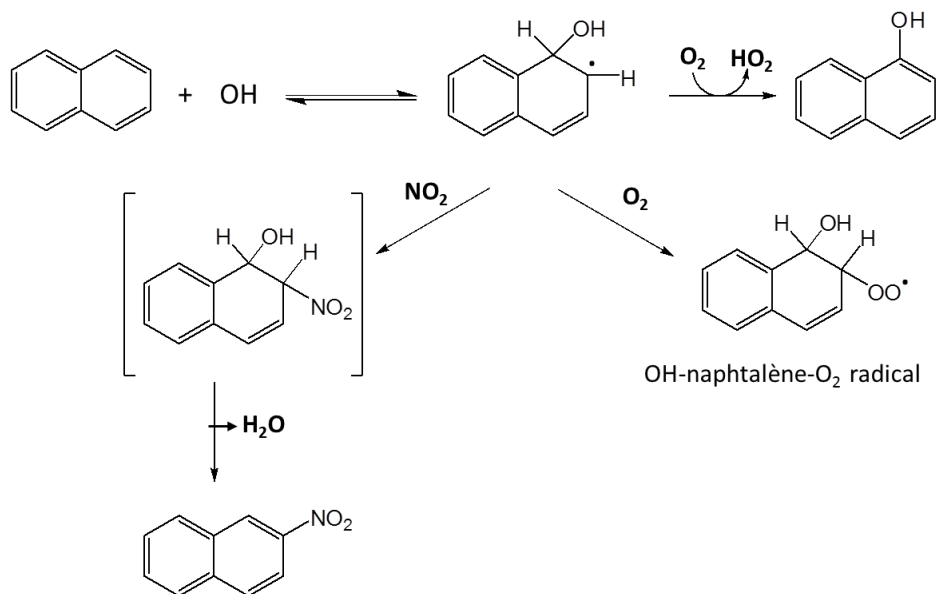
La dégradation des HAP en phase gazeuse est majoritairement initiée par la réaction avec le radical hydroxyle (OH). Pour certaines espèces et dans certaines atmosphères spécifiques, les réactions avec l'ozone (O<sub>3</sub>), le radical nitrate (NO<sub>3</sub>) et le chlore (Cl) peuvent également être importantes (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Calvert et al., 2002 ; Keyte et al., 2013).

- Mécanismes de photooxydation

- Avec le radical hydroxyle

A pression atmosphérique et température ambiante, l'oxydation des HAP non-substitués, par le radical OH en phase gazeuse est à forte majorité guidée par l'addition de l'oxydant sur le cycle aromatique et la formation de l'adduit : OH-HAP (Atkinson et Arey, 2007). Ce dernier peut ensuite réagir en fonction des conditions avec O<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub> comme illustré dans la Figure I-16. La décomposition de l'adduit n'est pas considérée car elle est négligeable à température

ambiante (Atkinson et Arey, 2007). De ce fait, lors de la photooxydation du naphthalène en présence d'oxydes d'azote, une compétition demeure entre les deux voies de réaction qui sont d'égale importance dans l'atmosphère, à partir d'une concentration de l'ordre de 60 ppb de  $\text{NO}_x$  (Nishino et al., 2008, 2010). Contrairement aux monoaromatiques, dont la compétition s'opère à des concentrations de  $\text{NO}_2$  de l'ordre de 1,2 à 3,3 ppm (Koch et al., 2007), la formation de HAP-nitrés peut ainsi s'observer dans des atmosphères urbaines riches en  $\text{NO}_x$ .



**Figure I-16** : Mécanisme d'oxydation du naphthalène par le radical OH en phase gazeuse (Atkinson et Arey, 2007).

Les constantes de vitesse des adduits OH-benzène, OH-toluène et OH-xylène avec  $\text{NO}_2$  ont été mesurées à 298 K entre  $2,75$  et  $3,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et entre  $1,6$  et  $8,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  avec  $\text{O}_2$ . En comparaison, la constante de vitesse du naphthalène avec  $\text{NO}_2$  est du même ordre de grandeur que celle des monoaromatiques ( $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) alors que celle avec  $\text{O}_2$  est un ordre de grandeur plus faible ( $\sim 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), expliquant ainsi l'impact plus important du dioxyde d'azote dans les réactions de l'adduit OH-naphthalène (Nishino et al., 2012).

L'oxydation des HAP par le radical OH s'articule selon deux types de mécanismes : l'ouverture de cycle d'une part, résultant de la perte d'aromaticité du composé et conduisant à la formation de composés polyfonctionnalisés, et la rétention de cycle d'autre part (Atkinson et al., 1987 ; Kwok et al., 1994 ; Bunce et al., 1997 ; Reisen et Arey, 2002 ; Sauret-

Szczepanski et Lane, 2004 ; Wang et al., 2006 ; Lee et Lane, 2009; Nishino et al., 2009a ; Lee et Lane, 2010). Cette dernière voie conduit à la formation de produits mono et polyfonctionnalisés sans perte systématique d'aromaticité. Comme présenté pour le naphthalène dans la Figure I-17, il existe une réelle compétition entre les deux chemins réactionnels.

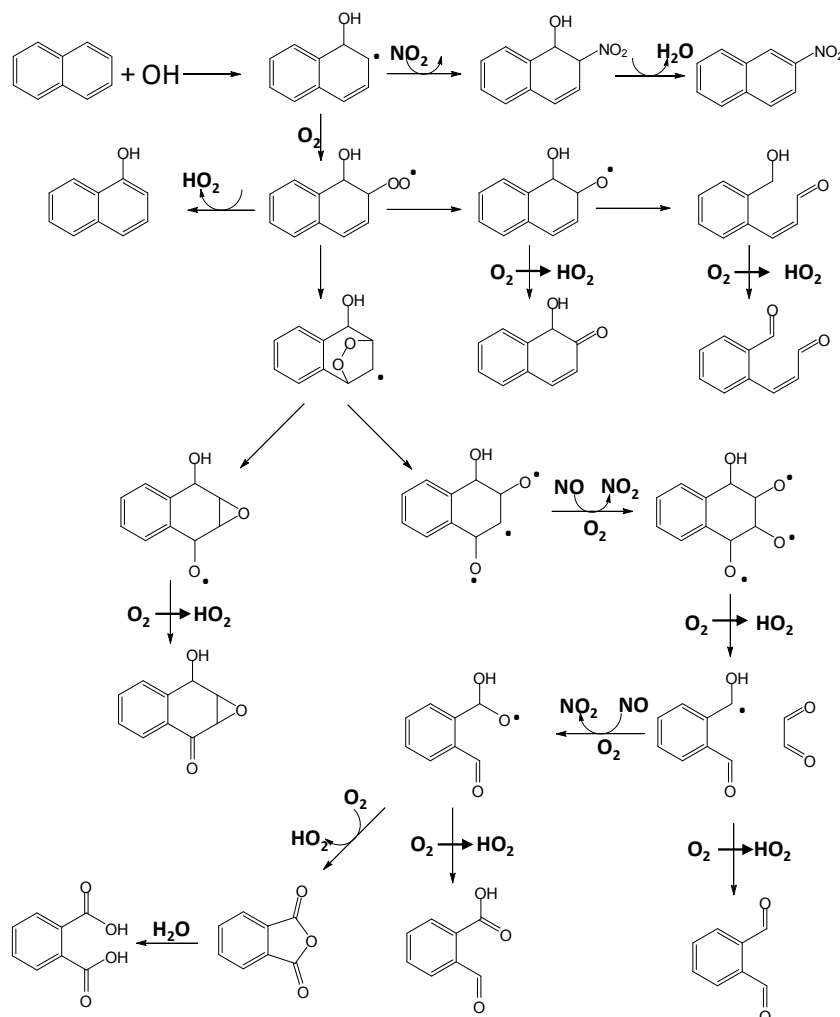


Figure I-17 : Mécanisme d'oxydation du naphthalène par le radical hydroxyle (Kautzman et al., 2010).

Les produits identifiés en phases gazeuse et particulaire suite à l'oxydation de l'acénaphthylène, de l'acénaphène et du phénanthrène par le radical hydroxyle sont issus de processus réactionnels similaires (Reisen et Arey, 2002 ; Zhou et Wenger, 2013a, b).

#### ➤ Avec le radical chlore

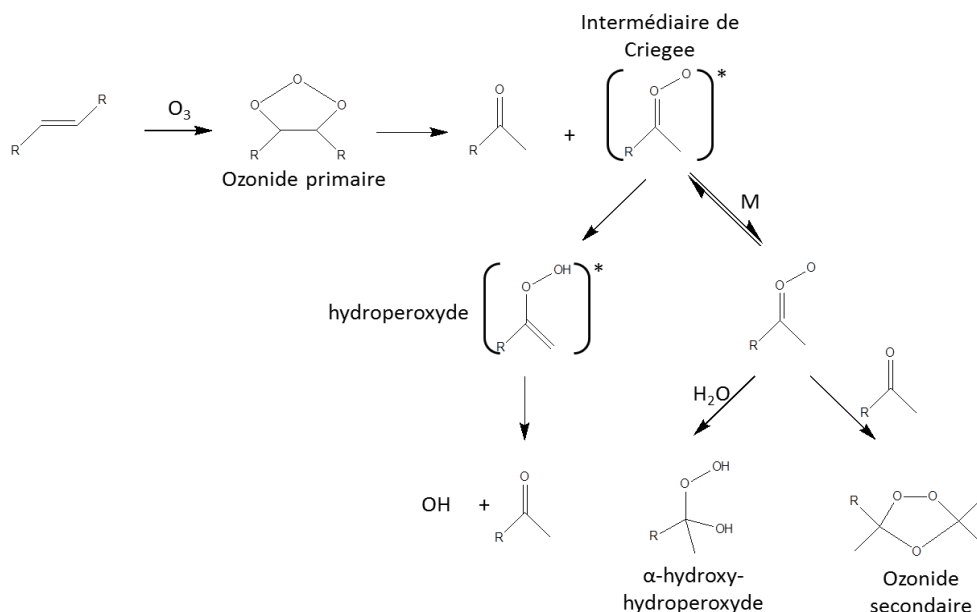
Il existe, à l'heure actuelle, très peu de travaux sur l'oxydation des HAP par le chlore atomique. Seule une étude publiée par l'équipe d'Atkinson (Wang et al., 2005) propose une mesure de la cinétique du chlore avec le naphthalène et des alkyl-naphthalènes en phase

gazeuse. De même, aucune donnée n'est disponible actuellement sur leur mécanisme d'oxydation, aussi seule une analogie avec les monoaromatiques peut être envisagée. Dans le cas du toluène par exemple, le mécanisme d'oxydation est majoritairement gouverné par l'arrachement d'un hydrogène sur le groupement méthyle, ce qui n'est pas le cas lors de son oxydation par le radical hydroxyle (Wang et al., 2005 ; Cai et al., 2008). Pour le benzène, une compétition subsiste entre les voies d'addition et d'arrachement (Sokolov et al., 1998). Par comparaison, on peut supposer qu'il existe également une compétition entre les deux voies, pour les HAP non-substitués. Compte-tenu de la structure particulière de l'acénaphène, on peut penser que la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène peut être privilégiée au niveau des carbones saturés.

➤ *Avec l'ozone*

La faible réactivité en phase gazeuse des HAP avec l'ozone a limité le nombre d'études portant sur la caractérisation de ce processus d'oxydation. De par sa structure particulière, l'acénaphylène est le seul HAP réactif en phase gazeuse vis-à-vis de l'ozone. En effet, la réactivité des HAP en présence d'ozone ne devient importante qu'en phase hétérogène (Perraudin, 2004 ; Miet, 2008 ; Zhang et al., 2010). Si aucun mécanisme complet n'est à ce jour proposé, plusieurs composés ont cependant été identifiés dans les deux études portant sur l'oxydation de l'acénaphylène par l'ozone (Reisen et Arey, 2002 ; Zhou et Wenger, 2013b). L'identification en phase gazeuse d'un ozonide secondaire (isomérisation de l'intermédiaire de Criegee) et les données disponibles dans la littérature sur l'oxydation des alcènes ou des terpènes (Calvert et al., 2002 ; Na et al., 2006 ; Jonsson et al., 2008), ainsi que le mécanisme réactionnel général illustré ci-après (Figure I-18) permettent d'établir une analogie entre l'acénaphylène et les divers composés déjà étudiés (Atkinson and Arey, 2003 ; Docherty et al., 2005).

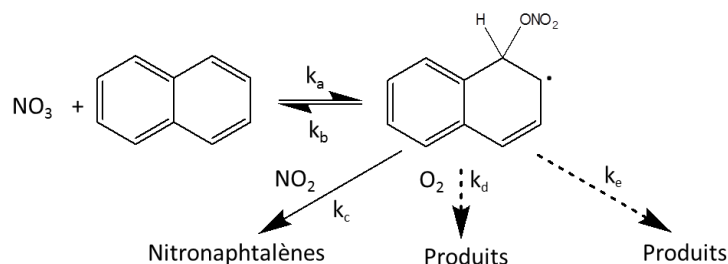




**Figure I-18** : Mécanisme général d'oxydation d'un COV en phase gazeuse par l'ozone (Calvert et al., 2002).

➤ Avec le radical nitrate

Les réactions en phase gazeuse des composés aromatiques avec le radical  $\text{NO}_3$  deviennent importantes dans la chimie troposphérique pour les composés présentant des doubles liaisons sur des substituants de la molécule (par exemple, l'acénaphthylène ou le styrène) et pour des composés phénoliques (Atkinson, 1991 ; Calvert et al., 2002). Par analogie avec le mécanisme d'oxydation par le radical OH, les réactions en phase gazeuse initiées par le radical nitrate suivent deux voies : (1) addition du radical  $\text{NO}_3$  sur un atome de carbone de la structure aromatique ou, comme pour l'acénaphthylène, sur une double liaison appartenant à un groupement substituant ; (2) arrachement d'un atome d'hydrogène sur un substituant de la molécule aromatique (C-H ou O-H). Pour les composés ne présentant pas de carbone primaire ou secondaire comme le naphthalène, l'acénaphthylène ou encore le phénanthrène, l'addition, est privilégiée. La réaction conduit à la formation d'un adduit :  $\text{NO}_3\text{-HAP}$  (Figure I-19).



**Figure I-19** : Mécanisme d'oxydation du naphthalène en phase gazeuse par le radical nitrate (Atkinson et Arey, 2007).

Les constantes de vitesse des réactions avec  $\text{NO}_3$  proposées dans le Tableau I-7 sont calculées comme une somme de réactions élémentaires suivant l'équation (4) :

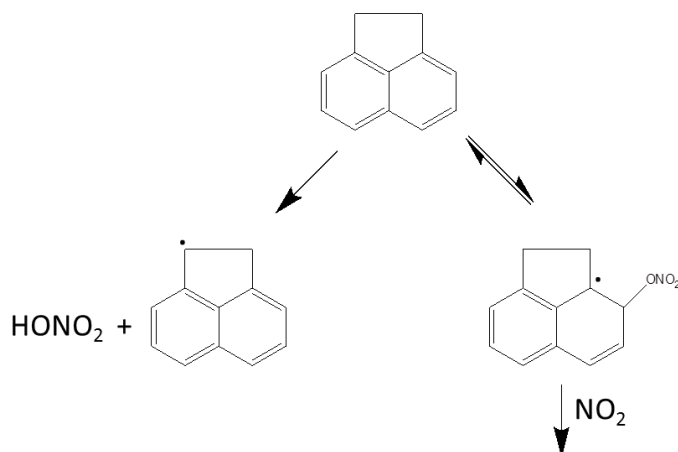
$$-\frac{d[HAP]}{dt} = \frac{k_a (k_c[NO_2] + k_d[O_2] + k_e)[HAP][NO_3]}{(k_b + k_c [NO_2] + k_d [O_2] + k_e)} \quad (4)$$

La décomposition de l'adduit  $\text{NO}_3$ -HAP est à prendre en compte contrairement à celle de l'adduit OH-HAP qui, à température ambiante, est négligeable. Cette observation est également valable pour les monoaromatiques non-substitués comme le benzène ou le biphényl. En effet, la décomposition de l'adduit  $\text{NO}_3$ -benzène est majoritaire, entraînant l'absence de réactivité de ce composé vis-à-vis du radical nitrate. L'équipe d'Atkinson a démontré dans différentes études (Atkinson, 1991 ; Atkinson et Arey, 1994, 2007) que la formation de l'adduit  $\text{NO}_3$ -HAP dépendait majoritairement de la décomposition de celui-ci ( $k_b$ ) et de la réaction avec  $\text{NO}_2$  pour une concentration en dioxyde d'azote de l'ordre de 80 ppb (ou moins). La constante de vitesse est, de ce fait, majoritairement dépendante de la concentration de dioxyde d'azote comme l'indique l'équation suivante (5) :

$$-\frac{d[HAP]}{dt} = \frac{k_a k_c [NO_2][HAP][NO_3]}{k_b} \quad (5)$$

Lorsque  $k_b \gg k_c [NO_2] \gg k_d [O_2] + k_e$  (Atkinson, 1991).

La formation de l'adduit représente la voie majoritaire de réaction des HAP avec le radical nitrate, sauf pour l'acénaphène qui possède deux atomes de carbone secondaire, pour qui, une compétition subsiste entre les voies d'addition et d'arrachement (Figure I-20) (Atkinson, 1991).



**Figure I-20** : Mécanisme d'oxydation de l'acénaphtène en phase gazeuse par le radical nitrate (Atkinson, 1991).

La photolyse des HAP en phase gazeuse n'est pas une voie de dégradation avérée. Ce type de processus peut devenir majoritaire pour des produits d'oxydation primaire ou secondaire comme les nitro-HAP ou certains HAP oxygénés (Atkinson et al., 1989 ; Wang et al., 2006 ; Healy et al., 2012 ; Nishino et al., 2012).

Dans l'atmosphère, l'oxydation des HAP conduit à la formation de composés carbonylés ou nitrés, quel que soit l'oxydant envisagé. Les différentes études ayant caractérisé les produits en phases particulaire et gazeuse, ont montré lors de l'oxydation avec  $\text{NO}_3$ , OH ou  $\text{O}_3$  que les produits formés ont des structures similaires (Wang et al., 2007 ; Chan et al., 2009, Lee et Lane, 2009, 2010, Kautzman et al., 2010). Cependant, les rapports de branchement et les rendements de formation des différents produits d'oxydation primaire ou secondaire sont variables. Par exemple, le rendement de formation des composés nitrés est plus important lors des processus d'oxydation du naphthalène par le radical nitrate que par le radical hydroxyle en présence de  $\text{NO}_x$  : 1-nitronaphtalène ( $0,012 \pm 0,009$ ) avec OH et ( $0,244 \pm 0,065$ ) avec  $\text{NO}_3$  ; 2-nitronaphtalène ( $0,013 \pm 0,011$ ) avec OH et ( $0,110 \pm 0,036$ ) avec  $\text{NO}_3$  (Sasaki et al., 1997b).

### ***1.5.3.2 HAP substitués***

- *Généralités*

De par leur structure légèrement différente, les HAP substitués tels que les alkyl-naphtalènes et les alkyl-phénanthrènes, ont une réactivité globalement plus importante avec les différents oxydants atmosphériques que les HAP non alkylés. La même observation peut également être effectuée pour les monoaromatiques. Le Tableau I-8 présente les constantes de vitesses de dégradation d'une liste non exhaustive de HAP alkylés avec les principaux oxydants, ainsi

que leurs temps de vie dans l'atmosphère, évalués dans les mêmes conditions que précédemment (cf. Tableau I-7).

**Tableau I-8 :** Constantes de vitesse et temps de vie dans l'atmosphère pour différents HAP alkylés en phase gazeuse, à température ambiante ( $[OH]_{12h} = 2 \times 10^6$  molécule  $cm^{-3}$ ,  $[O_3]_{24h} = 7 \times 10^{11}$  molécule  $cm^{-3}$ ,  $[NO_3] = 5 \times 10^8$  molécule  $cm^{-3}$  et  $[Cl] = 1 \times 10^4$  molécule  $cm^{-3}$ , Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

HAP	$k_{OH}^a$ ( $\times 10^{-11}$ )	Temps de vie (OH)	$k_{Cl}^a$ ( $\times 10^{-10}$ )	Temps de vie (Cl)	$k_{O_3}^a$ ( $\times 10^{-19}$ )	Temps de vie (O <sub>3</sub> )	$k_{NO_3}^a$ ( $\times 10^{-16}$ )	Temps de vie (NO <sub>3</sub> )
1-Méthylnaphtalène	4,09 <sup>b</sup>	3,4 h	1,21 <sup>d</sup>	9 j	1,3 <sup>e</sup>	127 j	1,71 <sup>f</sup>	135 j
2-Méthylnaphtalène	4,86 <sup>b</sup>	2,8 h	1,05 <sup>d</sup>	11 j	4,0 <sup>e</sup>	41 j	2,45 <sup>f</sup>	94 j
1-Ethylnaphtalène	3,64 <sup>b</sup>	3,8 h	2,12 <sup>d</sup>	5,5 j			2,35 <sup>f</sup>	98 j
2,3-Diméthylnaphtalène	6,15 <sup>b</sup>	2,2 h	2,93 <sup>d</sup>	3,9 j	4,0 <sup>e</sup>		3,65 <sup>f</sup>	63 j
1-Méthylphénanthrène	2,88 <sup>c</sup>	4,8 h						
9-Méthylphénanthrène	7,57 <sup>c</sup>	1,8 h						

<sup>a</sup> Unité :  $cm^3$  molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> Phouongphouang et Arey, 2002 ; <sup>c</sup> Lee et al., 2003 ; <sup>d</sup> Wang et al., 2005 ; <sup>e</sup> Calvert et al., 2002 ;

<sup>f</sup> Phouongphouang et Arey, 2003

Les faibles pressions de vapeur saturante des composés tels que les alkyl-phénanthrènes et la faible réactivité des composés avec des oxydants, comme l'ozone, rendent la détermination des constantes de vitesse en phase gazeuse difficile (avec de plus grandes incertitudes). Cependant, comme pour les composés monoaromatiques, la présence de groupements alkylés augmente la réactivité des HAP vis-à-vis des radicaux hydroxyles et de l'atome de chlore (Calvert et al., 2002). Dans certaines atmosphères spécifiques comme les zones côtières ou marines, les concentrations en chlore atomique peuvent atteindre des niveaux de quelques  $10^5$  molécule  $cm^{-3}$  (Faxon et Allen, 2013). L'oxydation des HAP alkylés par l'atome de chlore peut ainsi devenir une des voies de dégradation majoritaire.

- *Mécanismes de photooxydation*

- *Avec le radical hydroxyle*

La présence de groupements alkylés a de faibles impacts sur les mécanismes d'oxydation par le radical OH. Il a notamment été démontré que la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène lors de l'oxydation des alkyl-naphtalènes et alkyl-phénanthrènes par le radical hydroxyle est plus importante mais demeure cependant mineure voire négligeable (< 10 %) (Wang et al., 2007 ; Zimmermann et al., 2012). Cependant, du fait de la présence d'un substituant, la réactivité globale du composé est plus grande de par l'importance d'une part de

la voie d'arrachement sur le substituant mais également de par l'effet électronique du groupement alkylé d'autre part. Ces processus se traduisent par une augmentation des constantes de vitesse de réaction, comme présenté dans le Tableau I-8 (Phouongphouang et Arey, 2002 ; Lee et al., 2003). Par ailleurs, l'adduit formé suite à l'addition du radical OH sur le HAP alkylé a la même réactivité vis-à-vis de NO<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> que celles des HAP non alkylés équivalents, ce qui se traduit par une réactivité similaire lorsque la concentration de ce dernier est de l'ordre de 60 ppb (Nishino et al., 2009b). La formation de nitro-HAP alkylés peut donc être observée dans des atmosphères urbaines selon le type de mécanisme.

➤ *Avec le radical chlore*

Comme cité précédemment, dans le cas des radicaux hydroxyles, la cinétique d'oxydation par le chlore atomique des HAP alkylés apparaît plus importante (Tableau I-8). La présence de groupements alkylés engendre une forte augmentation de la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène, entraînant ainsi une réactivité globale du composé plus grande. Par comparaison, les processus d'oxydation par le radical OH des composés mono et polyaromatiques alkylés montrent qu'une compétition demeure entre les voies d'addition et d'arrachement. Cette dernière, minoritaire dans le cas des radicaux hydroxyles (Smith et al., 1998, 1999) devient majoritaire lors des processus d'oxydation initiés par le chlore atomique de composés mono aromatiques alkylés comme le toluène ou le xylène (Wang et al., 2005 ; Cai et al., 2008). Les produits ainsi formés (Figure I-21) préservent l'aromaticité du composé (rétention de cycle). Une fonctionnalisation de type carbonyle est donc majoritairement observée sur le carbone portant le groupement alkyle. Par exemple, lors de l'oxydation du toluène, le benzaldéhyde et l'alcool benzylique sont les produits majoritaires alors que lors de l'oxydation du même composé par le radical hydroxyle, ces produits d'oxydation apparaissent minoritaires (Wang et al., 2005).

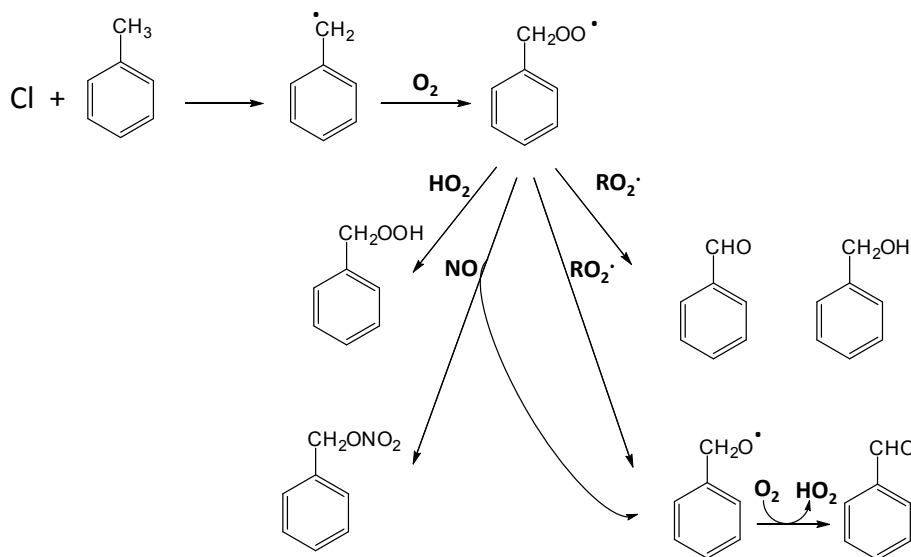


Figure I-21 : Mécanisme d'oxydation en phase gazeuse du toluène par l'atome de chlore (Wang et al., 2005).

En se basant sur les observations effectuées sur les monoaromatiques, l'équipe d'Atkinson a déterminé que les produits majoritaires de l'oxydation du 1-méthyl-naphtalène sont le 1-naphtaldéhyde et le 1-naphtalène-méthanol, confirmant ainsi que la voie d'arrachement est majoritaire (Wang et al., 2005). Cette différence dans les mécanismes d'oxydation et, de ce fait, dans les produits engendrés par le radical chlore et le radical hydroxyle, pourrait permettre de discriminer l'oxydation des alkyl-HAP par le chlore atomique.

➤ Avec l'ozone

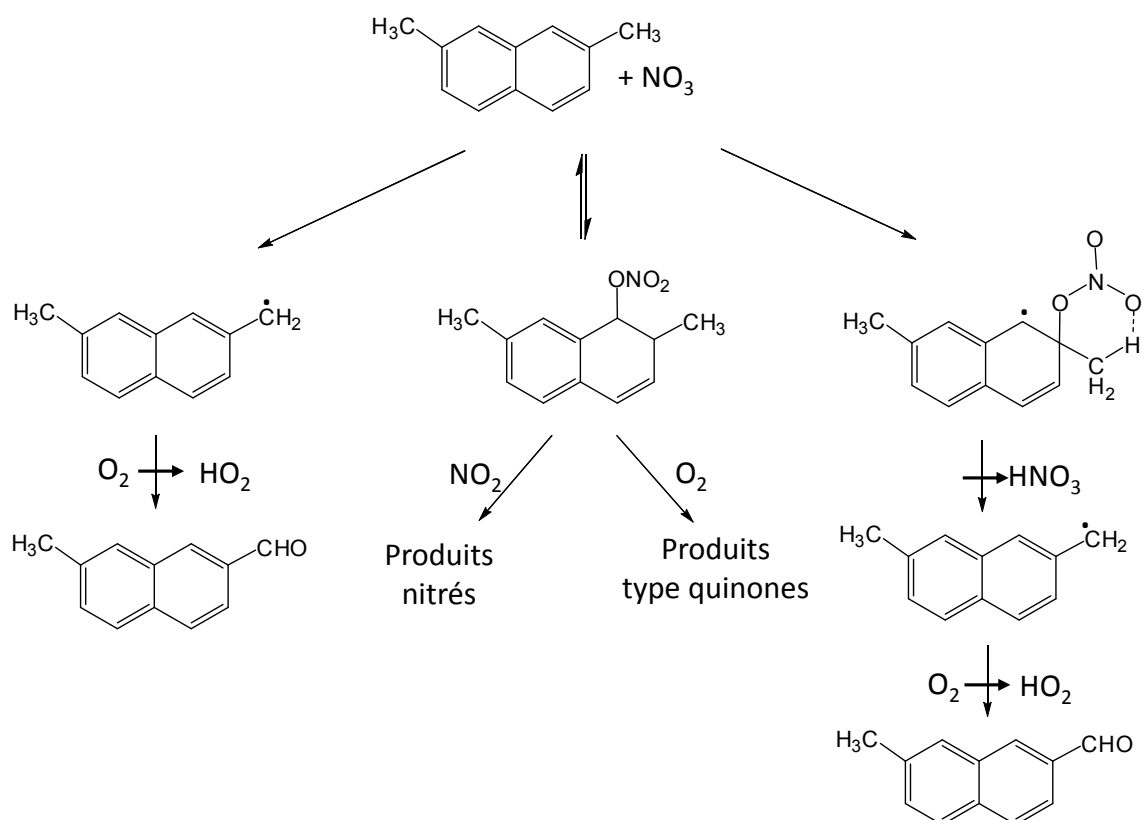
Les données actuellement disponibles dans la littérature sur l'oxydation des HAP alkylés par l'ozone sont limitées. Les constantes de vitesses proposées (Calvert et al., 2002) sont dans les mêmes ordres de grandeur que celles mesurées pour le naphtalène. L'impact de groupements alkylés ne semble pas en première approche engendrer de modification significative dans la réactivité de cette famille de composés avec l'ozone.

➤ Avec le radical nitrate

Comme énoncé pour les deux oxydants radicalaires diurnes précédemment, la réactivité des HAP alkylés va être sensiblement différente. La présence de tels groupements va augmenter la réactivité des HAP et ce, d'autant plus que ceux-ci sont substitués (Phousongphouang et Arey, 2003). Les observations effectuées pour les réactions du radical hydroxyle sont également valables pour le radical nitrate. Les résultats montrent cependant un impact plus important de l'effet stérique sur la réactivité des composés ciblés avec le radical  $\text{NO}_3$ . Notons

aussi que les réactivités du 1,2-diméthylnaphtalène et du 1,8-diméthylnaphtalène sont plus grandes que pour les autres diméthylnaphtalènes (Phouongphouang et Arey, 2003).

La voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène, comme présenté dans la Figure I-22, est fortement dépendante de la concentration en  $\text{NO}_2$ . Wang et al. (2009) ont en effet démontré que le poids de ce processus d'oxydation était inversement proportionnel à la concentration en dioxyde d'azote. Comme précisé précédemment, la formation de l'adduit et son devenir sont fortement liés à la concentration de  $\text{NO}_2$ . Or, contrairement aux HAP non substitués, la concentration en dioxyde d'azote nécessaire pour que l'adduit formé réagisse préférentiellement avec  $\text{NO}_2$ , est ici de l'ordre de 200 ppb, soit des concentrations atteintes essentiellement dans des atmosphères dites polluées (Wang et al., 2009, 2010). De ce fait, la décomposition de l'adduit peut être plus importante et va augmenter la part de réaction de l'adduit avec  $\text{O}_2$  et la voie d'arrachement (augmentation d'un ordre de grandeur lorsque la concentration en  $\text{NO}_2$  est divisée d'un facteur 8).



**Figure I-22 :** Mécanisme d'oxydation du 2,7-diméthylnaphtalène par le radical nitrate en phase gazeuse (Phouongphouang et Arey, 2003 ; Wang et al., 2009).

Une voie supplémentaire peut être envisagée par l'addition en ipso du radical nitrate conduisant à la formation de composés carbonylés. Cette hypothèse a été proposée par l'équipe d'Atkinson (Phouongphouang et Arey, 2003) pour expliquer la plus grande réactivité de certains alkyl-naphtalènes.

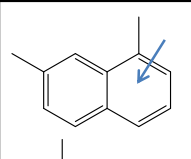
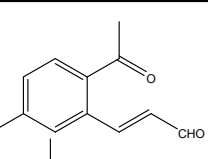
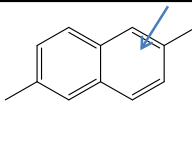
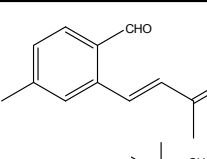
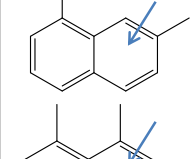
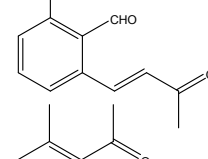
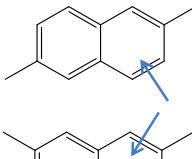
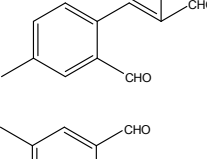
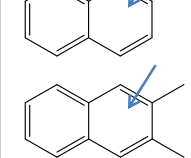
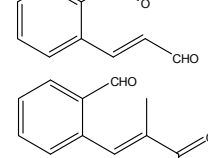
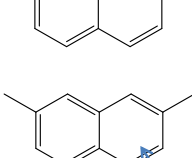
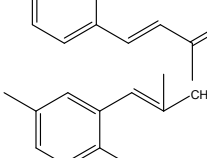
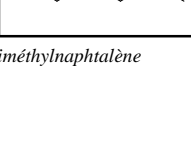
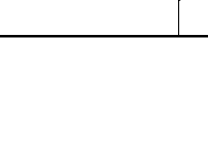
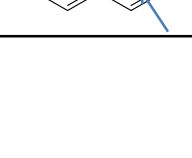
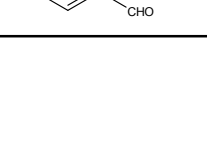
Les produits identifiés par les différentes études sont en termes de fonction et de distribution très similaires aux composés caractérisés suite à l'oxydation de HAP non alkylés. Cependant, la présence de groupements alkylés a un fort impact sur la stéréochimie des produits formés. Premièrement, l'addition de radicaux hydroxyles pour l'ensemble des alkyl-naphtalènes étudiés s'effectue en position ortho vis-à-vis du groupement alkyl (Tableau I-9), exception faite du 1,2-diméthylnaphtalène.

**Tableau I-9 :** Positions préférentielles, produits d'oxydation majoritaires lors de l'addition du radical hydroxyle au cours de l'oxydation en phase gazeuse d'une série d'alkyl-naphtalènes (Wang et al., 2007).

Noms	Position addition OH	Produits type ouverture de cycle	% Addition	Noms	Position addition OH	Produits type ouverture de cycle	% Addition
Napht			68	1,3 DMN			64
1-MN			48	1,3 DMN			13
2-MN			53	1,4-DMN			94
1-EN			68	1,5-DMN			98
2-EN			36	1,6-DMN			62
1,2 DMN			100	1,6 DMN			28

Napht = naphthalène ; MN = méthyl-naphtalène ; EN = éthyl-naphtalène ; DMN = diméthyl-naphtalène



Noms	Position addition OH	Produits type ouverture de cycle	% Addition	Noms	Position addition OH	Produits type ouverture de cycle	% Addition
1,7-DMN			46	2,6-DMN			76
1,7-DMN			19	2,6-DMN			24
1,8-DMN			90	2,7-DMN			67
2,3-DMN			93	2,7-DMN			29

DMN = diméthyl-naphtalène

Deuxièmement, étant donné que les nitro HAP alkylés issus de processus d'oxydation du radical nitrate et du radical hydroxyle présentent des rendements de formation différents, la différenciation des voies de formation de ces produits est possible. En effet, l'utilisation de rapports de concentrations entre différents produits de réaction permet d'obtenir des informations sur la part des réactions avec les radicaux nitrates ou hydroxyles. C'est ainsi que les rapports 2-méthyl-4-nitronaphtalène/1-méthyl-5-nitronaphtalène et 2,7-diméthyl-4-nitronaphtalène/1,7-diméthyl-5-nitronaphtalène ont été proposés comme marqueurs de la formation de nitro-HAP initiée par les radicaux nitrates (Wang et al., 2010).

## I.6 Objectifs de thèse

L'objectif de ce travail de thèse est de documenter la formation des aérosols organiques secondaires suite à l'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures aromatiques polycycliques par les principaux oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>). De ce fait, ce travail de thèse s'est articulé autour de trois objectifs principaux :

- Mise en évidence de la formation d'AOS suite à l'oxydation en phase gazeuse des HAP les plus présents dans l'atmosphère (naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène et phénanthrène) par les différents oxydants atmosphériques, afin de mesurer la propension de chaque réaction à former des aérosols.
- Caractérisation des phases gazeuse et particulaire suite à l'oxydation en phase gazeuse des HAP choisis, pour proposer les mécanismes réactionnels conduisant à la formation de l'aérosol organique secondaire.
- Caractérisation de l'évolution de l'AOS et des produits d'oxydation en phase particulaire lors de différents processus de vieillissement, dans le but de proposer des traceurs de l'AOS issu de l'oxydation des HAP.

La mise en évidence de la formation d'AOS et la caractérisation des phases gazeuse et particulaire ont été effectuées en utilisant différents systèmes expérimentaux. Un réacteur à écoulement a permis, dans un premier temps, de caractériser et de démontrer la formation d'AOS sur des échelles de temps courtes, lors de l'oxydation du naphtalène et de l'acénaphthylène par le chlore et l'ozone respectivement. Deux collaborations avec l'équipe de John Wenger à l'University College Cork (Irlande) ainsi qu'avec Bénédicte Picquet-Varrault du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil ont, dans un second temps, permis de caractériser la formation d'aérosols organiques secondaires. Différents mécanismes réactionnels ont ainsi été proposés pour l'oxydation du naphtalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène avec les principaux oxydants atmosphériques. Enfin, une troisième collaboration avec l'équipe de Neil Donahue du centre pour l'étude des particules atmosphériques (CAPS) à Pittsburgh (Carnegie Mellon University) a permis d'étudier le vieillissement de l'AOS issu de l'oxydation en phase gazeuse de deux HAP (naphtalène et acénaphthylène).



***Partie II***  
***Stratégies expérimentales et***  
***méthodologie***



## ***Partie II. Stratégies expérimentales et méthodologie***

Dans le cadre de ce travail, la formation d'aérosols organiques secondaires initiée par l'oxydation en phase gazeuse de quatre HAP (le naphthalène, l'acénaphthylène, l'acénaphène et le phénanthrène) par les principaux oxydants atmosphériques a été étudiée. Les expériences conduites à Bordeaux et celles menées dans le cadre des différents partenariats ont permis de construire au mieux une approche globale de l'aérosol organique secondaire formé suite à l'oxydation de HAP. En effet, suite aux difficultés instrumentales rencontrées au cours des expériences conduites à Bordeaux, trois collaborations ont été effectuées afin de mener à bien ce travail de thèse. Les dispositifs instrumentaux utilisés à Bordeaux sont détaillés dans les paragraphes ci-dessous ainsi que l'évolution du système expérimental. Quelques résultats présentant les difficultés rencontrées ont été présentés afin d'illustrer les changements de stratégie. Ensuite, les diverses méthodologies ainsi que les systèmes expérimentaux utilisés au cours de cette thèse dans les trois laboratoires sont décrits dans les paragraphes suivants.

L'ensemble des produits chimiques ainsi que les gaz employés dans le cadre de ce travail sont énumérés en annexe 1.

### **II.1 Photolyse laser (EPOC-Bordeaux)**

Le montage de photolyse laser a permis de mettre en évidence la formation d'AOS et d'identifier les premières étapes d'oxydation conduisant à l'aérosol. Cette approche avait été utilisée avec succès dans le cadre de la thèse de Caroline Rio (2009) portant sur la formation des AOS issus de l'oxydation en phase gazeuse de monoterpènes.

#### ***II.1.1 Cellule de photolyse***

##### ***II.1.1.1 Cellule***

Le montage expérimental décrit en détails par Boyd et al. (1995) se compose comme présenté Figure II-1, d'une cellule de réaction cylindrique en Pyrex de 70,2 cm de long et de 2 cm de diamètre interne. Deux fenêtres en quartz Suprasil vissées aux deux extrémités assurent un démontage et un nettoyage aisés. Un système de chauffage, constitué de cordons chauffants

régulés par des thermostats, a été utilisé lors d'expériences menées dans des gammes de température supérieure à la température ambiante (de 293 K à 373 K). Afin d'homogénéiser au mieux le chauffage, deux plaques en cuivre recouvrent la cellule, elles-mêmes enroulées par le cordon chauffant. Un ensemble de trois thermocouples, répartis sur la longueur de la cuve de photolyse, assure un contrôle de la température dont la variation dans les diverses expériences est de  $\pm 3$  K.

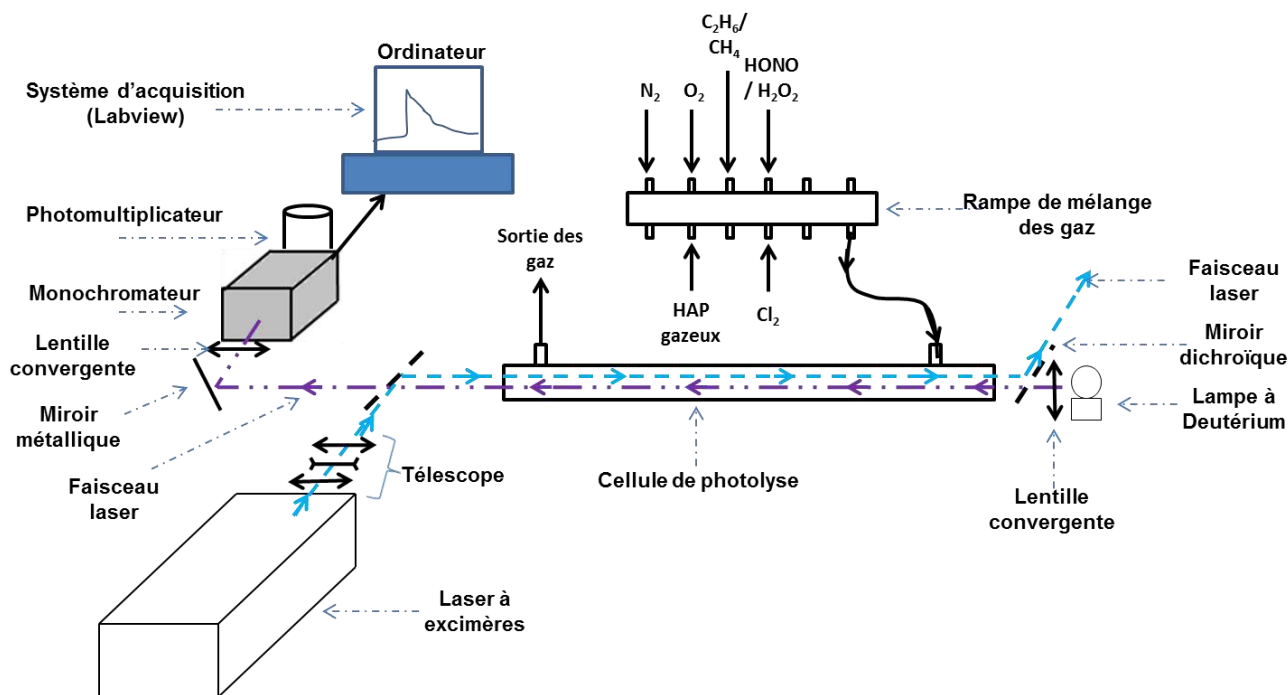
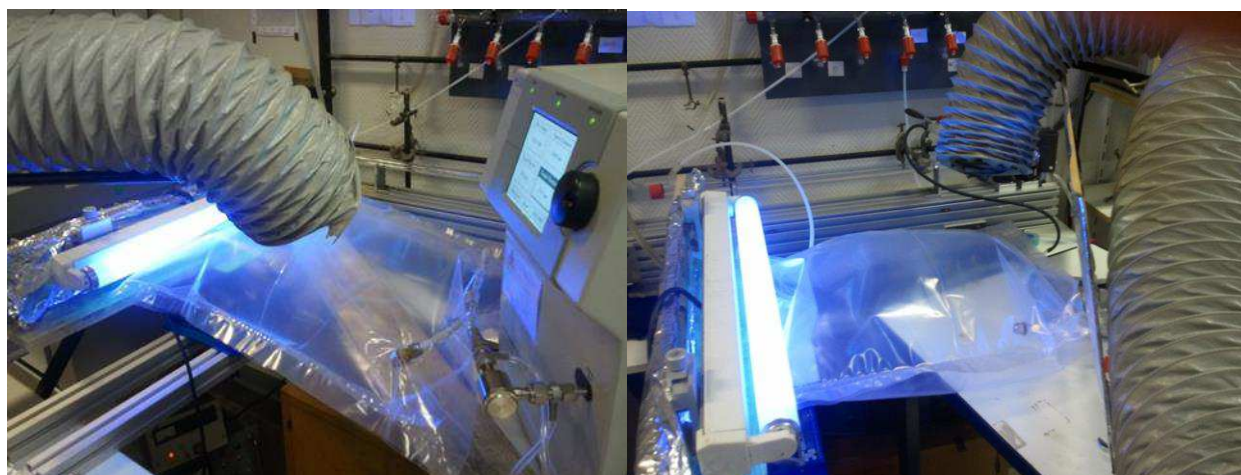


Figure II-1: Montage expérimental de la photolyse laser.

### II.1.1.2 Ballon de réaction

Un sac réactionnel en polyéthylène (PE) d'une vingtaine de litres a été fabriqué afin d'augmenter le temps de résidence des produits d'oxydation formés initialement dans la cuve de photolyse. Bien que le matériau utilisé ne soit pas optimum (absorption du rayonnement, absorption des espèces gazeuse et particulaire, réactivité,...) par rapport au téflon notamment, il s'agissait ici de mettre en évidence la formation d'AOS. La Figure II-2 présente une photo du ballon connecté à la cellule de photolyse en amont et au SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) en aval. Une vanne en sortie du ballon permet d'ajuster le débit de fuite entre le débit d'entrée ( $2 \text{ L min}^{-1}$ ) et la capacité de pompage du CPC (Condensation Particle Counter,  $1 \text{ L min}^{-1}$ ).

De plus, la photolyse en continu de l'enceinte réactionnelle doit permettre à la fois d'initier la photodégradation des produits d'oxydation, qui comme énoncé dans la partie précédente peut entraîner la formation d'AOS, mais également la formation de radicaux hydroxyles via la photolyse de HONO. Dans la région d'intérêt, de 280 nm à 500 nm, 50 % du rayonnement incident est absorbé par les parois en polyéthylène. Le temps de résidence des différentes espèces a été établi à environ 20 minutes. Aucune détermination de flux actinique n'a cependant été effectuée lors des expériences tests afin de corroborer ces hypothèses.



*Figure II-2 : Ballon de réaction en polyéthylène.*

### ***II.1.1.3 Photolyse pulsée : laser à excimères***

Les lasers à excimères appartiennent à une catégorie de laser à gaz qui émettent un rayonnement UV très énergétique durant une dizaine de nanosecondes. Cette caractéristique est fondamentale pour l'étude cinétique de réaction chimique puisque la durée d'impulsion est négligeable devant les temps de réaction rencontrés dans ce travail. Ce type de laser utilise des mélanges gazeux d'halogènes et de gaz inertes. L'association de ces molécules sous l'impulsion d'une décharge électrique permet la formation d'excimères, espèces n'existant qu'à l'état excité. La transition laser est formée par la dissociation de l'excimère induisant alors un rayonnement UV dont la longueur d'onde dépend des molécules formant l'espèce excitée. Le Tableau II-1 présente une liste non exhaustive de plusieurs associations et les longueurs d'ondes associées à l'émission laser.



*Tableau II-1 : Mélange gazeux et longueur d'onde d'émission associée d'un excimère.*

Espèces	XeF	XeCl	KrF	KrCl	ArF	ArCl	F <sub>2</sub>	NeF
$\lambda$ (nm)	351	308	248	222	193	175	157	108

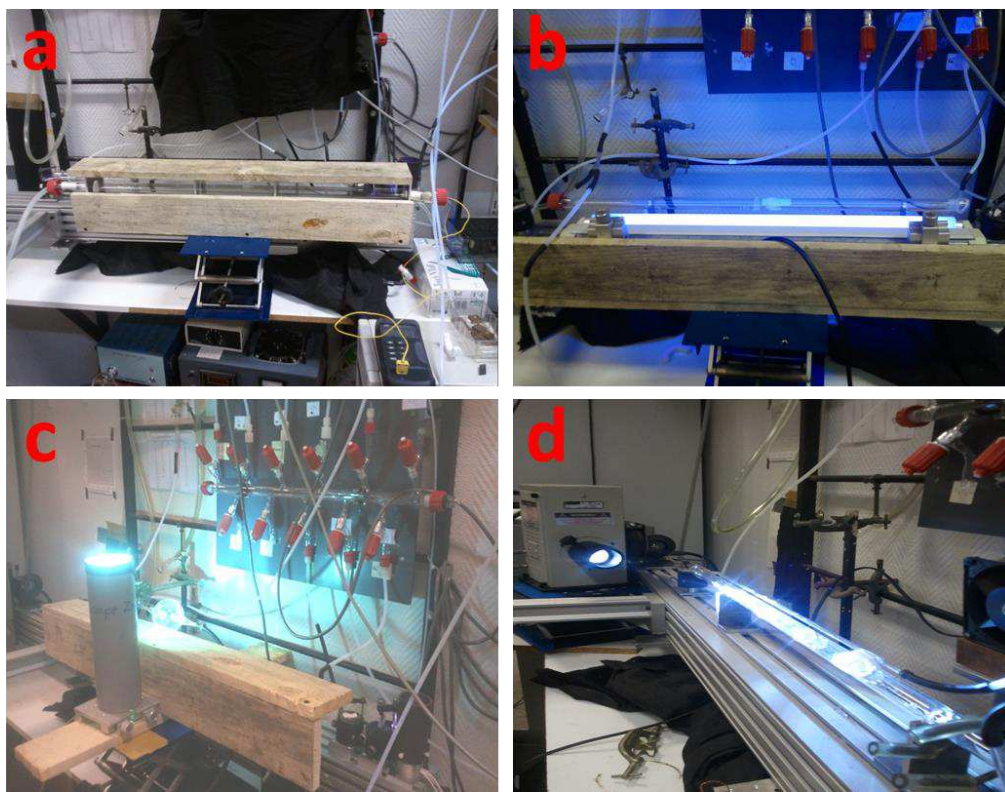
Dans le cadre de ce travail, un laser à excimères (EMG 101 Lambda Physik) a été utilisé avec les mélanges XeF et KrF. Ces différents gaz (Xe, Kr, F<sub>2</sub>) sont injectés dans la cavité laser et dilués dans de l'hélium. La proportion de chaque élément est ajustée afin d'obtenir les meilleurs rendements énergétiques avec des consommations en gaz réduites. Le faisceau laser émis traverse en sortie du laser un télescope permettant de limiter les divergences et d'obtenir un faisceau homogène à l'entrée de la cellule. La fluence du laser après avoir traversé les différents éléments optiques (télescope et miroirs dichroïques) est de l'ordre d'une dizaine de mJ cm<sup>-2</sup> en entrée de cellule. La qualité du mélange et la haute tension appliquée au sein de la cavité sont des paramètres influençant drastiquement l'énergie disponible. La détermination des rendements de photolyse via la mesure des concentrations des précurseurs radicalaires présents dans la cellule est indicateur du bon fonctionnement du laser. Des expériences d'étalonnage effectuées avant et après chaque expérience permettent de déterminer ces rendements de photolyse.

#### *II.1.1.4 Photolyse continue*

Plusieurs sources lumineuses ont été utilisées pour la photolyse du mélange réactionnel. Les montages utilisant les différents systèmes d'irradiation testés sont présentés en Figure II-3:

- <sup>a</sup> Lampe à vapeur de mercure basse pression (NIQ 120/80, Heraeus, SAS) placée dans un tube en Pyrex pour filtrer le rayonnement inférieur à 300 nm, parallèlement à la cellule de photolyse.
- <sup>b</sup> Tubes néons (Bl 350, 40W, Sylvania et Bl 368, 20W, Sylvania) placés parallèlement à la cellule de photolyse, utilisés comme source de photolyse de l'enceinte réactionnelle.
- <sup>c</sup> Lampe à vapeur de mercure haute pression (LL Hg PP, 70W, Philips) couplée avec un ballon d'irradiation en Pyrex placé en sortie de la cellule de photolyse.

- <sup>d</sup> Lampe à arc xénon (Arc Lamp Housings, 50-500W, Spectra Physics) placée en parallèle de la cellule de photolyse.



*Figure II-3 : Présentation des différents montages réalisés pour effectuer une photolyse continue.*

Lors de ces différents tests, deux approches ont été menées. Premièrement, la mise en évidence de la formation d'AOS issus de la photooxydation du naphthalène (précurseur HONO) a été entreprise en utilisant une cellule en Pyrex mais également en quartz Suprasil (pour permettre la transmission du rayonnement UV inférieur à 300 nm). Deuxièmement, des expériences d'étalonnage ont été menées pour déterminer si les différentes sources lumineuses utilisées permettaient la production en continu de radicaux hydroxyles et pouvaient ainsi induire des processus d'oxydation de multi-étapes.

### **II.1.2    *Systèmes de détection***

Plusieurs systèmes de détection ont été utilisés durant ce travail de thèse, permettant de caractériser à la fois la phase gazeuse par spectroscopie optique d'absorption UV-visible et spectrométrie de masse mais également la phase particulaire par spectroscopie optique (diffusion de Mie). L'utilisation de ces systèmes suit un ordre chronologique car les différents

instruments sont arrivés au laboratoire au cours de ce travail. Le SMPS a ainsi été disponible en fin d'année 2011 alors que les outils de spectrométrie de masse ne l'ont été qu'à partir du début de l'année 2012 pour le PTR-TOF-MS et début 2013 pour le TOF-MS pulsé.

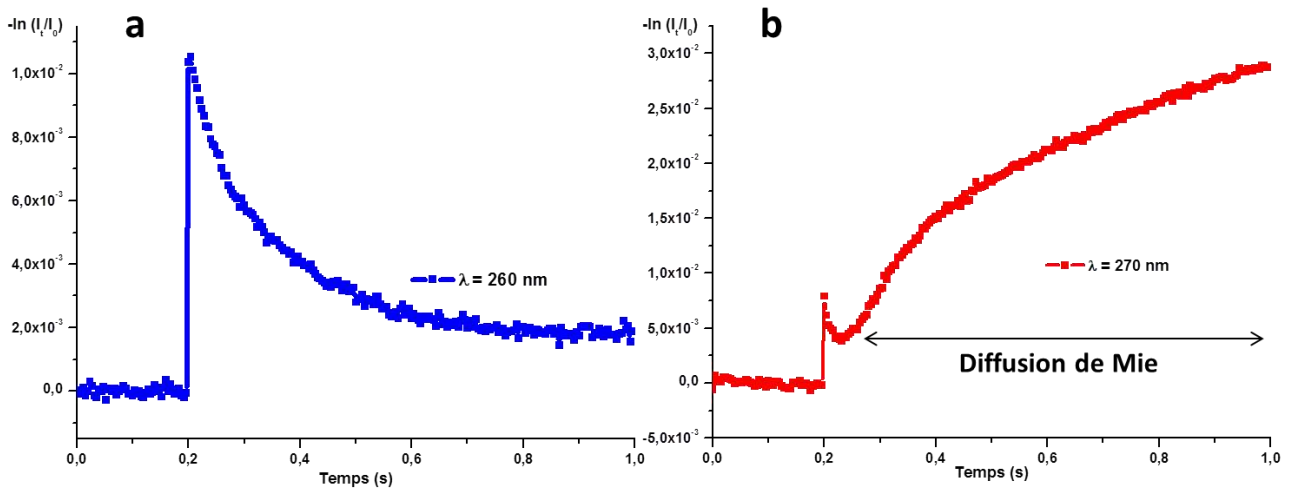
### ***II.1.2.1 Spectroscopie optique***

La lampe utilisée dans le montage (Figure II-1) est une lampe à deutérium (L2D2, Hamamatsu) placée dans l'alignement de la cellule de réaction et permettant de mesurer par absorption UV/Visible l'ensemble des espèces présentes absorbant dans le domaine de longueur d'onde d'intérêt. Le faisceau est ensuite dirigé et focalisé à l'aide d'un miroir métallique et de deux lentilles convergentes sur la fente d'entrée du monochromateur (HRP Jobin Yvon) afin de sélectionner la longueur d'onde d'analyse avec une résolution spectrale d'un nanomètre. Des calibrations du monochromateur sont effectuées de façon périodique, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression (Pen-Ray, UVP Inc.). Les photons sélectionnés sont ensuite convertis en signaux électriques à l'aide d'un photomultiplicateur (R955 Hamamatsu).

Le montage expérimental dans les conditions présentées ici (Figure II-1) a permis de quantifier et de suivre les précurseurs et produits d'oxydation en phase gazeuse à l'aide des lois (Beer-Lambert) régissant l'absorption UV/Visible (Figure II-4a). La formation d'aérosol peut être mise en évidence à l'aide de la diffusion de Mie (Figure II-4b).

### ***II.1.2.2 Système d'acquisition***

Une fois les signaux optiques convertis en courant électrique, une carte d'acquisition reliée à un ordinateur permet d'enregistrer et d'exploiter les courbes expérimentales. L'évolution de la densité optique dans la cellule de photolyse (Figure II-4a, b) est alors mesurée sur une durée totale d'une seconde. Les processus chimiques étudiés dans cette étude se déroulent typiquement sur des temps de plusieurs dizaines à centaines de millisecondes.



**Figure II-4 a :** Courbe expérimentale obtenue à 260 nm lors de la photolyse d'un mélange (dodécane +  $Cl_2$  +  $O_2$  +  $N_2$ ).

**b :** Courbe expérimentale obtenue à 270 nm lors de la photolyse d'un mélange (d-limonène +  $Cl_2$  +  $O_2$  +  $N_2$ ).

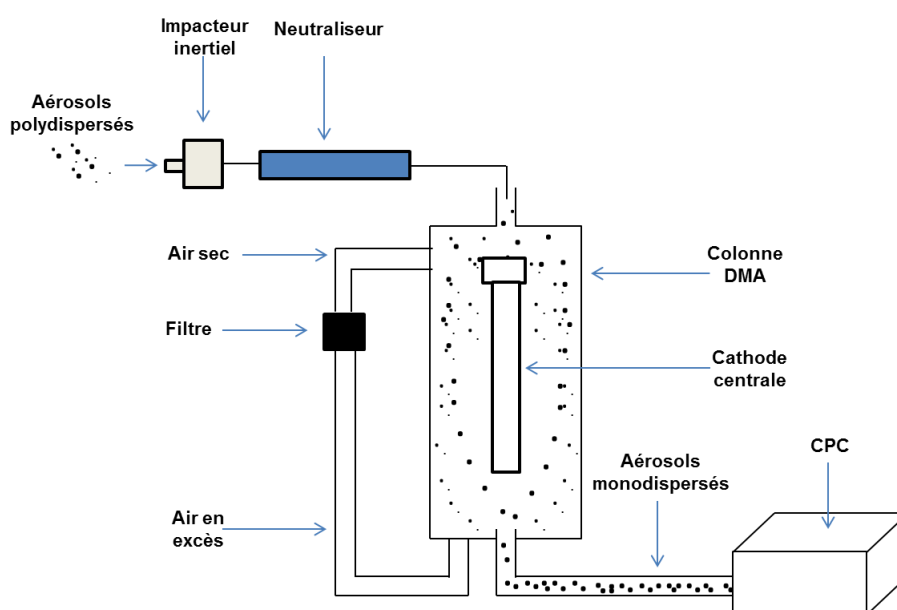
La carte d'acquisition gouverne aussi le déclenchement du laser. Un enregistrement de la ligne de base pendant 200 ms permet d'observer si le mélange réactionnel ne dérive pas au cours du temps (variation de la densité optique initiale). La lumière diffusée lors du tir laser aveugle le photomultiplicateur durant une période d'environ 50  $\mu$ s. Le nombre d'accumulations nécessaire afin d'obtenir une courbe expérimentale disposant d'un rapport signal/bruit correct dépend principalement de la nature des produits formés et de leurs sections efficaces d'absorption. Le nombre de répétition peut ainsi varier de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'acquisitions.

### II.1.2.3 Analyseur de granulométrie : SMPS

La distribution granulométrique des aérosols formés par les différents processus oxydatifs a été mesurée à l'aide d'un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, 3936, TSI), présenté Figure II-5. Le principe de fonctionnement repose sur la classification des particules selon leur mobilité électrique, dépendante de leur diamètre et de leur charge.

Le flux d'aérosols entrant dans l'appareil est une première fois discriminé par un impacteur inertiel permettant la sélection des aérosols dont le diamètre est inférieur à 1  $\mu$ m. A la sortie de l'impacteur, les particules traversent un neutraliseur bipolaire constitué d'une source

radioactive (Kr 85) de type  $\beta^-$  induisant une charge aux particules. Les aérosols sont ensuite entraînés grâce à un flux d'air sec dans le DMA (Differential Mobility Analyser, 3080 TSI). Cette partie permet de séparer les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique, la mobilité électrique étant inversement proportionnelle à ce paramètre. Un champ électrique graduel est appliqué au sein du DMA afin d'obtenir une séparation granulométrique. Les aérosols monodispersés sont alors dirigés vers un CPC (Condensation Particle Counter, 3772, TSI), appareil permettant, après passage dans une atmosphère sursaturée de butanol ayant pour objectif le grossissement rapide des aérosols, de détecter et quantifier les particules à l'aide d'un faisceau laser et d'une photodiode.



*Figure II-5 : Principe de fonctionnement d'un SMPS.*

Les deux principales parties (DMA et CPC) peuvent fonctionner indépendamment l'une de l'autre. De nombreuses expériences d'oxydation ont été entreprises seulement avec le CPC car la mise en évidence de la formation d'AOS était la principale information recherchée dans un premier temps.

#### ***II.1.2.4 Spectromètre de masse à transfert protonique : PTR-MS***

La spectrométrie de masse à transfert de protons (PTR-MS) est une technique d'analyse de COV en temps réel, développée dans les années 1990 à l'Université d'Innsbruck (Lindinger et

al., 1998). Cette technique a connu depuis de très nombreuses améliorations. Les PTR-MS étaient par exemple équipés à l'origine avec un filtre quadripolaire. Le remplacement de celui-ci par un analyseur à temps de vol (Time of Flight) a permis d'augmenter considérablement les résolutions spectrales (De Gouw et Warneke, 2007). Dans le cadre de cette thèse, un PTR-TOF-MS (Serie II, KORE) a été utilisé (Figure II-6).

L'analyse d'un COV par PTR-MS s'effectue via une ionisation chimique se basant sur le transfert de proton entre un ion hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et un COV. Cette ionisation dite « douce » permet de limiter au maximum les processus de fragmentation. Cette réaction chimique de protonation dépend du composé considéré. En fonction des affinités protoniques (AP), inhérentes à chaque espèce chimique, la réaction ne pourra avoir lieu. En effet, si celles-ci sont inférieures à celle de l'eau, c'est-à-dire  $166,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , le processus est endothermique et le transfert de proton ne se fait pas. Cependant, une grande majorité de COV dispose d'une affinité protonique supérieure à celle de l'eau : celle du naphthalène est par exemple de  $191,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Pour les COV disposant d'une courte chaîne carbonée tels que le méthane ou l'éthane ou disposant de fonctions spécifiques comme les chlorés ou les fluorés, leur détection via le PTR-MS reste difficile, voire impossible.

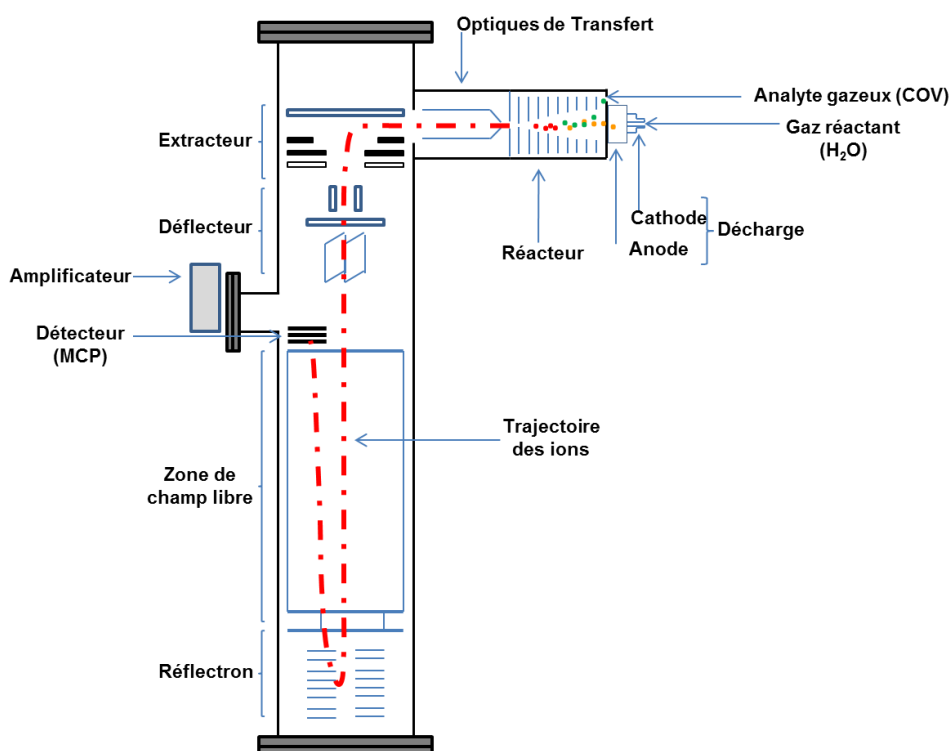


Figure II-6 : Schéma du PTR-TOF-MS.

L'appareil se partage en trois parties distinctes (Figure II-6) :

*La décharge* : elle est composée d'une anode et d'une cathode ; l'application d'une haute tension entre ces deux entités entraîne la formation d'un plasma et permet la production des ions hydronium par ionisation d'un mélange d'eau milliQ à l'état gazeux. La quantité d'eau injectée dans le système est ajustée par une vanne Millimite, la bouteille d'eau contenant l'eau milliQ est maintenue en permanence à une température de 308 K. Les pressions d'eau utilisées lors des différentes expériences varient dans une gamme de 1 à 1,5 torr.

*Le réacteur* : appelé aussi « tube de drift », d'une longueur de 9,5 cm, il est le lieu des réactions chimiques permettant la protonation des analytes. Des anneaux concentriques disposés sur l'ensemble de la longueur permettent l'établissement d'un champ électrique graduel. La pression à l'intérieur du réacteur est ajustable et fixée entre 0,9 et 1,3 torr. Les COV protonés ( $\text{COVH}^+$ ) sont alors accélérés à l'intérieur du réacteur grâce au champ électrique afin d'être transférés vers l'analyseur à temps de vol. En plus du champ de tension continue, le réacteur dispose d'un mode dit RF (radiofréquence) qui amplifie ce processus de guidage en concentrant le faisceau d'ion et permet ainsi d'améliorer significativement la sensibilité, au détriment d'une fragmentation pouvant être plus marquée. Des optiques de focalisation permettent ensuite le transfert des ions vers le système de détection.

L'augmentation de l'énergie cinétique des ions à l'intérieur du tube de drift permet de limiter la formation d'amas moléculaires (cluster) simplifiant, de fait, l'interprétation des spectres de masse et la quantification des espèces.

*L'analyseur à temps de vol* : Le faisceau d'ions provenant du réacteur est injecté dans une optique de transfert permettant la formation d'une zone de pression intermédiaire entre deux régimes extrêmes, le réacteur étant à environ 1 torr et le TOF à  $10^{-7}$  torr. Cette zone tampon, pompée grâce à une pompe turbomoléculaire (débit 255 L/s) et disposant d'une série d'orifices de 4 mm de diamètre (entrée dans l'optique de transfert) à 1 mm de diamètre (entrée dans le TOF) dispose d'un gradient de pression de  $10^{-1}$  torr à  $10^{-4}$  torr. De plus, cette partie permet d'optimiser la transmission des ions par une série de lentilles électrostatiques et d'éliminer ainsi les molécules neutres.

Par la suite, le flux ionique arrive en entrée du TOF sur l'extracteur. Celui-ci se compose d'une succession de plaques réglées à des potentiels différents conduisant à l'extraction pulsée des ions. Ceux-ci sont ensuite guidés par le déflecteur, composé de deux paires de

plaques défectrices, permettant ainsi d'ajuster la trajectoire du faisceau d'ions vis-à-vis de leur vol dans le TOF. Cet ajustement impactera significativement la quantité d'ions collectés par le détecteur. Ce dernier est constitué de MCP (Micro Channel Plates) d'un diamètre de 25 mm, permettant d'obtenir une haute sensibilité et une surface de collecte suffisamment grande. Un réflectron, composé de miroirs électrostatiques, est placé en amont du détecteur afin d'optimiser la collecte des ions au niveau des MCP. De plus, le détecteur est équipé d'un système de coupure à son entrée ayant pour but de réduire l'usure et la saturation du détecteur. Ce dispositif s'applique notamment pour les ions hydroniums produits en très grande quantité.

Les ions sont mesurés en fonction de leur temps de vol. Celui-ci est en effet basé sur l'énergie cinétique de chaque composé et est donc proportionnel à leur masse ( $m/z$ ). Ce type d'analyseur bénéficie d'une grande résolution ( $M/\Delta M = 5000$ ) permettant de séparer des espèces dont les masses molaires sont très proches, comme celles de l'isoprène ( $m/z = 69,1248$ ) et du furane ( $m/z = 69,0818$ ) par exemple.

Cet appareil permet également de travailler par transfert de charge entre un ion primaire ( $\text{NO}^+$  ou  $\text{O}_2^+$ ) et un COV ; option pouvant être particulièrement intéressante pour détecter des espèces dont les affinités protoniques ne permettent pas de travailler avec l'ion hydronium. L'ionisation est cependant plus énergétique et peut de ce fait induire des processus de fragmentation sur les composés étudiés et complexifier les spectres de masse.

### ***II.1.2.5 Spectromètre de masse à temps de vol pulsé : TOF-MS pulsé***

Un autre TOF-MS (spécialement développé par KORE Technology) a été couplé à un système de photolyse laser afin d'étudier les réactions en phase gazeuse. Conçu sur la base du montage de photolyse laser (II.1.1.1), l'utilisation de la spectrométrie de masse permet d'étudier au cours d'une seule expérience l'ensemble des espèces radicalaires et stables formées au cours des différents processus oxydatifs avec une résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde. La spectroscopie optique peut en effet être limitante lors de l'étude de mélanges très complexes, mais également lors d'études portant sur des espèces dont les sections efficaces d'absorption sont trop faibles ( $<10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ) pour être raisonnablement détectées en spectroscopie UV. Les concentrations radicalaires atteintes sont usuellement de l'ordre du ppm.



Le montage expérimental (Figure II-7) dispose donc du même système de photolyse et d'acquisition spectrale que celui présenté précédemment Figure II-1.

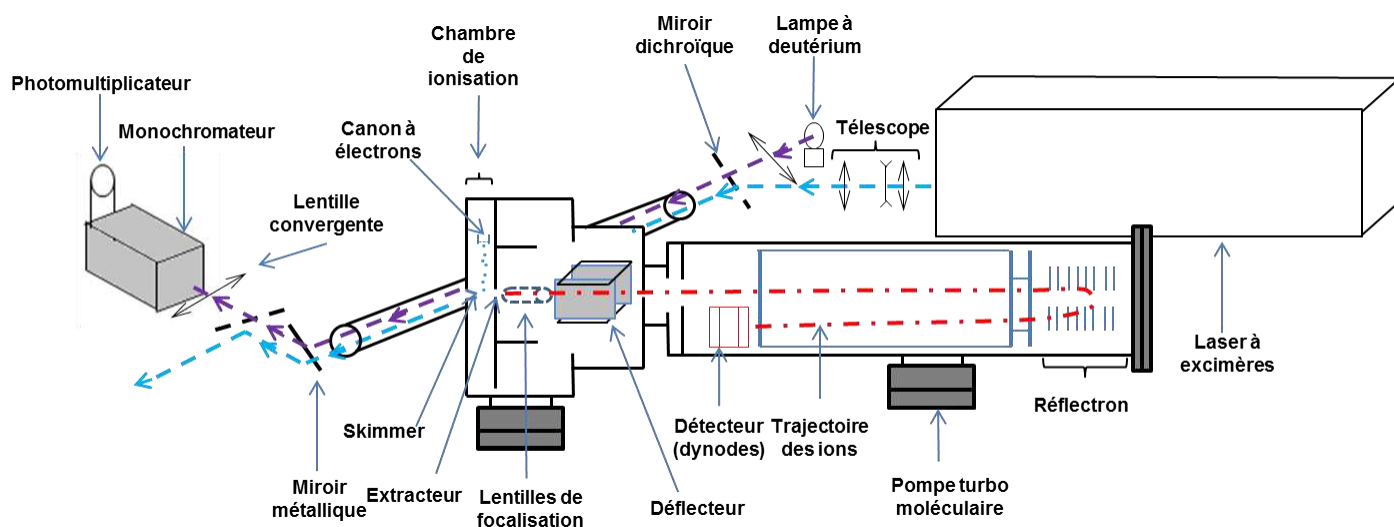


Figure II-7 : Schéma du montage de la photolyse laser couplée au TOF-MS.

Afin de coupler la cellule de photolyse avec le TOF-MS, la cuve est insérée au sein de l'appareil et dispose d'un orifice en son milieu de 160  $\mu\text{m}$  de diamètre permettant sa connexion avec le spectromètre de masse. La taille de l'ouverture a été élaborée afin de permettre à cet appareil d'étudier les réactions d'oxydation en phase gazeuse à pression atmosphérique (760 torr). Un gradient de pression est donc indispensable afin de pouvoir détecter les espèces formées au cours des processus oxydatifs par spectrométrie de masse. L'établissement de deux jets moléculaires supersoniques permet notamment d'assurer la transition de 760 torr, pression dans la cellule de photolyse, à  $10^{-5}$  torr (pression dans la chambre d'ionisation). La Figure II-8 présente le schéma des différentes zones permettant l'échantillonnage et l'ionisation du mélange réactionnel.

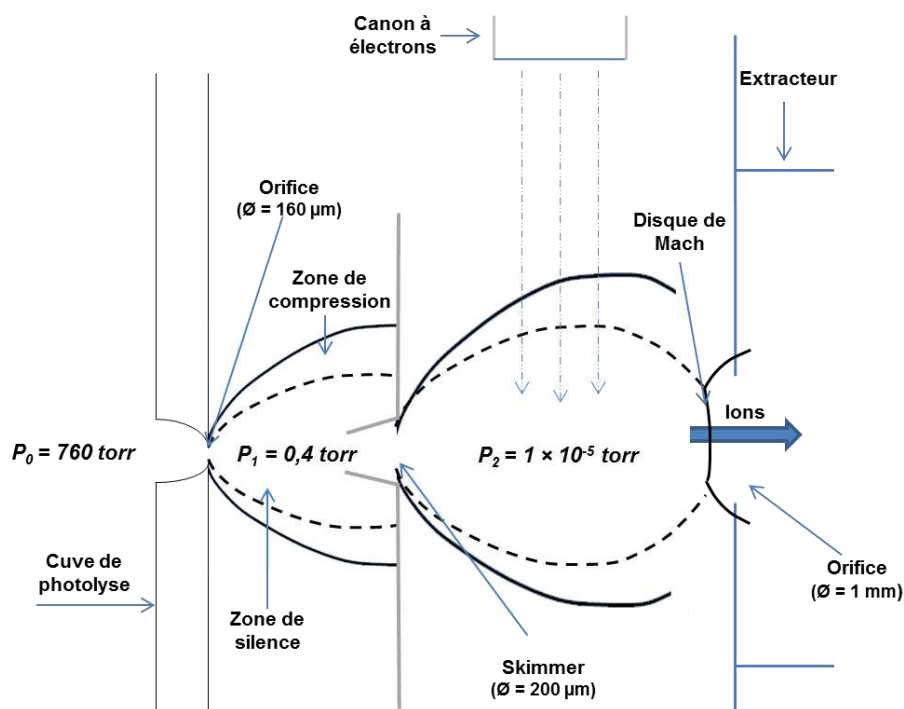


Figure II-8 : Schéma des différentes zones d'échantillonnage et d'ionisation du TOF-MS.

La taille de l'ouverture de la cellule de photolyse a été dimensionnée afin de permettre la formation d'un jet moléculaire supersonique. La structure de ce dernier, visible Figure II-8, est complexe. La partie d'intérêt dans le cas de ce montage expérimental est la zone de silence. Celle-ci peut être représentée par un cône cylindrique compris entre la zone d'expansion du jet et le disque de Mach. Le flux à l'intérieur de celle-ci est caractérisé par une grande densité liée à une concentration importante d'espèces disposant d'une masse plus élevée que le gaz vecteur (He ou N<sub>2</sub>). Les composés transitant à l'intérieur de ce cône sont alors assimilables à un fluide isentropique disposant d'une très grande vitesse de translation et limitant ainsi les mouvements verticaux. Ceci induit de facto une température perpendiculaire du flux très basse (plusieurs dizaine de K) limitant ainsi les collisions.

Les régimes de pression ainsi que la position du disque de Mach ont été calculés d'après Miller (1988). Le montage expérimental a été dimensionné afin de respecter les zones d'échantillonnage et d'ionisation (pression, flux,...). Ainsi, un skimmer de 200 microns est situé dans la zone de silence du jet issu de la cuve ; celui-ci permet la formation d'un second jet supersonique permettant d'abaisser la pression à  $1 \times 10^{-5}$  torr. Le canon à électrons est disposé afin d'ioniser par impact électronique les espèces dans la zone de silence du second jet moléculaire.

Les espèces ionisées sont ensuite accélérées via un extracteur et focalisées à l'aide de lentilles et de plaques défectrices afin de les envoyer au sein du TOF. Le principe de ce dernier a été présenté dans la partie précédente portant sur le PTR-TOF-MS.

### **II.1.3 Initiation radicalaire**

#### **II.1.3.1 Radical hydroxyle (OH)**

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et l'acide nitreux (HONO) ont été utilisés comme précurseurs de radicaux hydroxyles.

- *Photolyse de  $H_2O_2$*

La photolyse de  $H_2O_2$  est initiée par le laser à excimères à 248 nm (mélange KrF). Celle-ci entraîne la formation de deux radicaux hydroxyles. Un flux d'azote passant dans un bulleur situé en amont de la rampe à gaz (Figure II-1) contenant une solution de peroxyde d'hydrogène à 50 % permet de générer une quantité connue de précurseur suivant les concentrations désirées en radicaux hydroxyles. Les concentrations en peroxyde d'hydrogène sont mesurées par absorption UV dans la cellule de réaction.

- *Photolyse de HONO*

Plusieurs méthodes détaillées dans la littérature permettent de générer de l'acide nitreux. Parmi les différentes possibilités, celle décrite par Cox (1974) a été utilisée dans ce travail. Elle permet notamment d'obtenir des concentrations importantes en HONO (quelques  $10^{15}$  molécule  $cm^{-3}$ ) et de ce fait, en radicaux hydroxyles. La génération d'acide nitreux est basée sur la réaction entre l'acide sulfurique gazeux et le nitrate de sodium en solution aqueuse, suivant la réaction 1 :



Une solution aqueuse de 200 mL à 0,1 M de  $NaNO_2$  est placée dans un ballon tricol. Une solution de 50 ml d'acide sulfurique à 0,1 M est introduite goutte à goutte dans le système via une ampoule à brome. L'azote est utilisé comme gaz vecteur pour entraîner l'acide nitreux formé. Le ballon est maintenu dans un bain d'eau glacé. La génération de HONO est stable au

bout d'une vingtaine de minutes et ce, pour une durée de deux heures environ. Au-delà, le mélange initial doit être renouvelé car la formation d'interférents ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) devient importante. Ce système a été validé avec l'aide du laboratoire ICARE (chimie atmosphérique) d'Orléans (Mathieu Cazaunau) par l'utilisation d'un LOPAP (Long Path Absorption Photometer), appareil permettant de mesurer et quantifier spécifiquement l'acide nitreux et ces interférents. La méthode de production de l'acide nitreux a été validée en intercomparant d'une part la concentration en HONO mesurée via le LOPAP et le système de détection optique (absorption UV/Visible) et en caractérisant d'autre part les concentrations d'interférents ( $\text{NO}/\text{NO}_2$ ) pouvant être formés lors de la synthèse de l'acide nitreux. Celles-ci ont été déterminées comme étant négligeables. Les concentrations en acide nitreux sont in fine mesurées par spectroscopie d'absorption UV dans la cellule de réaction.

La formation de radicaux OH est initiée par la photolyse laser de HONO à 351 nm. Celle-ci produit parallèlement des quantités importantes de  $\text{NO}_x$ .

### ***II.1.3.2 Chlore atomique (photolyse de $\text{Cl}_2$ )***

Le dichlore (5 % dans l'azote) est directement injecté dans la rampe à gaz. Les quantités de  $\text{Cl}_2$  sont ajustées en mesurant directement les concentrations dans la cellule de réaction par absorption UV. En effet, le chlore étant corrosif, les débits sont ajustés non pas à l'aide d'un contrôleur de débit massique mais via une vanne Millimite. Les atomes de chlore sont générés par la photolyse laser du dichlore à 351 nm.

### ***II.1.3.3 Ozone ( $\text{O}_3$ )***

L'ozone est généré à l'intérieur d'une cellule en quartz par photolyse d'un mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (Perraudin, 2004). Le rayonnement de photolyse est assuré par une lampe à vapeur de mercure basse pression (NIQ 120/80, Heraeus) placée en parallèle de la cellule en quartz. Les atomes d'oxygène, formés par photodissociation du dioxygène, réagissent directement avec les molécules de dioxygène. L'ozone ainsi généré est mesuré ensuite par absorption UV. Une large gamme de concentrations d'ozone peut être produite en ajustant les paramètres suivants: la distance entre la lampe et la cellule en quartz et le rapport de mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2$ . Des calibrations du système expérimental ont permis d'établir cette gamme de concentrations

entre  $6,6 \times 10^{13}$  à  $2,5 \times 10^{15}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Une fois formé, l'ozone est directement introduit dans la cellule de réaction, sans mélange préalable dans la rampe à gaz, afin d'éviter que les processus oxydatifs ne s'initient avant l'entrée dans la cellule.

### ***II.1.3.4 Détermination des conditions initiales***

Les expériences réalisées ont été effectuées à pression atmosphérique (760 torr) et à des températures inférieures à 373 K. L'ensemble des composés ont été injectés dans la cellule de réaction sous forme gazeuse par circulation d'un gaz vecteur dans des liquides ou à la surface de solides, permettant ainsi d'entraîner la pression de vapeur saturante de l'espèce considérée. Les différents flux des espèces gazeuses ont été fixés par des contrôleurs de débits massiques (Tylan) étalonnés de façon récurrente à l'aide d'un Gillibrator.

Le système de production retenu pour l'injection des HAP est la circulation d'un flux d'azote à l'intérieur d'un tube de 70 centimètres en pyrex. Les HAP sont introduits sous forme solide puis chauffés à l'aide d'un pistolet thermique ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) ; le liquide formé par fusion est ensuite réparti régulièrement sur l'ensemble du tube afin d'obtenir un enrobage uniforme.

Les concentrations des différentes espèces sont calculées en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques :

Pour les espèces gazeuses à température ambiante, la détermination de leur pression partielle permet de les quantifier. La formule suivante (6), déduite de l'équation des gaz parfaits, permet de déterminer la concentration de l'espèce considérée :

$$P_i = P_t \frac{D_i}{D_t} \quad (6)$$

*$P_i$  est la pression partielle de l'espèce  $i$  dans la cellule en torr*

*$P_t$  est la pression totale dans la cellule, soit 760 torr*

*$D_i$  est le débit de l'espèce  $i$  dans la cellule en  $\text{L min}^{-1}$*

*$D_t$  est le débit total dans la cellule, soit  $2 \text{ L min}^{-1}$*

Pour les espèces liquides (contenues dans un bulleur) et/ou les composés solides (enrobés dans un tube en Pyrex) à température ambiante présentant des sections efficaces d'absorption suffisamment importantes, une mesure des concentrations basée sur les propriétés optiques d'absorption et suivant la loi de Beer-Lambert est utilisée (équation 7) :

$$\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \sigma \times C \times l \quad (7)$$

$I_t$  intensité transmise après l'injection de l'espèce suivie à une longueur d'onde donnée

$I_0$  intensité transmise avant l'injection de l'espèce suivie à une longueur d'onde donnée

$\sigma$  section efficace d'absorption de l'espèce considérée en  $\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$  à une longueur d'onde

$l$  longueur du trajet optique, soit 70,2 cm

$C$  concentration de l'espèce considérée introduite dans la cellule en  $\text{molécule cm}^{-3}$

Les concentrations peuvent également être déterminées via la pression de vapeur saturante des composés (équation 8) :

$$P_i = P_t \times \frac{D_{N_2} \times \frac{P_{vap}}{P_{tube}}}{D_t} \quad (8)$$

$P_i$  est la pression partielle de l'espèce  $i$  dans la cellule en torr

$P_t$  est la pression totale dans la cellule, soit 760 torr

$P_{vap}$  est la pression de vapeur saturante de l'espèce considérée à une température donnée en torr

$P_{tube}$  est la pression au sein du tube enrobé ou du bulleur, soit 760 torr

$D_{N_2}$  est le débit de gaz vecteur passant dans le bulleur ou le tube enrobé en  $\text{L min}^{-1}$

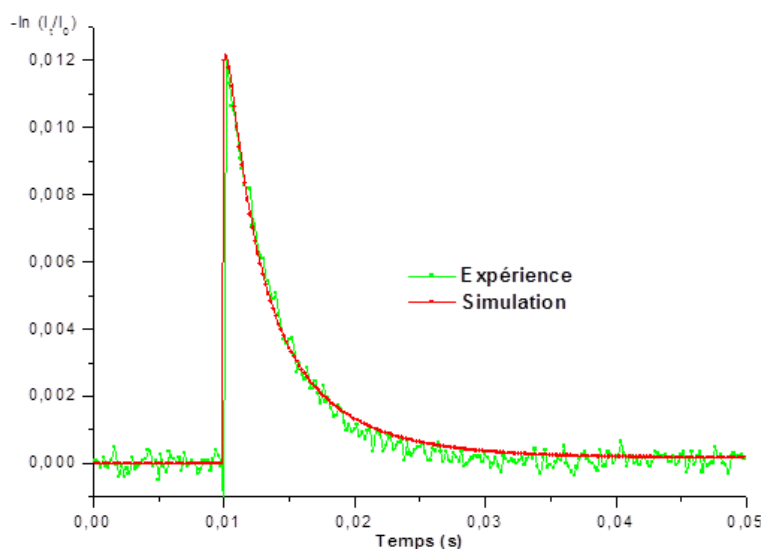
$D_t$  est le débit total dans la cellule, soit  $2 \text{ L min}^{-1}$

### II.1.3.5 Étalonnage du système

La détermination directe des concentrations en radicaux OH ou Cl n'est pas envisageable avec le montage expérimental utilisé. Or, celles-ci sont directement reliées à l'énergie du faisceau laser. La mesure des concentrations radicalaires doit être réalisée avant et après chaque série d'analyse afin de caractériser le bon état du système expérimental. Pour cela, la mise en place de l'étude de processus oxydatifs simples et parfaitement caractérisés dans la littérature

permet de quantifier les radicaux formés lors de la photolyse laser du mélange réactionnel. L'éthane a ainsi été choisi lors des réactions avec le radical hydroxyle alors que le méthane est utilisé pour les calibrations avec l'atome de chlore (les différents mécanismes sont proposés annexe 2).

La détermination des concentrations radicalaires s'effectue par absorption UV en étudiant la décroissance des radicaux peroxytes, formés lors de l'oxydation du méthane ou de l'éthane par les radicaux Cl ou OH en présence de  $O_2$ . Le mécanisme réactionnel ainsi que les sections efficaces d'absorption des différentes espèces étant parfaitement connus, le signal expérimental peut être simulé en optimisant les concentrations de peroxytes, seule variable du système de simulation (Figure II-9).



**Figure II-9 :** Courbe expérimentale et sa simulation obtenues à 270 nm lors de la photolyse d'un mélange  $(HONO + O_2 + C_2H_6)$ .

Les concentrations en peroxytes obtenues par simulation sont égales aux concentrations en radicaux OH ou Cl. Une droite d'étalonnage peut être déterminée en variant la concentration en précurseurs. On obtient alors une relation entre ce dernier et l'espèce radicalaire qui est ainsi proportionnelle aux rendements de photolyse du laser. Ces derniers ont été déterminés dans ce travail pour chaque précurseur radicalaire :  $H_2O_2$  : 3 % à 248 nm ; HONO : 2 % à 351 nm ;  $Cl_2$  : 7 % à 351 nm.

### ***II.1.4 Évolution du système expérimental***

Tout au long de ce travail de thèse, le système expérimental a évolué afin de mettre en évidence la formation d'AOS. Ainsi, nous avons pu tester un nombre important de configurations qui sont présentées dans les paragraphes suivants.

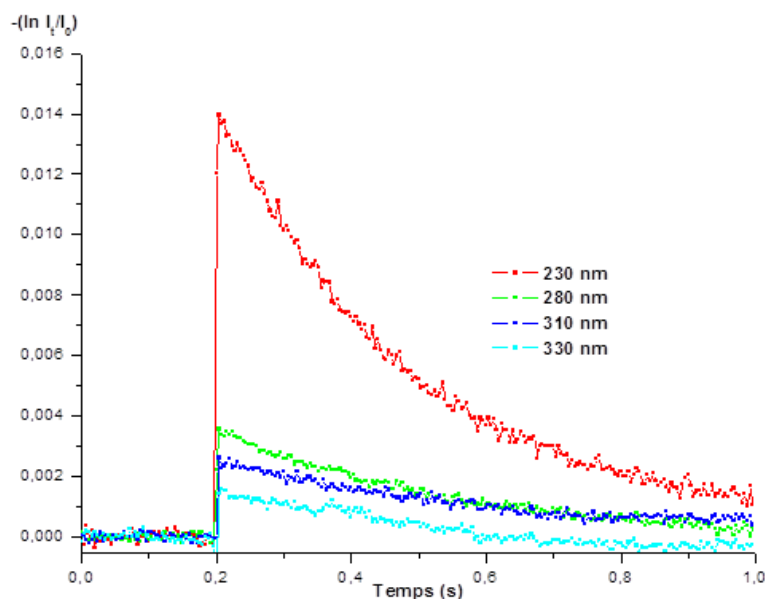
#### ***II.1.4.1 Réactivité des HAP avec les radicaux hydroxyles***

Se basant sur les travaux réalisés dans le cadre de la thèse de Caroline Rio (2009) portant sur la formation d'AOS suite à l'oxydation des monoterpènes, les premières études ont porté sur la réactivité du radical OH avec le naphtalène et le phénanthrène.

- *Formation de produits en phase gazeuse lors de la photooxydation de HAP*

Les premières expériences ont été conduites avec le peroxyde d'hydrogène en présence de naphtalène. Le système d'acquisition optique a été utilisé pour mettre en évidence la formation d'AOS ; les conditions expérimentales ont alors été optimisées pour répondre à ces besoins. De ce fait, les expériences se sont déroulées à 325 K afin de limiter la réaction parasite  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , les concentrations en peroxyde d'hydrogène étant contraintes par la quantité de radicaux OH nécessaire pour obtenir une concentration en radicaux peroxydes ou d'adduits suffisante pour être détectée par absorption UV/visible. Seule la concentration en naphtalène peut être ajustée, ce qui nécessite de travailler à 325 K afin d'obtenir une concentration suffisamment importante en HAP pour que la réaction (OH + naphtalène) soit prépondérante. Aucun signal de diffusion n'a pu être observé lors des différentes séries d'expériences menées. La spectroscopie optique a cependant permis de mettre en évidence la formation d'un produit lors de la photooxydation du naphtalène (Figure II-10).





**Figure II-10** : Courbes expérimentales obtenues à différentes longueurs d'onde lors de la photolyse d'un mélange (naphtalène +  $O_2$  +  $H_2O_2$ ) à 325 K.

Le phénanthrène a ensuite été testé, sa faible pression de vapeur saturante laissant supposer une plus grande facilité à former des AOS suite à son oxydation par les radicaux hydroxyles. Pour les mêmes raisons que le naphtalène, le travail s'est déroulé à 373 K mais comme précédemment, la formation d'AOS n'a pas non plus été observée.

Le peroxyde d'hydrogène a ensuite été abandonné au profit de l'acide nitreux. L'utilisation de ce dernier présente l'avantage de limiter la compétition ( $OH + HAP$ ) vs ( $OH + H_2O_2/HONO$ ). Les rendements de photolyse sont en effet plus importants avec HONO qu'avec  $H_2O_2$  (2 % vs 0,3 %). Les constantes de vitesse des réactions ( $OH + H_2O_2$ ) et ( $OH + HONO$ ) sont respectivement égales à  $2 \times 10^{-12}$  molécule  $cm^{-3} s^{-1}$  et  $6 \times 10^{-12}$  molécule  $cm^{-3} s^{-1}$  (Atkinson et al., 2004) à température ambiante. Ceci permet donc de diminuer les concentrations d'acide nitreux à utiliser, mais également de réduire les concentrations en HAP. Les expériences avec le naphtalène se déroulent alors à température ambiante, les processus de condensation peuvent ainsi être favorisés.

Le changement de précurseur de radicaux hydroxyles n'a pas non plus permis d'observer la formation d'aérosol. Comme lors des différentes expériences avec  $H_2O_2$ , la mise en évidence d'une réactivité a néanmoins été observée. La taille des particules pouvant être un paramètre

limitant à l'observation par diffusion de Mie de la formation des aérosols, un compteur de particules a également été connecté en sortie du réacteur. L'utilisation du CPC n'a pas permis de mettre en évidence la formation d'AOS lors de la photooxydation du naphthalène et du phénanthrène dans ces conditions.

- *Variation des temps de résidence dans les systèmes expérimentaux*

Se basant sur les premiers travaux entrepris en chambre de simulation atmosphérique, dans lesquels les temps de résidence des différentes espèces sont bien plus importants (de l'ordre de la dizaine de minutes) que dans le réacteur (de l'ordre de la seconde), la durée d'exposition des composés a été augmentée. Les différents tests ont été réalisés à température ambiante avec un mélange de naphthalène et d'acide nitreux en présence d'oxygène. Les débits ont dans un premier temps été divisés jusqu'à un facteur 10, soit un débit total de  $0,2 \text{ L min}^{-1}$  correspondant à un temps de résidence de l'ordre de la minute. Le mélange réactionnel issu de la cellule de photolyse a été dans un second temps envoyé dans un ballon permettant d'obtenir des temps de résidence de plusieurs minutes (Figure II-2 : Ballon de réaction en polyéthylène.. Le compteur de particules permettait de suivre la formation d'AOS. Cependant, ces différents tests se sont avérés eux aussi non concluants pour la formation de particules.

- *Photolyse des HAP*

Dans les quelques études parues sur la formation d'aérosol suite à l'oxydation de HAP, l'ensemble des chambres de simulation atmosphérique était irradié en continu, permettant d'une part la consommation totale du précurseur de radicaux mais également la photolyse de composés susceptibles de former des AOS (Healy et al., 2012). Plusieurs systèmes permettant de photolyser en permanence le mélange réactionnel ont donc été testés. Le paragraphe II.1.1.4 ainsi que les Figure II-2 et Figure II-3 présentent les différents montages et sources lumineuses utilisés. L'ensemble des tests réalisés dans le cadre de la photooxydation du naphthalène ( $\text{HONO} + \text{O}_2$ ) n'ont néanmoins pas permis de mettre en évidence la formation d'aérosols. De plus, des expériences d'étalonnage avec l'éthane et l'acide nitreux ont été menées avec les diverses sources lumineuses ainsi que les deux cellules de réaction (quartz et pyrex) afin de déterminer si les différentes irradiations permettaient de produire en flux continu des radicaux hydroxyles. Pour l'ensemble de ces configurations, aucune modification des courbes expérimentales n'a été observée indiquant que les sources utilisées ne sont pas assez puissantes pour induire la photodissociation de HONO in situ.

#### ***II.1.4.2 Réactivité des produits d'oxydation du naphthalène avec OH***

La photooxydation en phase gazeuse par le radical hydroxyle des principaux produits d'oxydation du naphthalène commercialement disponibles a été étudiée afin de discerner si la formation des AOS nécessite une ou plusieurs étapes d'oxydation.

Le phthalaldéhyde ( $C_8H_6O_2$ ) ainsi que le phthalique anhydride ( $C_8H_4O_3$ ) ont été utilisés comme précurseurs d'AOS en présence d'acide nitreux et d'oxygène. Seule la formation d'aérosols, suivie via le CPC, a été étudiée lors d'expériences menées dans la cuve de photolyse mais également dans le ballon en PE irradié par les deux types de néons (BI 350 et BI 368). Aucune formation d'AOS n'a pu être observée dans ces conditions.

#### ***II.1.4.3 Validation du système expérimental : utilisation du chlore***

Le système expérimental a ensuite été testé avec des composés qui, lors d'expériences conduites au sein du laboratoire, avaient démontré leur forte propension à former des aérosols.

- *Étude de la réaction d'oxydation du d-limonène en présence de chlore atomique*

La réaction d'oxydation du d-limonène par le chlore produit de fortes concentrations d'aérosols, comme présenté sur la Figure II-4b. Le choix du chlore a été fait afin de valider le montage expérimental avec un mécanisme simple et sans réaction parasite, ( $Cl + Cl_2$ ) étant très lente ( $1,5 \times 10^{-16}$  molécule  $cm^{-3} s^{-1}$ ; Hutton et Wright, 1965) devant la réaction ( $Cl + d$ -limonène) ( $6,4 \times 10^{-10}$  molécule  $cm^{-3} s^{-1}$ ; Finlayson-Pitts et al., 1999).

- *Étude de la réaction d'oxydation du dodécane en présence de chlore atomique*

Lors des expériences conduites par spectroscopie optique sur la réaction (dodécane + Cl) en présence d'oxygène, aucun aérosol ne fut observé. En effet, comme le montre la Figure II-4a, seuls des radicaux peroxytes ont pu être identifiés. Des expériences similaires ont ensuite été réalisées après la réception du SMPS. Celles-ci ont démontré la formation importante d'AOS laissant supposer, comme dans le cas des HAP, que la taille des particules était trop petite pour pouvoir les observer par diffusion de Mie. Cependant, comme énoncé dans le paragraphe

*II.1.4.a*, cette hypothèse ne fut pas confirmée avec le naphthalène dans des conditions similaires.

- *Réaction du naphthalène avec le chlore atomique*

Contrairement à l'oxydation du naphthalène par le radical hydroxyle, la réaction du chlore avec le naphthalène en présence d'oxygène conduit à la formation d'aérosols organiques secondaires, qui a pu être observée cette fois via le CPC.

#### ***II.1.4.4 Réactivité des HAP en présence d'ozone***

- *Réaction du naphthalène avec l'ozone*

L'ozone a été testé à la fois dans la cellule de réaction en Pyrex mais également dans le ballon en PE. Cependant, une réaction gaz-surface avec ce dernier conduit immédiatement à la formation d'aérosols interdisant l'utilisation de ce système basique pour étudier les réactions avec l'ozone. De par la faible réactivité du naphthalène vis-à-vis de l'ozone et les concentrations d'ozone pouvant être produites par le générateur, la réaction d'ozonolyse du naphthalène n'a pu être étudiée. De par les faibles constantes de vitesse d'ozonolyse en phase gazeuse de l'acénaphthène et du phénanthrène, ces deux derniers HAP n'ont pas non plus pu être testés.

- *Étude de la réaction d'ozonolyse de l'acénaphthylène*

L'acénaphthylène présente une structure chimique lui conférant une forte réactivité vis-à-vis des différents oxydants atmosphériques et en particulier de l'ozone. Sa constante de vitesse d'ozonolyse en phase gazeuse est en effet trois ordres de grandeur plus élevée que celles des autres HAP étudiés. Les premiers tests réalisés dans la cellule de photolyse ont démontré un fort potentiel de ce composé à former des aérosols en présence d'ozone. L'utilisation du PTR-TOF-MS a également permis d'identifier les principaux produits d'oxydation formés en phase gazeuse.

Suite aux difficultés expérimentales rencontrées durant les expériences menées à Bordeaux, trois collaborations ont été entreprises. Celles-ci se sont déroulées en chambre de simulation atmosphérique. L'étude des réactions d'oxydation des HAP avec les principaux oxydants

atmosphériques pouvait ainsi s'effectuer sur des échelles de temps plus importantes conduisant à la formation d'espèces plus oxydées et pouvant contribuer à la formation d'AOS.

## **II.2 Étude de la formation d'AOS en chambre de simulation atmosphérique (Projet EUROCHAMP 2 SOAP, Cork)**

Le projet EUROCHAMP 2 SOAP (Secondary Organic Aerosols from Polycyclic aromatic hydrocarbons) a été élaboré en collaboration avec l'équipe de John Wenger (University College Cork, Irlande). La campagne d'expériences en chambre de simulation atmosphérique s'est déroulée du 30 mars 2012 au 21 avril 2012, en vue d'étudier l'importance du rôle des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans la formation des AOS. Le montage de ce projet a été motivé par deux axes majeurs : 1) étudier la réactivité des HAP avec les radicaux hydroxyles sur des temps plus importants afin de caractériser à la fois la phase particulaire et la phase gazeuse ; 2) caractériser la formation des AOS issus de processus d'oxydation des HAP par le chlore atomique et l'ozone.

Trois principaux axes ont ainsi été développés :

Les oxydations du naphthalène, de l'acénaphthylène, de l'acénaphthène et du phénanthrène en phase gazeuse à température ambiante et pression atmosphérique par les principaux oxydants diurnes (OH, O<sub>3</sub>, Cl) ont été étudiées au cours de ce projet. Un total de 38 expériences a pu être effectué dans la chambre de simulation atmosphérique CRAC1.

L'élaboration de mécanismes conduisant à la formation d'AOS à partir de l'oxydation en phase gazeuse de HAP a pu être effectuée en caractérisant à la fois la phase gazeuse (par PTR-TOF-MS, Bordeaux) et la phase particulaire (par ATOF-MS). La caractérisation simultanée des différentes phases via des techniques de mesure en ligne est une première pour l'étude de l'oxydation des HAP en phase gazeuse.

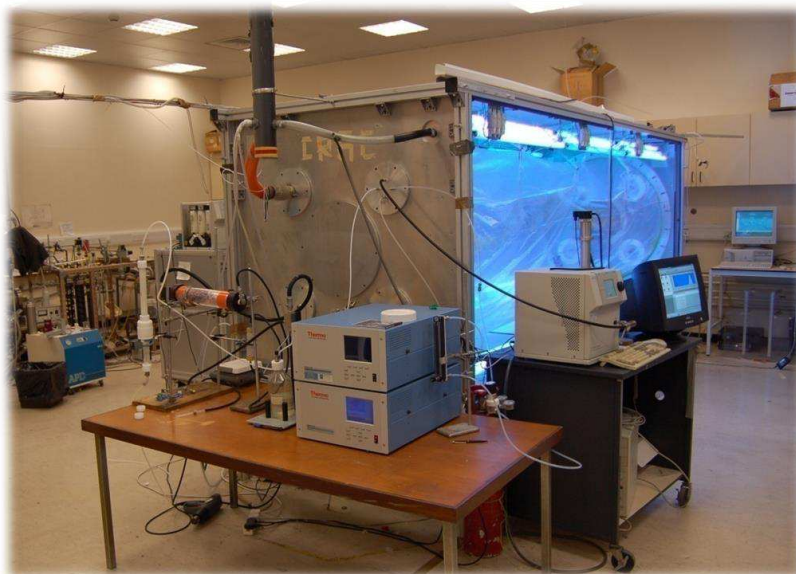
Les constantes de vitesse d'oxydation des HAP par le chlore atomique n'étant que très peu documentées, seule la constante de vitesse (chlore + naphthalène) est actuellement disponible dans la littérature. Leur détermination a donc été entreprise dans le cadre de ce projet. Celles-ci ont été mesurées en utilisant la technique de cinétique relative détaillée dans

le paragraphe II.5.1.1. Le méthanol et l'acétone ont été utilisés comme référence pour la réaction (Cl + naphthalène) alors que le 1,3,5-triméthylbenzène et l'isoprène ont été choisis comme références pour l'acénaphtylène et l'acénaphène.

## **II.2.1 Chambre de simulation atmosphérique de Cork : CRAC1**

### **II.2.1.1 CRAC 1**

La chambre de simulation atmosphérique CRAC1 utilisée dans le cadre de ce projet (Figure II-11) est opérationnelle depuis 2002 et a été décrite en détails par Thüner et al. (2004). Elle se compose d'un cylindre en Téflon FEP d'un volume de 3,91 m<sup>3</sup> (longueur 4,1 m ; diamètre 1,1 m ; épaisseur du téflon 0,127 mm) scellé à chaque extrémité par deux plaques en aluminium recouvertes de Téflon FEP. Le rapport volume/surface (0,24 m) permet de minimiser les interactions gaz-surface ainsi que les pertes aux parois des espèces gazeuses et particulaires. L'enceinte réactionnelle est entourée de deux jeux de tube fluorescents (néons) pouvant fonctionner indépendamment les uns des autres. Ceux-ci sont composés de 16 néons Philips TL 12 (40W) disposant d'un maximum d'émission à 310 nm et de 12 néons Philips TL 05 (40W) dont le  $\lambda_{\text{max}}$  est à 360 nm. La chambre de simulation est balayée et nettoyée avec de l'air sec purifié généré par un système de purification (Zander KMA 75) permettant de réduire les concentrations en NO<sub>x</sub> et COV à moins de 10 ppb. La pression à l'intérieur de la chambre est contrôlée à l'aide d'un capteur de pression et est fixée entre 0,1 et 1 torr au-dessus de la pression atmosphérique. La température ainsi que l'humidité relative dans la chambre sont mesurées à l'aide d'un capteur de point de rosée (Vaisala DM 70). Deux ventilateurs situés à chaque extrémité de la chambre sont utilisés pour assurer un mélange rapide des gaz dans l'enceinte réactionnelle. Les plaques en aluminium placées aux extrémités permettent de soutenir le système optique du spectromètre infrarouge (non opérationnel dans le cadre de cette étude), mais disposent également d'une grande série de connectiques utilisées pour relier les instruments de mesure à la chambre et injecter les différents réactifs étudiés. Enfin, l'enceinte réactionnelle est entourée de plaques en aluminium montées sur une armature métallique afin de supporter le système d'irradiation et de protéger les utilisateurs contre le rayonnement UV.



*Figure II-11* : Chambre de simulation atmosphérique, CRACI, de l'Université College Cork.

### ***II.2.1.2 Protocole expérimental***

La chambre est balayée avec de l'air purifié à un débit de  $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  pendant un minimum de quatre heures avant chaque expérience. De plus, un nettoyage est entrepris avant chaque analyse afin d'avoir une enceinte réactionnelle la plus propre possible. Pour cela, une injection d'ozone en forte concentration (environ 1 ppm) couplée à l'utilisation de l'ensemble des néons et d'un balayage d'air purifié permet d'assurer une bonne élimination des espèces résiduelles. Suite à l'injection répétée de HAP et à la faible réactivité de certains d'entre eux vis-à-vis de l'ozone, cet oxydant a été parfois remplacé par le chlore atomique. Les expériences sont démarrées lorsque les concentrations en particules résiduelles sont inférieures à  $200 \text{ particules cm}^{-3}$ . La température avant chaque analyse est de  $293 \text{ K} (\pm 2 \text{ K})$  et l'humidité relative est inférieure à 1 %. Les HAP sont d'abord injectés dans l'enceinte réactionnelle en balayant avec de l'air purifié un creuset porté à température à l'aide d'un pistolet thermique. La masse de HAP déposée dans le creuset est calculée pour obtenir une concentration de précurseurs aromatiques à l'intérieur de la chambre d'environ 300 ppb. Les différents oxydants sont ensuite injectés comme décrit dans le paragraphe suivant. Les concentrations en HAP sont suivies en ligne par le PTR-TOF-MS. Une fois le système stable et le mélange réactionnel homogène, les néons sont allumés. Les différents instruments (SMPS et PTR-TOF-MS), décrits en détails dans les paragraphes *II.1.2.3 et 4*, ainsi que

l'ATOF-MS permettent de caractériser et de quantifier la formation des aérosols organiques secondaires ainsi que les différents mécanismes mis en jeu.

### II.2.1.3 Initiation radicalaire

- *Formation des radicaux hydroxyles*

L'oxydation des HAP par les radicaux hydroxyles a été menée comme à Bordeaux avec deux types de précurseurs permettant ainsi d'étudier l'impact des concentrations en oxydes d'azote sur la formation des AOS.

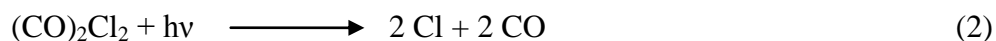
Premièrement, l'acide nitreux est généré selon la méthode décrite dans le paragraphe II.1.3.1. Un flux d'air purifié (3 L min<sup>-1</sup>) permet d'entraîner l'acide nitreux produit dans le tricol vers la chambre de simulation. Deuxièmement, les expériences sans oxyde d'azote ont été effectuées en utilisant du peroxyde d'hydrogène. Un volume connu d'une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 50 % est injecté directement dans la chambre via un ballon chauffé sous flux d'air purifié. Les concentrations ainsi obtenues en radicaux hydroxyles lors des différentes expériences étaient de l'ordre de 3 × 10<sup>6</sup> molécule cm<sup>-3</sup> et 8 × 10<sup>6</sup> molécule cm<sup>-3</sup> en utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'acide nitreux comme précurseurs de radicaux OH.

- *Génération d'ozone*

L'ozone est produit grâce à un générateur à décharge électrique. Un étalonnage de l'appareil a permis de déterminer une production de 9 ppb s<sup>-1</sup> d'ozone avec un flux de dioxygène en amont de l'appareil de 2,5 L min<sup>-1</sup>. La concentration utilisée lors des expériences d'ozonolyse était de l'ordre de 7 × 10<sup>12</sup> molécule cm<sup>-3</sup>.

- *Formation du chlore atomique*

Les atomes de chlore ont été générés par photolyse du chlorure d'oxalyde ((CO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>). Cette source de Cl a déjà été utilisée dans la littérature et permet d'obtenir des quantités importantes de chlore atomique sans production d'espèces parasites (Baklanov et Krasnoperov, 2001) :



L'injection du chlorure d'oxalyde suit la même démarche que celle du peroxyde d'hydrogène. Le ballon n'a cependant pas besoin d'être chauffé du fait de la pression de vapeur saturante



élevée du chlorure d'oxalyle. En fonction des différentes expériences menées et donc du volume de chlorure d'oxalyle injecté, les concentrations en chlore atomique variaient de  $0,8 - 1 \times 10^7$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  à  $5 - 6 \times 10^7$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ .

#### ***II.2.1.4 Outils analytiques***

Les différentes techniques utilisées dans ce projet ont permis de caractériser à la fois les phases gazeuse et particulaire via des techniques de mesure en ligne.

- *Mesure en ligne*

Les concentrations d'oxydes d'azote et d'ozone ont pu être suivies et quantifiées par des analyseurs connectés à la chambre de simulation (Thermo 42i, Thermo 49i). Les différents précurseurs gazeux, ainsi que les produits d'oxydation ont pu être identifiés et suivis via le PTR-TOF-MS (paragraphe II.1.2.3). La distribution granulométrique ainsi que la quantification des aérosols formés ont été déterminées à l'aide d'un SMPS (TSI 3934). La caractérisation chimique des aérosols a été effectuée par ATOF-MS (analyseur d'aérosols par spectrométrie de masse à temps de vol). Cet appareil (TSI 3800) a été conçu pour échantillonner individuellement des particules de 100 à 3000 nm de diamètre, afin d'en déterminer la composition chimique en temps réel. Comme présenté Figure II-12, les aérosols sont collectés à pression atmosphérique à une vitesse de  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  via une buse sonique. Ils sont ensuite focalisés et accélérés à l'aide de lentilles aérodynamiques pour être transférés vers le module de granulométrie. Deux photodiodes pompées par des lasers Nd:YAG (doublés à 532 nm, CrystaLaser) permettent de déterminer la taille des particules : la vitesse d'un aérosol étant dépendante de son diamètre aérodynamique, le temps nécessaire pour qu'une particule parcourt la distance entre les deux faisceaux sera proportionnel à sa taille. L'aérosol est ensuite focalisé vers la zone de photoablation. L'utilisation de la quatrième harmonique d'un laser Nd:YAG permet de dessorber et d'ioniser les espèces composant l'aérosol ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ,  $1 \text{ mJ/pulse}$ ,  $1 \times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$ , Big Sky Laser). Deux tubes à temps de vol permettent de détecter les ions chargés positivement, d'une part et négativement, d'autre part. Les ions sont séparés par deux extracteurs placés de part et d'autre de la zone de photoablation. L'application de champs électriques positif et négatif permet de diviser les ions en deux modes. Suite à des problèmes instrumentaux, seul le mode positif a pu être utilisé au cours de cette campagne. Cependant, les produits d'oxydation des HAP sont ionisés principalement en mode positif de par les fonctions chimiques formées (aldéhyde, cétone, ...).

La perte d'information n'a donc que peu d'impact sur la caractérisation de la phase particulaire.

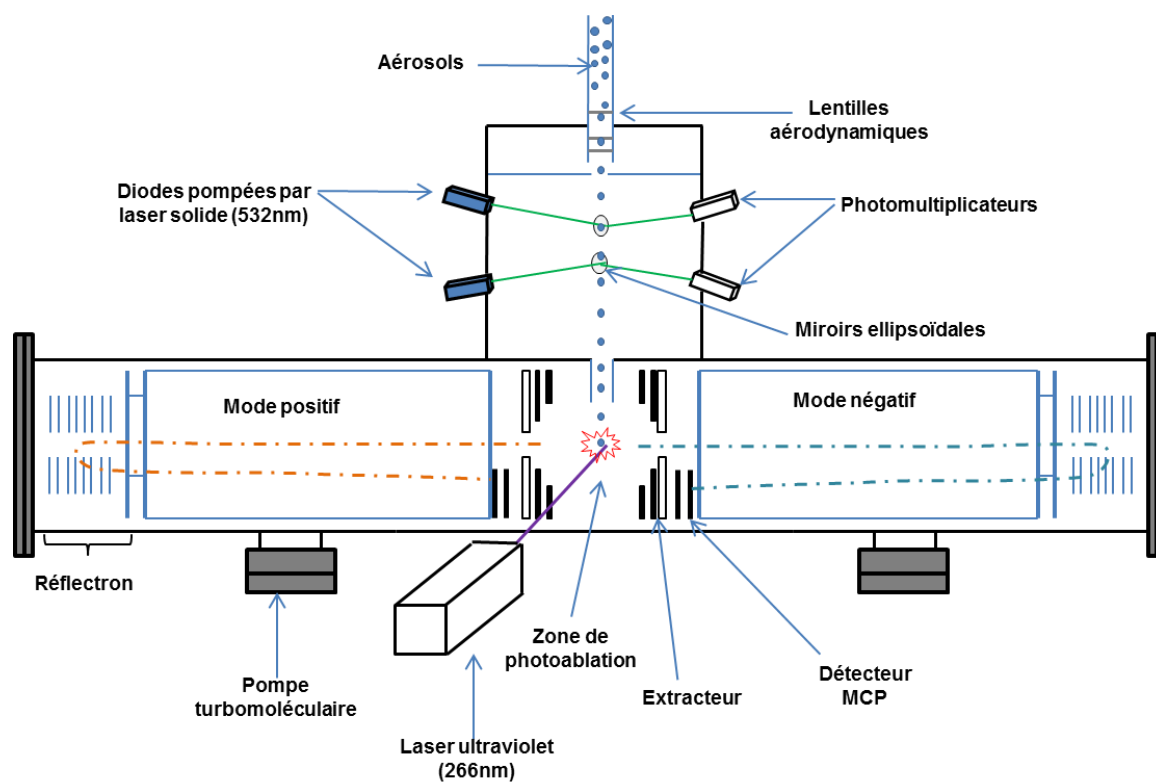


Figure II-12 : Schéma de l'ATOF-MS.

Dans un premier temps, l'utilisation du laser à 90 % de son énergie maximale, soit environ 1mJ/flash, permet d'obtenir des spectres de masse présentant une forte fragmentation. Ces données sont importantes pour déterminer des informations structurales sur les composés présents sur l'aérosol. Dans le cas de l'oxydation des HAP, l'abondance de fragments à faible masse moléculaire permet de déterminer si les produits d'oxydation sont issus de processus oxydatifs conduisant à des ouvertures ou des rétentions de cycles aromatiques (Chen, 2012 ; Healy et al., 2012). Dans un second temps, l'énergie du laser a été abaissée à 20 % de sa puissance pour limiter la fragmentation et préserver ainsi la structure chimique des produits d'oxydation. Les composés formés au cours des différentes expériences d'oxydation peuvent alors être identifiés. Il est à noter que les données issues des différents spectres de masse obtenus via l'ATOF-MS ne permettent pas de quantifier les composés discriminés.

- *Prélèvements sur filtres*

Afin de quantifier les produits constituant la phase particulaire, des prélèvements sur filtres en fibre de verre (GF/F,  $\varnothing = 47$  mm, Whatman) ont été réalisés. Afin d'éliminer toutes traces d'interférents, ceux-ci ont été préalablement nettoyés par trois extractions successives aux ultrasons dans du dichlorométhane avant d'être calcinés, après séchage, à 450°C pendant 5 heures. L'échantillonnage des particules se déroule à un débit de 13 L min<sup>-1</sup>. Avant d'être impactées sur le filtre, les phases gazeuse et particulaire sont séparées par un filtre à charbon actif d'une longueur de 1 mètre afin d'en éliminer les espèces volatiles. Un blanc avant chaque analyse a été prélevé pendant une durée de 40 minutes afin d'obtenir le bruit de fond de la matière particulaire contenue dans la chambre de simulation atmosphérique. Les temps d'échantillonnage lors des différentes expériences étaient de 15 à 40 minutes. Ceux-ci étaient ajustés grâce aux données fournies par le SMPS afin d'obtenir une concentration de particules de l'ordre de 300  $\mu\text{g}$  de particules sur les filtres. Leur analyse n'a pu être réalisée dans le cadre de ce travail de thèse mais fera l'objet d'une étude complémentaire.

### **II.3 Étude de la réactivité des HAP en présence du radical nitrate (Créteil)**

Le projet a porté sur l'étude de l'oxydation en phase gazeuse des HAP initiée par le radical nitrate ( $\text{NO}_3$ ) afin d'évaluer la formation d'AOS et la réactivité des HAP. Les expériences se sont déroulées au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil du 17 juin au 15 juillet 2013 en collaboration avec Bénédicte Picquet-Varrault. La chambre de simulation atmosphérique (CSA) a été utilisée dans le cadre de ce travail. Cette collaboration a été motivée par trois axes majeurs : 1) étudier la réactivité des HAP avec le radical nitrate et mettre en évidence pour la première fois la formation d'aérosol organique secondaire qui peut en résulter ; 2) caractériser les produits d'oxydation en phase gazeuse par des approches complémentaires afin de proposer des mécanismes d'oxydation conduisant à la formation d'AOS ; (3) mesurer les constantes de vitesse d'oxydation de trois HAP gazeux en présence du radical nitrate.

Les réactions par le radical  $\text{NO}_3$  du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène en phase gazeuse ont été étudiées au cours de ce projet à température ambiante et pression atmosphérique.

L'élaboration de mécanismes d'oxydation des HAP conduisant à la formation d'AOS a pu être effectuée en caractérisant la phase gazeuse par deux techniques de mesure simultanées et complémentaires : la spectrométrie de masse (par PTR-TOF-MS, Bordeaux) et la détection infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).

La réactivité des HAP par le radical nitrate n'étant que très peu documentée, la détermination des constantes de vitesse d'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène a été entreprise au cours de ce projet. Celles-ci ont été mesurées dans le cas de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène en utilisant la technique de cinétique relative détaillée dans le paragraphe II.5.1.1. La cinétique du naphthalène a été mesurée de façon absolue. L'isoprène a été utilisé comme référence lors de la réaction ( $\text{NO}_3 + \text{acénaphthène}$ ) et le 2-méthyl-2-butène a été choisi comme référence pour la réaction ( $\text{NO}_3 + \text{acénaphthylène}$ ).

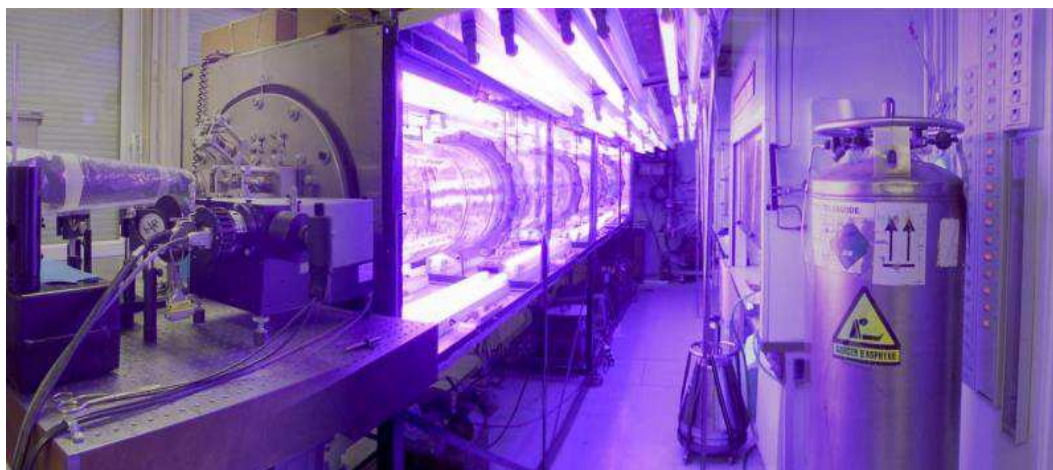
### **II.3.1 La chambre de simulation atmosphérique (CSA) du LISA**

#### **II.3.1.1 Descriptif de la CSA**

La chambre de simulation atmosphérique (CSA, Figure II-13) est une enceinte en Pyrex de 6 mètres de long, d'un diamètre de 45 cm et d'un volume de  $0,977 \text{ m}^3$ . Cette enceinte réactionnelle a précédemment été décrite dans la littérature (Doussin et al., 1997). Les extrémités du réacteur sont closes par deux flasques en alliage aluminium. Les différentes voies d'introduction et de prélèvements des composés ainsi que les dispositifs d'analyse par spectroscopie (miroirs) sont fixés au niveau des flasques. L'enceinte est elle-même dans un caisson métallique qui supporte les différents systèmes d'irradiation fonctionnant de façon indépendante. Dans le cadre de ce projet, le système d'irradiation n'a été utilisé qu'au cours des étapes de nettoyage du réacteur. La température et la pression à l'intérieur de la chambre sont mesurées en continu via différents capteurs, soit deux sondes de température connectées à la CSA et au caisson et deux jauges baratron (MKS,  $10^{-4}$  - 1 torr et 1 - 1000 torr).

Un système de pompage permet de vider l'enceinte réactionnelle. Celui-ci est constitué d'une pompe à palette permettant d'accéder à un vide primaire ( $10^{-1}$  torr) et d'une pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre un vide plus poussé de l'ordre de quelques  $10^{-2}$  torr. Les différentes espèces gazeuses sont introduites via une canne d'injection. Celle-ci est constituée d'un tube en verre de 4 mètres de long et de 1 cm de diamètre, percé régulièrement

sur l'ensemble de la longueur. L'utilisation de cette canne permet une homogénéisation rapide des espèces gazeuses à l'intérieur de la chambre. Son utilisation est notamment essentielle lors de l'injection d'espèces très réactives comme le radical nitrate afin d'avoir un mélange réactionnel le plus homogène possible. De par la faible volatilité des HAP, ces derniers n'ont pas été injectés via la canne, mais directement dans la chambre par une ligne d'injection dédiée.



*Figure II-13 : Chambre de simulation atmosphérique du LISA, CSA, Créteil.*

La CSA est un outil particulièrement intéressant pour l'étude de processus d'oxydation en phase gazeuse et notamment l'étude de l'oxydation de COV par le radical nitrate. Les techniques d'analyse spectroscopique usuellement utilisées dans ce montage expérimental et présentées par la suite permettent de quantifier et de suivre l'évolution des précurseurs ou des produits avec une bonne résolution temporelle. De plus, le contrôle des conditions expérimentales (pression, température, humidité,...) permet de limiter les réactions parasites, comme par exemple la réaction de l'eau avec le radical nitrate.

### ***II.3.1.2 Protocole expérimental***

Avant chaque expérience, la chambre est nettoyée par pompage jusqu'à un vide poussé, de l'ordre de quelques  $10^{-2}$  torr. Le système d'irradiation composé de 40 tubes fluorescents (Philips TL05) et 40 tubes fluorescents (Philips TL03), dont les longueurs d'ondes d'émission sont centrées à 360 nm et 420 nm respectivement, permet de désorber les différents composés qui pourraient être adsorbés sur les parois en augmentant notamment la température à l'intérieur de la chambre. Ce système de nettoyage a précédemment été validé dans différents

travaux (Picquet, 2000). La valeur du vide limite mesurée lors du pompage indique la propreté de l'enceinte réactionnelle. Lors des différentes expériences, aucun effet mémoire n'a été identifié dans le système expérimental.

La CSA est ensuite remplie d'un mélange de 80 % d'azote et 20 % d'oxygène. Des analyses de la phase gazeuse (PTR-TOF-MS et FTIR) et de la phase particulaire (SMPS) ont permis de contrôler, dans un second temps, la propreté de l'enceinte réactionnelle. Les expériences sont entreprises lorsque la concentration massique de particules résiduelles est inférieure à  $10^{-1} \mu\text{g m}^{-3}$ . Si ce n'est pas le cas, la chambre est alors pompée en recommençant le même protocole. Les HAP sont injectés dans l'enceinte réactionnelle via un système fermé. Une pompe permet de prélever à une extrémité de l'enceinte le mélange contenu dans la CSA et de balayer le bulleur d'injection chauffé. Ce système permet l'injection en continu et à pression atmosphérique du composé. La masse de HAP est mesurée par gravimétrie, avant son injection dans le bulleur. Les concentrations utilisées au cours de ce projet sont comprises entre 50 ppb et 1 ppm. Lors des expériences de cinétique relative, les composés servant de références sont injectés via un ballon par la canne d'injection dans la CSA. Ce système permet de contrôler les concentrations introduites et d'éliminer toute trace de composés organiques volatils parasites et d'eau. Le ballon d'injection préalablement pompé, la quantité du réactif désiré est ensuite introduite à l'intérieur de la rampe à vide et du ballon. La pression est mesurée avec précision avec des jauges de pression (baratron, MKS,  $10^{-4}$  – 1 torr; 1 - 1000 torr) placées sur la rampe, permettant ainsi de déterminer la concentration exacte de composé introduite dans le ballon. Celui-ci est ensuite directement connecté à la CSA via la canne d'injection, un flux d'azote entraînant alors le réactif dans l'enceinte réactionnelle.

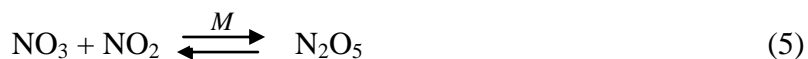
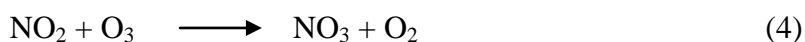
Une fois le système stable et le mélange réactionnel homogène, le précurseur du radical  $\text{NO}_3$ , l'hémipentoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) est introduit selon le même protocole que celui décrit pour l'introduction des composés de références.

**II.3.1.3 Formation des radicaux nitrates**

La technique utilisée pour générer les radicaux nitrates repose sur la décomposition thermique de l'hémipentoxyde d'azote, libérant un radical nitrate ( $\text{NO}_3$ ) ainsi qu'un radical de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) suivant la réaction (3) ci-dessous :



$\text{N}_2\text{O}_5$  est préalablement synthétisé dans une rampe via l'oxydation de dioxyde d'azote en présence d'ozone selon les réactions (4, 5) :



La synthèse adaptée de Schott et Davidson (1958) consiste à cristalliser du dioxyde d'azote dans un piège à froid à une température de l'ordre de 190 - 200 K. Lorsque la quantité de  $\text{NO}_2$  est suffisante pour réaliser la synthèse, le piège à froid est retiré afin que le  $\text{NO}_2$  se liquéfie. L'oxydation du dioxyde d'azote en phase gazeuse est alors effectuée suivant la réaction (4). L'ozone est produit par décharge à l'aide d'un générateur d' $\text{O}_3$  et injecté dans la rampe de synthèse. Au contact du  $\text{NO}_2$ , la réaction d'oxydation est initiée et les radicaux nitrates sont formés. Ces derniers réagissent instantanément avec  $\text{NO}_2$  pour former l'hémipentoxyde d'azote selon la réaction (5).  $\text{N}_2\text{O}_5$  est, dans un second temps, collecté à l'aide d'un second piège froid. Une fois le  $\text{NO}_2$  entièrement consommé par la réaction d'oxydation, la synthèse est stoppée. Une dernière étape de purification du  $\text{N}_2\text{O}_5$  piégé est effectuée afin d'éliminer toute trace de  $\text{NO}_2$ . Celle-ci s'effectue par pompage sur la rampe à vide à température ambiante :  $\text{NO}_2$ , disposant d'une pression de vapeur saturante plus importante, est éliminé et des cristaux purs de  $\text{N}_2\text{O}_5$  sont ainsi obtenus. L'aspect visuel des cristaux, bien qu'empirique, est indicateur de la pureté. En effet, la présence de cristaux brillants marque la présence de dioxyde d'azote. L'hémipentoxyde d'azote est ensuite conservé pendant une période de plusieurs jours au congélateur et dans l'obscurité.

### *II.3.1.4 Dispositifs analytiques*

Différents outils analytiques ont été utilisés dans ce projet. Le PTR-TOF-MS et le SMPS du laboratoire EPOC de Bordeaux ont été connectés sur la CSA. Ceux-ci ont été présentés en détails dans les paragraphes précédents. Les outils de mesures in situ spécifiques à la CSA ont également été utilisés. La spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de caractériser la phase gazeuse pendant l'ensemble des expériences. Ce dispositif expérimental a également été utilisé pour déterminer les constantes de vitesse d'oxydation des HAP par le radical nitrate par les méthodes de mesure relative et absolue. La spectroscopie d'absorption UV-visible a été connectée uniquement pour déterminer de façon absolue la constante de vitesse de la réaction ( $\text{NO}_3 + \text{naphtalène}$ ). En effet, la sensibilité du système UV-visible ne permet pas, en l'état, d'étudier des cinétiques très rapides comme celles de l'oxydation de l'acénaphène ou de l'acénaphylène par le radical  $\text{NO}_3$ .

- *Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge*

Cet outil permet de caractériser in situ la composition chimique de la phase gazeuse et ainsi de s'affranchir des possibles artefacts liés au prélèvement. Cette technique repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge liée à des transitions entre les différents niveaux vibrationnel et rotationnel des molécules. Le système est composé d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Vertex 80, Bruker) contenant trois éléments principaux :

- Une source de type « globar » composée d'une céramique chauffée à 1500 °C permettant d'émettre un rayonnement polychromatique qui, dans le moyen infrarouge, se rapproche au mieux de l'émission d'un corps noir.
- Un interféromètre de Michelson constitué d'un miroir mobile et d'un autre fixe ainsi que d'une séparatrice en KBr.
- Un détecteur semi-conducteur de type MCT-KRS 5 refroidi à l'azote liquide.

Un laser Hélium-Néon assure également l'alignement des miroirs et l'étalonnage en longueur d'onde. L'ensemble du système est confiné dans un caisson balayé avec de l'azote afin d'éliminer toute trace de composants atmosphériques tels que l'eau et le dioxyde de carbone.

Le spectromètre infrarouge est couplé à une cellule multiréflexion basée sur le principe d'une cuve de White et qui permet au faisceau de parcourir plusieurs centaines de mètres dans le



réacteur. Les miroirs constituant la cellule sont recouverts d'or et disposent d'une réflectivité de l'ordre de 97 % assurant ainsi une propagation maximale du signal. En fonction des optimisations optiques, le trajet optique peut varier de 12 à 672 m. Dans le cadre de cette étude, le trajet optique était de 180 m. Ce trajet correspond au compromis adéquat entre sensibilité et stabilité du signal. Les spectres ont été enregistrés sur une gamme de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . La résolution temporelle adaptée à la réactivité des différents HAP est comprise entre 1 min 30 secondes et 5 minutes.

- *Analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible*

L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée dans l'étude de l'oxydation du naphthalène par le radical  $\text{NO}_3$  afin d'en déterminer par mesure absolue la constante de vitesse, le radical nitrate présentant une bande d'absorption intense à 662 nm.

Le système est composé d'une lampe à arc haute pression de Xénon (Osram, XBO, 450W) comme source lumineuse polychromatique dont le domaine spectral s'étend de 290 nm à 900 nm. Un jeu de miroirs permet de focaliser le faisceau à l'intérieur de la chambre de simulation, tout comme pour le système infrarouge. La voie d'analyse par absorption UV-visible est équipée d'une cuve de White qui permet d'obtenir un trajet optique de plusieurs dizaines de mètres. Dans le cas de ces travaux, le trajet était de 72 mètres. Le faisceau UV est ensuite focalisé sur un monochromateur de type Czerny-Turner (HR 320, Jobin-Yvon) couplé à une caméra CCD (CCD 3000, Jobin-Yvon). Les mesures ont été réalisées dans une gamme spectrale de 630 à 680 nm avec une résolution temporelle de l'ordre de la minute.

## **II.4 Étude du vieillissement de l'aérosol issu de l'oxydation de HAP en phase gazeuse (Pittsburgh)**

Le projet réalisé au laboratoire pour l'étude des particules atmosphériques (CAPS) à Carnegie Mellon University (Pittsburgh) en collaboration avec Neil Donahue s'est déroulé du 8 avril au 7 juin 2013. L'objectif de ce projet a été d'étudier l'impact de processus de vieillissement sur la composition chimique de l'aérosol formé par l'oxydation en phase gazeuse de HAP. L'objectif principal de cette collaboration était de pouvoir documenter le devenir de l'aérosol organique secondaire généré par l'oxydation de HAP. L'impact des processus de photolyse lors de la formation des AOS a également été étudié. Le naphthalène et l'acénaphthylène ont été choisis comme précurseurs de la formation d'AOS dans ce travail. Celle-ci a été initiée par la

réaction du naphthalène en présence de radicaux hydroxyles et par ozonolyse de l'acénaphthylène.

### ***II.4.1 La chambre atmosphérique de CAPS***

Les deux chambres de simulation atmosphérique de CAPS ont été utilisées dans le cadre de ce projet. Elles se composent chacune d'un sac en Téflon de 10 et 12 m<sup>3</sup> (Figure II-14). Chaque enceinte réactionnelle possède un système de climatisation qui permet de réguler la température (de 15 à 45 °C) et de la maintenir constante durant l'ensemble des expériences à  $\pm 1$  °C. Des systèmes d'irradiation composés de tubes fluorescents pouvant fonctionner indépendamment et disposant d'un maximum d'émission à 350 nm (General Electric 10526) assurent la photolyse de l'enceinte réactionnelle. Une sonde de température ainsi qu'un capteur de point de rosée permettent de mesurer en continu la température et l'humidité relative dans chacune des chambres. Les chambres de simulation sont balayées avec de l'air purifié via des cartouches et des filtres à charbon actif entre chaque expérience. Des cannes de prélèvement et d'injection sont situées de part et d'autre des chambres.



**Figure II-14** : Chambre de simulation atmosphérique de CAPS, Carnegie Mellon University, Pittsburgh.

### ***II.4.2 Protocole expérimental***

Chaque chambre est nettoyée en effectuant un balayage avec de l'air purifié, à température élevée (45 – 50 °C) et en présence de lumière pendant un minimum de cinq heures avant chaque expérience. Ces dernières sont démarrées lorsque les concentrations en particules

résiduelles sont inférieures à  $10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$  et que les concentrations en oxydants (ozone et oxydes d'azote) sont de l'ordre de quelques ppb. Dans le cadre de cette étude, la température a été maintenue constante à  $(22 \pm 1) ^\circ\text{C}$  et à un taux d'humidité inférieur à 5 %. Les expériences se sont déroulées en présence de particules d'ensemencement. Leur utilisation est essentielle en plusieurs points. Premièrement, la décroissance des aérosols dans la chambre de simulation liée à des processus physiques (dépôt, perte aux parois) a pu être déterminée. Deuxièmement, la formation des particules s'est majoritairement opérée par des processus de condensation sur les particules d'ensemencement. La taille des aérosols ainsi formés permet d'avoir une meilleure détection avec le spectromètre de masse à aérosol à haute résolution (HR-AMS). Finalement, l'utilisation de particules inorganiques permet une exploitation spécifique des données enregistrées avec l'HR-AMS. Des particules de sulfate d'ammonium ont ainsi été utilisées. Pour cela, une solution de sulfate d'ammonium à 1 M a été injectée dans un atomiseur, instrument permettant la formation de gouttelettes à haute pression. Après passage dans un dessiccateur et un neutraliseur, celles-ci ont formé des particules de sulfate d'ammonium. Les concentrations usuellement injectées étaient de l'ordre de  $2 \text{ à } 3 \times 10^4$  particule  $\text{cm}^{-3}$  pour un diamètre moyen (en nombre) centré autour de 300 nm.

Le naphthalène (ou l'acénaphthylène) est injecté dans l'enceinte réactionnelle en balayant un ballon chauffé avec de l'air purifié. La masse de HAP déposée dans le ballon est calculée pour obtenir une concentration en naphthalène de l'ordre de 50 ppb (et de 40 ppb dans le cas de l'acénaphthylène). Aucune condensation de HAP sur les particules d'ensemencement n'a été mesurée lors des différentes expériences. Les oxydants sont ensuite injectés comme décrit dans le paragraphe suivant.

#### ***II.4.2.1 Processus oxydatifs***

L'étude du vieillissement des AOS formés suite à l'oxydation des HAP en phase gazeuse s'est déroulée en deux étapes décrites ci-dessous.

- *Formation des aérosols organiques secondaires*

Dans le cadre de l'étude du naphthalène, la formation d'aérosols a été initiée par les radicaux hydroxyles. L'ozonolyse du tétraméthyléthylène (TME) a été choisie comme source de radicaux OH afin de pouvoir effectuer les expériences en présence ou en absence de lumière. Il a en effet été démontré que cette source de radicaux OH est particulièrement bien adaptée

aux études portant sur le vieillissement d'AOS (Lambe et al., 2007). Une fois le naphthalène introduit dans la chambre de simulation, 2 ppm d'ozone, produit à l'aide d'un générateur, sont ensuite injectés. Un flux constant de TME ( $1 \times 10^9$  molécule  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) permet alors la formation en continu de radicaux hydroxyles. Dans ces mêmes conditions, Lambe et al. (2007) ont effectué différents étalonnages et calculé des concentrations résultantes en radicaux OH de 4 à  $8 \times 10^6$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Dès l'injection de TME, la formation d'AOS est identifiée par les outils instrumentaux décrits ci-dessous. Le système d'irradiation a été utilisé dans certaines expériences pour étudier l'impact des processus de photolyse sur la formation des AOS. L'injection de TME a été effectuée pendant 2 heures pour l'ensemble des expériences sur le naphthalène. Ce temps a été déterminé en fonction de la constante de vitesse de la réaction (naphthalène + OH) et de la concentration moyenne en radicaux OH afin d'assurer la consommation totale du HAP.

Dans le cas de l'acénaphthylène, la formation des AOS a été initiée par réaction d'ozonolyse. Comme énoncé précédemment, l'acénaphthylène possède une structure particulière lui conférant une réactivité importante avec l'ozone. Comme précédemment, le système d'irradiation a été utilisé lors de la formation d'AOS pour déterminer l'impact de la photolyse sur la composition de la phase particulaire. 2 ppm d'ozone ont également été introduits dans la chambre de simulation, pour initier la réaction d'ozonolyse. Se basant sur la constante de vitesse de la réaction d'oxydation de l'acénaphthylène avec l'ozone, le temps de vie du HAP dans l'enceinte est de l'ordre de cinq minutes. Des expériences ont été réalisées afin de bien vérifier que ces conditions d'oxydation n'avaient pas une incidence sur la composition chimique de la phase particulaire.

- *Etude du vieillissement*

Différents processus oxydatifs ont été étudiés au cours de la phase de vieillissement de l'aérosol : la photolyse, l'oxydation par les radicaux hydroxyles ou des processus de photooxydation ont été testés dans différentes conditions :

- Système d'irradiation seul : il permet de discriminer l'impact des processus de photolyse,
- Injection de TME effectuée dans l'obscurité : cela permet d'étudier le seul impact des radicaux hydroxyles (sans lumière),
- Injections de différentes sources de radicaux hydroxyles : TME,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HONO en présence d'irradiation. Les différentes sources de radicaux OH permettent d'obtenir

des concentrations en radicaux plus ou moins importantes dans des conditions différentes. Par exemple, la photolyse de l'acide nitreux permet d'obtenir des concentrations importantes en oxydes d'azote et radicaux hydroxyles ( $1 - 2 \times 10^7$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ). L'utilisation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentration en radicaux OH :  $1 - 4 \times 10^6$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ ) entraîne également la formation de radicaux hydroperoxydes pouvant induire des processus oxydatifs hétérogènes spécifiques.

Ces différentes conditions de vieillissement ont été réalisées sur des aérosols formés dans l'obscurité mais également en présence de lumière afin d'étudier l'impact de la photolyse sur ces processus.

#### ***II.4.2.2 Dispositifs analytiques***

Dans le cadre de cette collaboration, aucun instrument d'analyse de la composition organique de la phase gazeuse n'a hélas pu être utilisé. Seule la phase particulaire a pu être caractérisée en utilisant un SMPS et un HR-AMS (Aerodyne). Le SMPS est le même modèle que celui utilisé dans les autres études (TSI, 3936). De plus, les concentrations en ozone et en oxydes d'azote ont été suivies et quantifiées par deux analyseurs connectés aux chambres de simulation (Dasabi, model 1008 et API, model 200A).

Le principe de base de l'HR-AMS est d'échantillonner les particules via un système de lentilles aérodynamiques, de vaporiser les composés adsorbés sur la particule et de les ioniser pour les détecter par spectrométrie de masse. L'AMS a été développé depuis une vingtaine d'années et a depuis reçu de nombreuses améliorations. L'utilisation d'un analyseur à temps de vol (TOF) a permis d'améliorer sensiblement la résolution spectrale de l'instrument passant d'un  $M/\Delta M$  de 300 pour l'AMS équipé d'un filtre quadripolaire à une résolution de 2500 à 4500 pour un HR-AMS (DeCarlo et al., 2006). Cette avancée notable a notamment permis d'effectuer une spéciation chimique des différents ions. Par exemple, lors d'expériences en chambre de simulation, les différentes espèces contribuant au signal de l'ion  $m/z$  43 peuvent être discriminées. Dans le cadre de ce projet, une différenciation entre l'ion  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  et l'ion  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  a pu être effectuée permettant ainsi d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation de la matière particulaire échantillonnée.

Le spectromètre de masse d'aérosols à temps de vol haute résolution utilisé est présenté dans la Figure II-15.

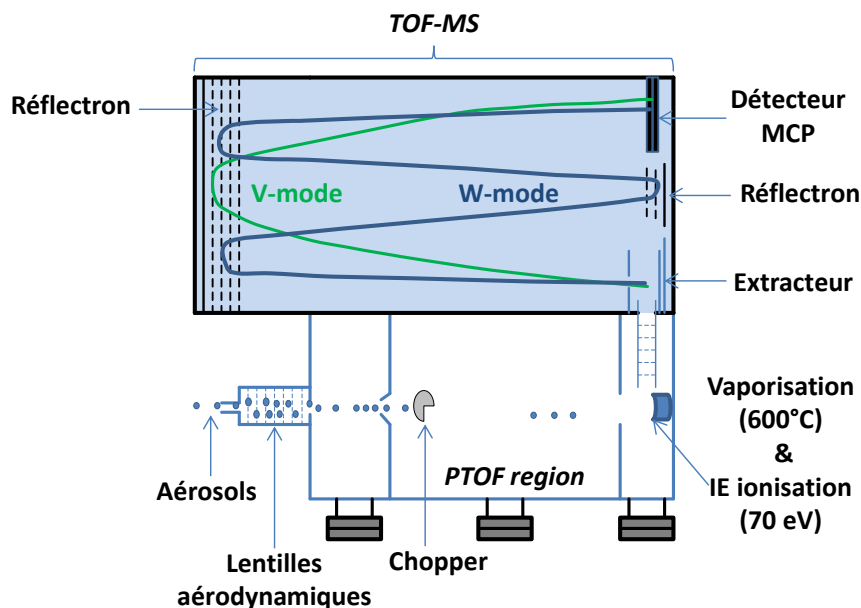


Figure II-15 : Schéma de l'HR-TOF-AMS (d'après DeCarlo et al., 2006).

L'échantillonnage s'effectue via un orifice critique d'un diamètre de 100  $\mu\text{m}$  qui va conditionner le débit d'échantillonnage à environ  $1,3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Le faisceau d'aérosols est ensuite focalisé à travers un système de lentilles aérodynamiques et transféré dans la région de temps de vol des particules (appelée « PTOF region »). L'efficacité de transfert est dépendante de la taille ainsi que de la géométrie des particules échantillonnées. Globalement, les aérosols sphériques dont le diamètre est compris entre 50 et 600 nm, ont la plus grande efficacité de transfert. Grâce à un différentiel de pression et à la formation d'un jet due à la présence d'un skimmer en sortie des lentilles aérodynamiques, les aérosols sont accélérés dans la « PTOF region » à une vitesse qui dépend de leur taille aérodynamique. Le temps calculé par l'instrument entre le moment où les particules traversent le « chopper » et leur détection permet d'obtenir leur distribution granulométrique mais également la composition chimique des particules en fonction de leur taille. Le « chopper » comprenant deux fentes permet de moduler mécaniquement le faisceau à une fréquence de l'ordre de 140 Hz. Des étalonnages sont effectués périodiquement avec des particules modèles afin de s'assurer de la justesse en masse de la mesure. La vaporisation des espèces formant l'aérosol est assurée par un vaporisateur de forme concave porté à 600 °C. Un faisceau d'électrons à 70 eV permet ensuite la formation des ions. Les molécules organiques sont facilement vaporisables et sont bien ionisées par impact électronique. Les espèces réfractaires comme les sels ou le black carbon possèdent quant à elles des faibles efficacités de vaporisation/ionisation (DeCarlo et al., 2006).

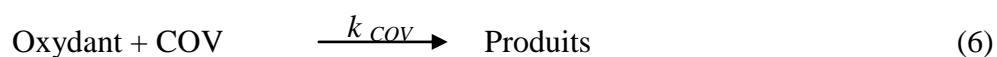
L'analyse des ions s'effectue par spectrométrie de masse à temps de vol, comme détaillé précédemment lors de la description du PTR-TOF-MS. Les données sont analysées grâce à des modules développés spécifiquement pour les utilisateurs d'AMS via le logiciel IGOR Pro. Les expériences ont été effectuées selon deux modes simultanés : le mode V dit de basse résolution et le mode W ou haute résolution. Le mode W a permis de discriminer les différents ions échantillonnés avec la résolution la plus importante au détriment de la sensibilité. Le mode V, se basant sur l'élaboration des tables spectrales obtenues via le mode W, permet le traitement des résultats ainsi que le calcul des différents rapports caractéristiques (H/C ; O/C ...). La résolution temporelle de chaque mode est de l'ordre de la minute. L'analyse de la composition chimique de la phase particulaire a ainsi pu être effectuée afin d'obtenir une description macroscopique de l'aérosol et de son évolution mais également d'avoir une caractérisation moléculaire. Ainsi, l'utilisation des rapports H/C et O/C ont permis d'établir des diagrammes de van Krevelen pour les processus de vieillissement étudiés. De plus, le suivi des ions caractéristiques  $C_2H_3O^+$  (m/z 43) et  $CO_2^+$  (m/z 44) a permis de suivre le degré d'oxygénation de la phase particulaire. Du fait de la structure particulière des HAP et de leurs produits d'oxydation, une faible fragmentation par impact électronique à 70 eV a permis d'obtenir une spéciation chimique de la phase particulaire.

## II.5 Analyse de données

### II.5.1 *Traitement des données cinétiques en chambre de simulation atmosphérique*

#### II.5.1.1 *Mesure de cinétique relative*

La méthode de cinétique relative a été utilisée dans les différentes expériences menées en chambre de simulation. Celle-ci consiste à suivre la décroissance, par oxydation, de composés dont on souhaite déterminer la constante de vitesse d'oxydation et de précurseurs servant de références, dont la réactivité est donc parfaitement connue (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Dans le cas le plus simple, la détermination par cinétique relative d'une espèce est basée sur la compétition entre deux réactions (6, 7):



Si les deux composés introduits ne réagissent qu'avec l'oxydant considéré et que l'ensemble

Les vitesses de réactions peuvent être définies par les équations suivantes (9 et 10) :

$$-\frac{d[COV]}{dt} = k_{COV} \times [Oxydant] \times [COV] \quad (9)$$

$$-\frac{d[REF]}{dt} = k_{REF} \times [Oxydant] \times [REF] \quad (10)$$

Par réarrangement on obtient les équations 11 et 12 :

$$-\frac{d[COV]}{[COV]} = k_{COV} \times [Oxydant] \times dt \quad (11)$$

$$-\frac{d[REF]}{[REF]} = k_{REF} \times [Oxydant] \times dt \quad (12)$$

Par division et intégration des équations 11 et 12, l'équation 13 peut ainsi être obtenue :

$$\ln \frac{[COV]_0}{[COV]_t} = \frac{k_{COV}}{k_{REF}} \times \ln \frac{[REF]_0}{[REF]_t} \quad (13)$$

A  $t_0$ , les concentrations en précurseurs (COV et REF) correspondent aux concentrations initiales injectées dans l'enceinte réactionnelle. Les concentrations des différentes espèces vont ensuite évoluer en fonction du temps,  $t$ . En traçant  $\ln ([COV]_0 / [COV]_t)$  en fonction de  $\ln ([REF]_0 / [REF]_t)$ , on obtient une droite dont le coefficient directeur est égal au rapport  $k_{COV}/k_{REF}$ .

La constante  $k_{REF}$  étant une valeur connue, la constante de vitesse d'oxydation du COV étudiée peut aisément être déduite.

Cette méthode possède l'avantage de pouvoir s'affranchir, contrairement à la mesure absolue des constantes de vitesse, des concentrations absolues des COV ainsi que de celle de l'oxydant. Dans le cas des mesures cinétiques des processus d'oxydation par les radicaux hydroxyles, la mesure par cinétique relative permet d'éviter la mesure difficile du radical OH. Il est cependant à noter que des erreurs importantes peuvent être générées si certaines précautions ne sont prises. Le choix du composé comme référence ne peut se limiter à sa



simple constante de vitesse. D'une part, les cinétiques d'oxydation doivent être comparables entre la référence et le précurseur étudié. D'autre part, les processus oxydatifs doivent être les plus simples possibles afin de limiter au maximum la formation d'espèces réactives induisant ainsi un biais important dans le bilan oxydatif des composés étudiés : formation de OH au cours du processus par exemple.

### ***II.5.1.2 Mesure de cinétique absolue***

Cette méthode a été utilisée uniquement lors des expériences sur l'oxydation du naphthalène par le radical nitrate dans la chambre de simulation atmosphérique de Créteil. Elle repose sur le suivi temporel des concentrations de l'espèce radicalaire et du COV d'intérêt en fonction de l'avancement de la réaction ( $\text{COV} + \text{NO}_3$ ). Pour ne pas introduire de biais, le radical doit avoir comme seul puits le COV. L'équation de vitesse peut ainsi être établie comme ci-dessous (14)

$$-\frac{d[\text{COV}]}{dt} = k_{\text{COV}} \times [\text{NO}_3] \times [\text{COV}] \quad (14)$$

Le pas de temps ( $\Delta t$ ) ainsi que la variation de la concentration du COV ( $\Delta[\text{COV}]$ ) entre chaque spectre peuvent être assimilés à des variations élémentaires. L'équation 15 peut alors être obtenue :

$$-\Delta[\text{COV}] = k_{\text{COV}} \times [\text{NO}_3] \times [\text{COV}] \times \Delta t \quad (15)$$

La concentration en COV ainsi que celle du radical nitrate étant suivie sur l'ensemble de l'expérience, la variation de la concentration en COV peut ainsi être tracée en fonction du produit  $[\text{COV}] \times [\text{NO}_3] \times \Delta t$ . La pente obtenue correspond alors à la constante de vitesse d'oxydation du COV ( $k_{\text{COV}}$ ). La limite de cette méthode réside dans la mesure fiable de la concentration en radicaux nitrate. Pour l'étude de COV possédant une très grande réactivité avec le radical  $\text{NO}_3$ , ce dernier est consommé quasi instantanément si bien que sa concentration reste en permanence sous la limite de détection. Dès lors, la méthode de cinétique absolue n'est plus valable. C'est par exemple le cas de la réaction de l'acénaphthylène avec le radical  $\text{NO}_3$ .

## II.5.2 Incertitudes et erreurs

La prise en compte des incertitudes lors de l'étude de mécanismes et de processus physico-chimiques est primordiale afin de donner un intervalle de confiance sur la précision de chaque mesure. Ajoutée à l'erreur statistique qui est liée à la dispersion des valeurs expérimentales, l'erreur systématique représente la déviation d'une mesure expérimentale vis-à-vis d'une valeur donnée qui est principalement liée à l'instrumentation.

### II.5.2.1 Incertitudes statistiques

Dans la majorité des mesures, l'erreur est issue de processus aléatoires que l'on peut estimer en effectuant une série de  $n$  mesures.

L'erreur aléatoire introduit alors les notions suivantes :

- Répétabilité : définie comme la concordance de résultats d'une même grandeur obtenus lors de mesures successives effectuées dans les mêmes conditions (opérateur, appareil, méthode,...).

- Reproductibilité : définie comme la concordance de résultats d'une même grandeur obtenus lors de mesures individuelles effectuées dans des conditions différentes (opérateur, appareil, méthode,...).

L'erreur étant aléatoire, une augmentation du nombre de mesures  $n$  permet d'améliorer la précision du résultat en réduisant la dispersion des valeurs obtenues. Celles-ci suivent une loi Normale de telle façon que les données obtenues prennent la forme d'une gaussienne centrée sur sa valeur moyenne  $x_{moy}$  quand le nombre de mesures  $n$  est suffisamment grand. La déviation standard de la valeur moyenne de  $n$  mesures est alors régie par l'équation suivante (16) :

$$\sigma_{stat, x} = \sqrt{\left(\frac{1}{n(n-1)}\right) \times \sum_{i=1}^n (x_i - x_{moy})^2} \quad (16)$$

Ce calcul de l'écart-type permet d'obtenir un intervalle de confiance ( $x_{\text{moy}} - 2 \sigma_{\text{stat}} < x_{\text{moy}} < x_{\text{moy}} + 2 \sigma_{\text{stat}}$ ) dans lequel la probabilité que la mesure effectuée soit à l'intérieur, est de 95 %. Dans le cadre de ce travail, les mesures sont données sous la forme ( $x_{\text{moy}} \pm 2 \sigma_{\text{stat}}$ ).

### ***II.5.2.2 Incertitudes systématiques***

Contrairement aux précédentes, les erreurs systématiques affectent le résultat de façon constante et dans le même sens. Leurs origines peuvent être diverses et variées :

- Opérationnelles : déviation ou mauvais étalonnage des contrôleurs de débit massique, réglages manuels des longueurs d'onde, concentrations en précurseurs injectés,... Ces erreurs sont prises en compte avant chaque expérience et tendent donc à être minimisées.
- Réactionnelles : liées à la complexité et la méconnaissance des différents processus physico-chimiques se déroulant lors des expériences. De plus, la variabilité environnementale (température, pression,...) induit des incertitudes supplémentaires dans les différents processus physico-chimiques (répartition gaz/particule,...).
- Méthodologiques : incertitudes liées aux propriétés physico-chimiques des différents précurseurs et produits d'oxydation (pression de vapeur saturante, constante de vitesse,...).

L'incertitude systématique est difficilement quantifiable. Les erreurs proposées dans ce travail reposent donc sur la détermination des incertitudes statistiques.





***Partie III***  
***Articles***



### ***Partie III. Articles***

Ce chapitre regroupe sept articles, soumis ou prochainement soumis, présentant les différents résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Chaque article rédigé en anglais est précédé d'un résumé en français.

Le premier article présente une étude cinétique des réactions en phase gazeuse du chlore atomique avec le naphthalène, l'acénaphthylène et de l'acénaphène. L'article n°2 porte sur la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) suite à l'oxydation par le chlore atomique des trois HAP précédemment cités. L'article n°3 étudie la formation d'AOS suite à d'ozonolyse de l'acénaphthylène en phase gazeuse. Un quatrième article s'intéresse à la formation d'AOS et aux impacts des oxydes d'azote lors de la photooxydation de l'acénaphthylène et de l'acénaphène. Les articles 5 et 6 étudient la réactivité du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphène en présence du radical nitrate. Une étude cinétique et mécanistique a ainsi été réalisée. Enfin, un dernier article s'intéresse au vieillissement de l'aérosol organique issu de l'oxydation en phase gazeuse du naphthalène et de l'acénaphthylène.





# *Article n°1*

*Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene*



## Résumé de l'article n°1

L'objectif de ce travail était de déterminer les constantes de vitesse d'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène en présence de chlore atomique. Seule une mesure de la constante de vitesse de la réaction (Cl + naphthalène) a jusqu'ici été proposée dans la littérature (Wang et al., 2005). Les expériences ont été menées en chambre de simulation atmosphérique dans le cadre du projet SOAP en collaboration avec l'équipe de John Wenger. L'utilisation d'un spectromètre de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS) connecté à la chambre de simulation atmosphérique a permis de suivre l'évolution de la concentration en HAP mais également celles des composés de référence utilisés afin de déterminer les constantes de vitesse par la méthode de mesure relative. Ainsi, le méthanol et l'acétone ont été utilisés dans le cadre des expériences menées sur le naphthalène, alors que l'isoprène et le 1,3,5-triméthylbenzène (1,3,5-TMB) ont été choisis comme composés de référence dans les cas de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène. L'ensemble des expériences a été conduit à pression atmosphérique et température ambiante. Les différentes constantes de vitesse obtenues dans ce travail sont les suivantes (en  $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) :  $(4,22 \pm 0,46) \times 10^{-12}$ ,  $(4,69 \pm 0,82) \times 10^{-10}$  et  $(3,01 \pm 0,82) \times 10^{-10}$  respectivement pour le naphthalène, l'acénaphthylène et l'acénaphthène. La constante de vitesse mesurée dans cette étude pour la réaction (Cl + naphthalène) est en désaccord avec la seule constante de vitesse publiée à ce jour. Les résultats sont ainsi discutés afin d'expliquer cette différence. Enfin, l'impact de la chimie du chlore sur l'oxydation atmosphérique des HAP en phase gazeuse est également évalué.



## Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene

M. Riva<sup>a,b</sup>, R.M. Healy<sup>c</sup>, P.-M. Flaud<sup>a,b</sup>, E. Perraudin<sup>a,b</sup>, J.C. Wenger<sup>c\*</sup>, E. Villenave<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup> Department of Chemistry and Environmental Research Institute, University College Cork, Cork, Ireland

*To be submitted to Journal of Physical Chemistry A*

### **Abstract**

Reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with chlorine atoms may occur in specific areas such as coastal regions and the marine boundary layer. In this work, rate constants for the gas-phase reactions of naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene with chlorine atoms have been measured using the relative rate technique. Experiments were performed at room temperature ( $293 \pm 2$  K) and atmospheric pressure in an atmospheric simulation chamber using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS) to monitor the concentrations of PAHs and the reference compounds (acetone, methanol, 1,3,5-trimethylbenzene and isoprene) as a function of time. The rate constants obtained in this work were (in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(4.22 \pm 0.46) \times 10^{-12}$ ;  $(3.01 \pm 0.82) \times 10^{-10}$  and  $(4.69 \pm 0.82) \times 10^{-10}$  for naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene, respectively. These are the first measurements of the rate constants for gas phase reactions of Cl atoms with acenaphthene and acenaphthylene. The rate constant determined in this study for the reaction of naphthalene with Cl atoms is not in agreement with the only other previously reported value in the literature. The results are used to assess the potential role of chlorine atoms reactions in the atmospheric oxidation of PAHs.

### **Introduction**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous environmental contaminants produced from a combustion processes such as the burning of wood and fossil fuels

(Galarneau, 2008; Ravindra et al., 2008). Some PAHs are classified by the International Agency for Research on Cancer as carcinogenic and/or mutagenic compounds (Atkinson and Arey, 1994; IARC, 2010). Low molecular weight PAHs such as naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene are among the most abundant PAHs in urban environments (Reisen and Arey, 2005; Halek et al., 2008). They are mainly present in the gas phase and thus, can be removed from the troposphere by gas-phase reactions with the major atmospheric oxidants, hydroxyl radicals (OH), ozone (O<sub>3</sub>) and nitrate radicals (NO<sub>3</sub>) (Atkinson et al., 1987; Atkinson and Aschmann, 1988; Reisen and Arey, 2002; Zhou and Wenger, 2013a, b). Chemical reactions with the different atmospheric oxidants can produce nitro-PAH, hydroxylated-PAH and quinones whose toxicity is increased relative to those of the parent compounds (Atkinson and Arey, 1994; Calvert et al., 2002). A considerable fraction of photooxidation products from light PAHs is also able to form secondary organic aerosol (Chan et al., 2009; Kautzman et al., 2010; Shakya and Griffin, 2010).

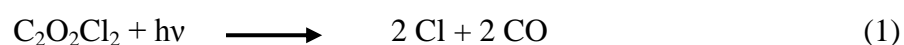
Chlorine (Cl) atoms are another possible atmospheric oxidant for PAHs. It has been suggested that Cl atoms may be produced from photolysis of molecular chlorine (Cl<sub>2</sub>) generated by sea salt aerosol reactions (Oum et al., 1998). The OH-initiated oxidation of hydrochloric acid (HCl) and photolysis of nitryl chloride (ClNO<sub>2</sub>) are other potentially important sources of Cl atoms (Thornton et al., 2010). Indeed, Riedel et al. (2012) have recently demonstrated that HCl and ClNO<sub>2</sub> are dominant primary chlorine atom sources for the Los Angeles basin, while significant production of ClNO<sub>2</sub> has also been observed in mid-continental areas (Thornton et al., 2010). Several studies have demonstrated the potential of Cl atoms to be a major oxidant in the marine boundary layer, coastal and industrialized areas (Cai and Griffin, 2006; Pszenny et al., 2007). For instance, Pszenny et al. (2007) studied the reactivity of selected nonmethane hydrocarbons (NMHC) to evaluate the significance of chlorine atom chemistry on hydrocarbon degradation in coastal areas, using  $2.5 \times 10^6$  molecule cm<sup>-3</sup> as the diurnally averaged concentration of OH radicals and a few  $10^4$  molecule cm<sup>-3</sup> as the Cl atom concentration. Their results suggest that Cl atoms increase the NMHC degradation rate by 16-30% over that due to OH radical reaction with various transport scenarios. Moreover, the reactivity of Cl atoms with organic compounds may also lead to the formation of secondary organic aerosols (Cai and Griffin, 2006; Cai et al., 2008, Huang et al., 2012) and impact on tropospheric ozone production (Knipping and Dabdub, 2003). Most of the chlorine oxidation pathways occur via H-abstraction and can lead to ozone production, especially in the presence of sufficient amounts of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) (Tanaka et al., 2003).

Previous studies of the atmospheric oxidation of PAHs in the gas phase have mainly focused on reactions with OH, NO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> (Atkinson et al., 1987; Atkinson and Aschmann, 1988; Reisen and Arey, 2002; Zhou and Wenger, 2013 a, b). In the only previous study of Cl atom reactions with PAHs reported in the literature, Wang et al. (2005) determined rate constants for naphthalene and a series of alkylnaphthalenes. It was also shown that H-atom abstraction is the dominant reaction pathway for alkylnaphthalenes. In this work, a relative rate technique has been used to determine rate constants for the reaction of Cl atoms with naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene at room temperature (293 ± 2 K) and atmospheric pressure of air. The results are used to assess the relative importance of Cl atom chemistry to the atmospheric degradation of these lights PAHs.

### ***Experimental Methods***

Experiments were performed in a 3910 L atmospheric simulation chamber filled to atmospheric pressure with purified air and at room temperature (293 ± 2 K). The chamber has been described in detail elsewhere (Thüner et al., 2004). Briefly, it is a cylinder consisting of a FEP Teflon foil tube closed with aluminum plates, which are also covered with FEP Teflon foil. The chamber is surrounded by 16 lamps (Philips TL12, 40W) with an emission maximum at 310 nm and 12 lamps (Philips TL05, 40W) with an emission maximum at 360 nm. The chamber is also equipped with fans to ensure rapid mixing of reactants.

Cl atoms were generated by the photolysis of oxalyl chloride (C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Ahmed et al., 1997; Baklanov et al., 2001).

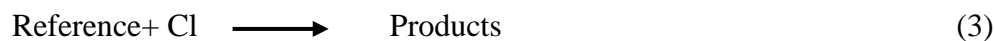
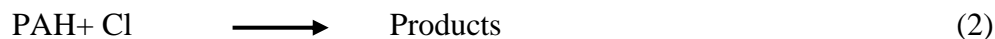


Rate constants for the reactions of chlorine atoms with the PAHs were determined using the well-established relative rate technique whereby the relative decay rates of the PAHs and selected reference compounds were measured in the presence of Cl atoms. Providing that reaction with Cl atoms was the only loss process for the PAHs and reference compounds then

$$\ln \frac{[\text{PAH}]_0}{[\text{PAH}]_t} = \frac{k_2}{k_3} \ln \frac{[\text{Reference}]_0}{[\text{Reference}]_t}$$



where  $[\text{PAH}]_0$  and  $[\text{Reference}]_0$  are the initial concentration of PAH and reference compound respectively.  $[\text{PAH}]_t$  and  $[\text{Reference}]_t$  are the corresponding concentrations at time  $t$  and  $k_2$  and  $k_3$  are the rate constants for reactions (2) and (3) respectively:



Plots of  $\ln([\text{PAH}]_0/[\text{PAH}]_t)$  versus  $\ln([\text{Reference}]_0/[\text{Reference}]_t)$  should be linear and pass through the origin. The slope of the plot gives the ratio  $k_2/k_3$ , and provided  $k_3$  is well known, the value of the desired rate constant,  $k_2$ , can be determined. Routine tests were performed to measure possible loss of the PAHs and reference compounds due to photolysis and deposition on the chamber walls. The results showed that the reference compounds and PAHs did not undergo wall loss or photolysis over the relatively short timescale of these experiments.

PAHs and reference compounds were introduced into the chamber by passing dry purified air over a heated Pyrex glass bulb containing a known amount of the liquid or solid compound. For the experiments involving naphthalene, methanol and acetone were used as the reference compounds and benzene was added as an OH radical scavenger (Wang et al., 2005). The initial concentrations of reactants during the naphthalene experiments were (in units of molecule  $\text{cm}^{-3}$ )  $[\text{Naphthalene}] = 7 \times 10^{12}$ ;  $[\text{Acetone}] = 4.2 \times 10^{13}$ ;  $[\text{Methanol}] = 7.4 \times 10^{12}$ ;  $[\text{Benzene}] = 7.7 \times 10^{14}$  and  $[\text{Oxalyl chloride}] = 2.7 \times 10^{14}$ . Note that, since acetone reacts more slowly than methanol (Atkinson et al., 2001; Zhao et al., 2008), more was added to ensure that the relative loss of these reference compounds was similar. The reactions of acenaphthene and acenaphthylene with Cl atoms were performed together in the same experiments using isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene (1,3,5-TMB) as reference compounds with initial concentrations as follows:  $[\text{Acenaphthene}] = 8.5 \times 10^{12}$ ;  $[\text{Acenaphthylene}] = 8.5 \times 10^{12}$ ;  $[1,3,5\text{-TMB}] = 8.8 \times 10^{12}$ ;  $[\text{Isoprene}] = 7.7 \times 10^{12}$ ;  $[\text{Oxalyl chloride}] = 2.7 \times 10^{14}$ . The reactions were initiated by turning on all of the lamps for 20 - 30 minutes. Three replicate experiments were performed for each of the naphthalene and acenaphthene/acenaphthylene mixtures.

Parent hydrocarbons and reference compounds were monitored in the gas phase during each experiment using a proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer (PTR-TOF-MS, Kore Technology Ltd.), directly connected to the reaction chamber via a Teflon tube heated to

around 5 - 10 °C above the temperature of the chamber to prevent any condensation. Details of the instrument are given in Cappelin et al. (2012). In brief,  $\text{H}_3\text{O}^+$  reacts with analyte organic compounds (M) to form the positively charged ions  $\text{MH}^+$  which are detected using a time of flight mass spectrometer. Sampling frequency during the experiments was fixed at 1 minute and the operating range of the mass spectrometer was  $m/z$  0-300.

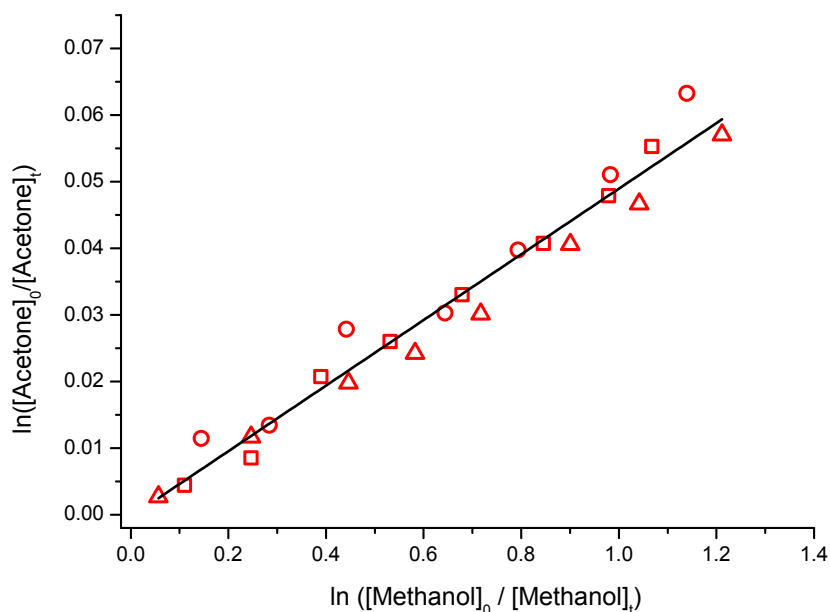
The decay of the PAHs and reference compounds was measured by monitoring their protonated molecular ions ( $\text{MH}^+$ ):  $m/z$  129 (naphthalene);  $m/z$  153 (acenaphthylene);  $m/z$  155 (acenaphthene);  $m/z$  33 (methanol);  $m/z$  59 (acetone);  $m/z$  69 (isoprene) and  $m/z$  121 (1,3,5-TMB).

The compounds used in this study were: naphthalene (Fluka, 99.0%); acenaphthene (Aldrich, 99.0%); acenaphthylene (Aldrich, 99.0%); oxalyl chloride (Aldrich, 98%); benzene (Fluka, 99%); isoprene (Aldrich, 99%); 1,3,5 trimethylbenzene (Aldrich, 99%); Methanol (Aldrich, 99.9%); Acetone (Aldrich, 99.8%).

## ***Results and discussion***

### **Validation of experimental method**

Validation of the experimental method was performed by comparing the relative reactivity of the two reference compounds measured during the experiments with that expected from the rate constants reported in the literature. A relative rate plot for the reactions of Cl with acetone and methanol, the two reference compounds used in the naphthalene experiments, is shown in Figure 1.



**Figure 1:** Relative rate constant plot for the reaction of Cl atoms with acetone using methanol as the reference compound (open triangles, circles and squares represent experimental data points of three different experiments).

Using the slope of the line of best fit through the data points and the recommended rate constant of  $k(\text{Cl} + \text{methanol}) = 5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2001) yields a value of  $k(\text{Cl} + \text{acetone}) = (2.59 \pm 0.33) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is slightly higher than the recommended value of  $2.10 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  but in the middle of the range of values previously reported for this rate constant in the literature (Zhao et al., 2008). The corresponding relative rate plot (not shown) for 1,3,5-TMB and isoprene, the two reference compounds used in the acenaphthene/acenaphthylene experiments, was used to determine a value of  $k(\text{Cl} + 1,3,5\text{-TMB}) = (1.94 \pm 0.13) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is in reasonable agreement with the only previously reported value of Wang et al. (2005). A summary of the intercomparison between measurements and literature is provided in Table 1 and confirms that the experimental approach employed in this work is satisfactory for determination of relative rate constants for the reactions of organic compounds with Cl atoms.

**Table 1:** Comparison of rate constants from literature with those determined during different experiments of gas phase reaction of Cl atoms with acetone, and 1,3,5-TMB.

Compound	Reference	Slope <sup>a</sup>	$k(\text{experiment})^{\text{b,c}}$	$k(\text{literature})^{\text{d}}$
Acetone	Methanol	$0.047 \pm 0.006$	$(2.58 \pm 0.33) \times 10^{-12}$	$2.10 \times 10^{-12}$
1,3,5-TMB	Isoprene	$0.45 \pm 0.03$	$(1.94 \pm 0.13) \times 10^{-10}$	$2.42 \times 10^{-10}$

<sup>a</sup> Indicated errors are two least-squares standard deviations

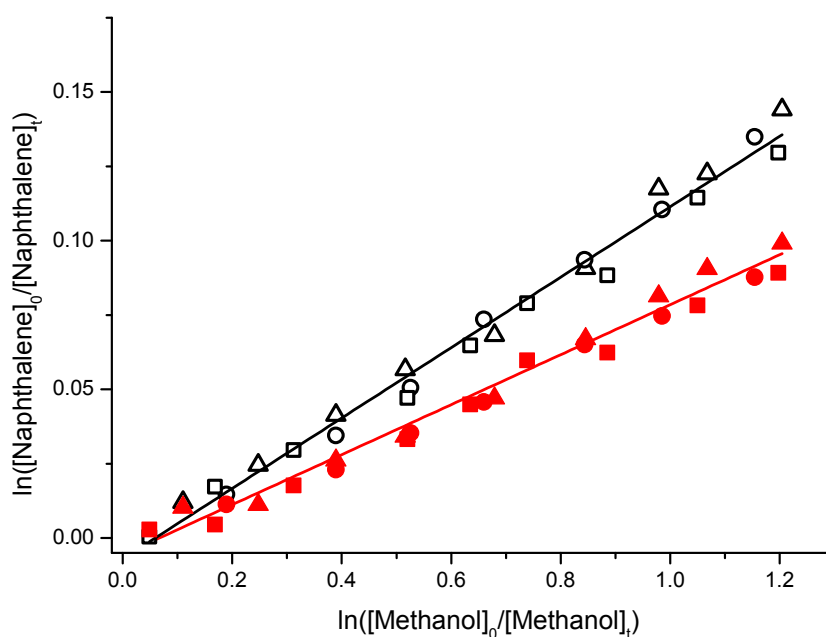
<sup>b</sup> At  $293 \pm 2$  K, in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

<sup>c</sup> Using reference rate constants  $k(\text{Cl} + \text{methanol}) = 5.50 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K<sup>29</sup>;  $k(\text{Cl} + \text{isoprene}) = 4.3 \pm \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K (Orlando et al., 2003).

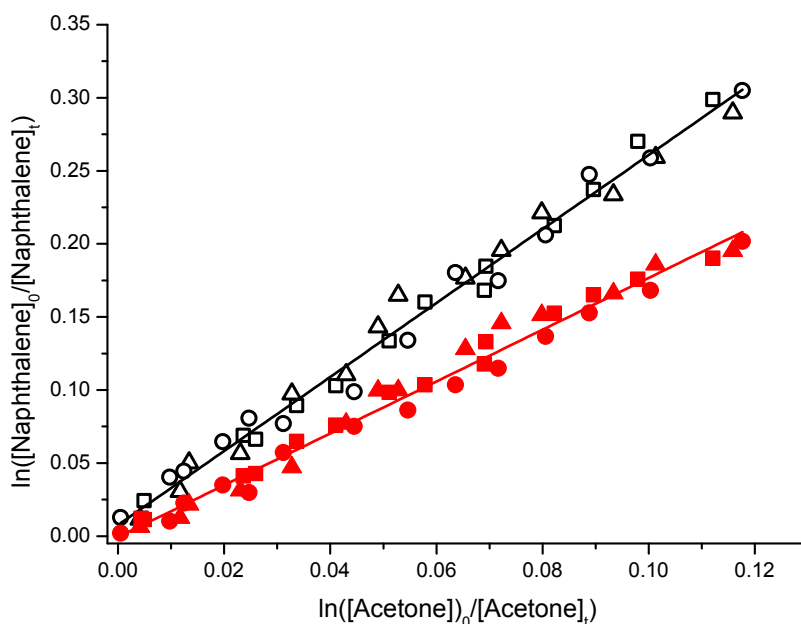
<sup>d</sup> in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , literature rate constants for acetone and 1,3,5-TMB (Atkinson et al., 2001 ; Orlando et al., 2003).

### Determination of the rate constant for (Naphthalene + Cl)

The kinetic plots for reaction of naphthalene with Cl using methanol and acetone as the reference compounds are shown in Figures 2 and 3 respectively.



**Figure 2:** Relative rate plots for the reaction of Cl atoms with naphthalene using methanol as the reference compound and benzene as OH radical scavenger (open triangles, circles and squares represent data points obtained from three different experiments). Full symbols (in red) correspond to the corrected plot which represents loss of naphthalene only due to reaction with Cl atoms.



**Figure 3:** Relative rate plot for the reaction of Cl atoms with naphthalene using acetone as the reference compound and benzene as OH radical scavenger (open triangles, circles and squares represent data points obtained from three different experiments). Full symbols (in red) correspond to the corrected plot which represents loss of naphthalene only due to reaction with Cl atoms.

The plots each contain data from three experiments and are linear with near-zero intercepts, as expected. The rate constant ratios obtained were  $0.12 \pm 0.01$  and  $2.80 \pm 0.26$  using methanol and acetone as reference compounds respectively, where the errors are twice the standard deviation arising from linear regression analysis. Using recommended values for the reference rate constants (Atkinson et al., 2001), the resulting rate constants (in units of  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) for reaction of naphthalene with Cl atoms are;  $k_2 = (6.60 \pm 0.55)$  and  $k_2 = (5.90 \pm 0.54)$  using methanol and acetone as reference compounds respectively. Although these values are in good agreement, they are both significantly higher than the only previously published value of  $(9.1 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  by Wang et al. (2005) who also utilized the relative rate method but with GC-FID as the measurement technique and dichloromethane as the reference compound. Wang et al. (2005) noted that appreciable levels of OH radicals were produced in this experimental system and therefore added an excess of benzene - which preferentially reacts with OH rather than Cl - as a scavenger for the OH radicals. Although it was conceded that OH radicals might still be contributing to the loss of naphthalene, Wang et al. (2005) did not attempt to correct for this possibility and simply noted that their measured rate constant should be considered as an upper limit. In this work,

benzene was also added as an OH radical scavenger using the same benzene/naphthalene ratio of 100:1 employed by Wang et al. (2005). However, kinetic analysis indicates that, under these conditions, benzene reacts with around 84% of the OH radicals produced, naphthalene reacts with 15%, while methanol and acetone account for less than 1%. A small decay of benzene was observed during experiments performed in this work and the measured loss was used in conjunction with recommended rate constants for reaction of OH with benzene and naphthalene (Calvert et al., 2002) to calculate the proportion of naphthalene loss due to reaction with OH. Corrected plots which represent loss of naphthalene only due to reaction with Cl atoms are also shown in Figures 2 and 3. The slopes of these plots,  $k_2/k_3$ , are provided in Table 2, along with the determined values of  $k_2$  for naphthalene. The indicated errors in  $k_2$  do not include the uncertainty in the reference rate constants ( $k_3$ ), which may add up to a further 20% to the error reported in  $k_2$ .

**Table 2:** Rate constants determined at  $293 \pm 2$  K for the reaction of naphthalene with Cl atoms using methanol and acetone as reference compounds in the presence of benzene as OH radical scavenger.

$k_2/k_3^a$	Reference	$k_3(\text{reference})^{b,c}$	$k_2(\text{naphthalene})^b$
$1.82 \pm 0.04$	Acetone	$2.10 \times 10^{-12}$	$(3.82 \pm 0.09) \times 10^{-12}$
$0.084 \pm 0.030$	Methanol	$5.50 \times 10^{-11}$	$(4.62 \pm 0.17) \times 10^{-12}$

<sup>a</sup> Corrected for loss of naphthalene due to reaction with OH radicals. Indicated errors are two least-squares standard deviations.

<sup>b</sup> in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

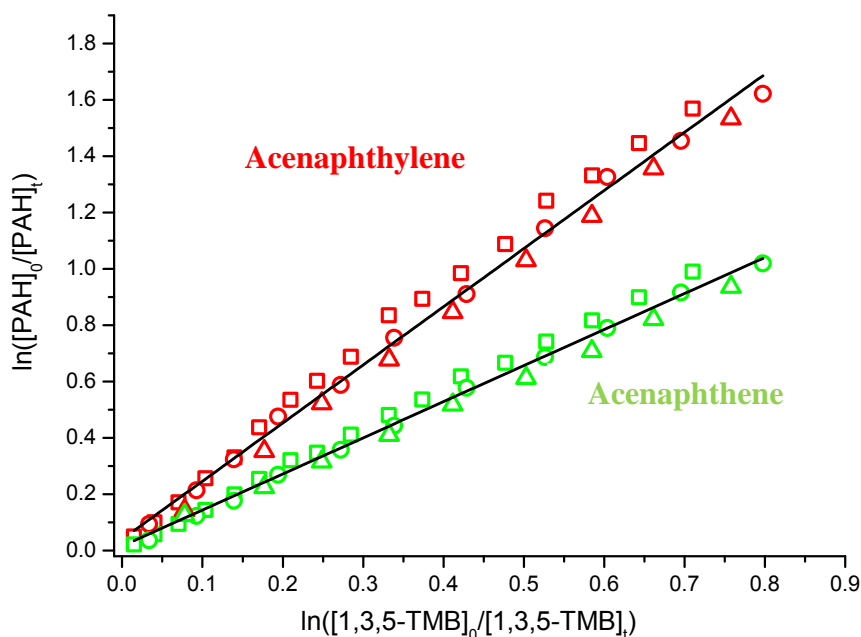
<sup>c</sup> Reference rate constants for methanol and acetone obtained (Atkinson et al., 2001).

The average value obtained in this work,  $k_2(\text{naphthalene}) = (4.22 \pm 0.46) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , is still higher than that reported by Wang et al. (2005). Although the two rate constants were obtained using the relative rate method under similar reaction conditions, some experimental differences exist and may, at least in part, account for the discrepancy. Firstly, different analytical techniques were employed to measure substrate and reference compounds and the possibility of undetected interference from reaction products in either case cannot be ruled out. Secondly, different Cl atom precursors were used in the experiments; oxalyl

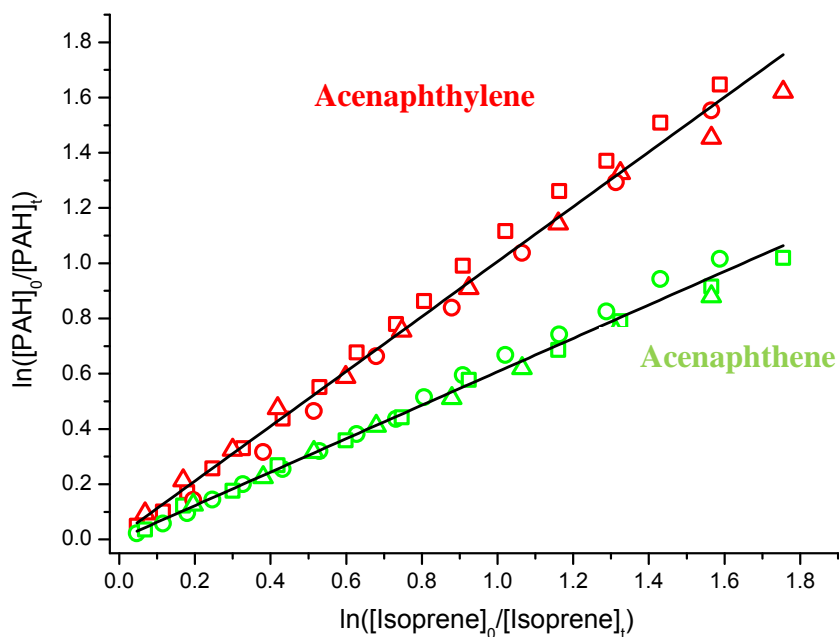
chloride was employed in this work, while Wang et al. (2005) used molecular chlorine. Finally, different reference compounds were employed; Wang et al. (2005) used dichloromethane as the reference compound, but a direct comparison could not be made in the present study because this halogenated hydrocarbon is not detected by the PTR-TOF-MS technique. Nevertheless, two reference compounds were used in the current work and the resulting values of  $k_2(\text{naphthalene})$  are in good agreement with each other.

### Determination of the rate constants for the reaction of acenaphthene and acenaphthylene with Cl atoms

Experimental data obtained for the reactions of acenaphthene and acenaphthylene with Cl atoms using 1,3,5-TMB and isoprene as reference compounds are presented in Figures 4 and 5, respectively.



**Figure 4:** Relative rate constant plots for the reaction of Cl atoms with acenaphthylene (red markers) and acenaphthene (green markers), using 1,3,5-TMB as the reference compound (open triangles, circles and squares represent experimental data points of three different experiments).



**Figure 5:** Relative rate constant plots for the reaction of Cl atoms with acenaphthylene (red markers) and acenaphthene (green markers), using isoprene as the reference compound (open triangles, circles and squares represent experimental data points of three different experiments).

The relative rate plots represent results from three experiments and exhibit good linearity with near-zero intercepts. Furthermore, careful analysis of the experimental data showed that there was no evidence to indicate that OH radicals were contributing to the loss of the PAHs or reference compounds in this set of experiments. The rate constant ratios  $k_2/k_3$  were obtained by least-squares analysis of the data and are presented in Table 3, along with the calculated rate constants,  $k_2$ , for reaction of acenaphthene and acenaphthylene with Cl atoms.



**Table 3:** Rate constants determined at  $293 \pm 2$  K for the reactions of acenaphthene and acenaphthylene with Cl atoms using isoprene and 1,3,5-TMB as reference compounds.

PAH	$k_2/k_3^a$	Reference	$k_3(\text{reference})^{b,c}$	$k_2(\text{PAH})^b$
Acenaphthene	$0.61 \pm 0.10$	Isoprene	$4.30 \times 10^{-10}$	$(2.62 \pm 0.43) \times 10^{-10}$
	$1.40 \pm 0.34$	1,3,5-TMB	$2.42 \times 10^{-10}$	$(3.39 \pm 0.82) \times 10^{-10}$
Acenaphthylene	$0.96 \pm 0.08$	Isoprene	$4.30 \times 10^{-10}$	$(4.13 \pm 0.34) \times 10^{-10}$
	$2.17 \pm 0.34$	1,3,5-TMB	$2.42 \times 10^{-10}$	$(5.25 \pm 0.82) \times 10^{-10}$

<sup>a</sup> Indicated errors are two least-squares standard deviations.

<sup>b</sup> in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

<sup>c</sup> Reference rate constants for 1,3,5-TMB and isoprene (Orlando et al., 2003; Wang et al., 2005).

The rate constants obtained using the two reference compounds are in fairly good agreement and yield average values of  $(3.01 \pm 0.82) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $(4.69 \pm 0.82) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for the reactions of Cl atoms with acenaphthene and acenaphthylene respectively. There are to date, no published literature data on the kinetics of Cl reactions with acenaphthene and acenaphthylene with which to compare our data. However, as indicated below the rate constants are in line with expectations based on the observed reactivity of Cl atoms towards PAHs and other reactive organic compounds.

### Reactivity patterns in Cl + PAH reactions

The experimental data clearly show that the order of reactivity for the PAHs with Cl atoms is; acenaphthylene > acenaphthene >> naphthalene. The rate constants for acenaphthylene and acenaphthene are around two orders of magnitude greater than that for naphthalene, indicating that the cyclopenta-fused ring is by far the most reactive site in these compounds. Furthermore, the rate constant determined for Cl with acenaphthene is very similar to those reported for a series of dimethylnaphthalenes by Wang et al. (2005) where the dominant reaction pathway was found to be H-atom abstraction from the alkyl substituents. Thus it is expected that H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring is also the principal pathway for reaction of acenaphthene with Cl atoms. The slightly faster reaction rate observed for Cl + acenaphthylene can be attributed to the existence of a reaction pathway involving Cl addition to the unsaturated bond in the cyclopenta-fused ring. As reported for the

dimethylnaphthalenes (Wang et al., 2005), reaction of Cl atoms with the aromatic ring in acenaphthylene and acenaphthene is deemed to be of little importance.

Rate constants for reaction of the PAHs with other atmospheric oxidants are compared in Table 4. The order of reactivity with OH and NO<sub>3</sub> radicals is the same as that with Cl atoms (acenaphthylene > acenaphthene >> naphthalene), suggesting that similarities exist in the overall reaction mechanisms. However, there are also two aspects worth pointing out. Firstly, the rate constants for Cl atom reactions with acenaphthylene and acenaphthene are higher than the corresponding values for OH and NO<sub>3</sub> reactions. This finding is consistent with the large body of kinetic data now available for the gas-phase reactions of organic compounds (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Atkinson et al., 2001) where H-atom abstraction reactions and oxidant addition to a >C=C< bond are usually fastest for Cl and slowest for NO<sub>3</sub>. Secondly, naphthalene exhibits greatest reactivity towards OH radicals. Since this reaction is known to occur mainly via OH addition to the aromatic ring (Calvert et al., 2002), this suggests that, addition of Cl and NO<sub>3</sub> to the aromatic ring is considerably less favourable.

### **Atmospheric implications**

Since photolysis by sunlight is not important for unsubstituted PAHs (Calvert et al., 2002), the atmospheric degradation of acenaphthylene, acenaphthene and naphthalene is governed by gas-phase reaction with the different atmospheric oxidants (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> and Cl). The tropospheric lifetimes with respect to reaction with each of these oxidants may be calculated using the measured rate constants and the following representative concentrations; 12 h average daytime OH radical concentration of  $2 \times 10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>, 24 h average O<sub>3</sub> concentration of  $7 \times 10^{11}$  molecule cm<sup>-3</sup>, a night-time average NO<sub>3</sub> concentration of  $5 \times 10^8$  molecule cm<sup>-3</sup>, and an average global Cl concentration of  $1 \times 10^4$  molecule cm<sup>-3</sup> are used (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). The estimated lifetimes are presented in Table 4 and show that Cl atom reactions are of little importance in the atmospheric removal of these PAHs at the global level.

**Table 4:** Rate coefficients for the gas-phase reaction of naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene with OH, Cl, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub> and the corresponding tropospheric lifetimes calculated using; [OH]<sub>12h</sub> = 2 × 10<sup>6</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, [O<sub>3</sub>]<sub>24h</sub> = 7 × 10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, [Cl] = 1 × 10<sup>4</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, [NO<sub>3</sub>] = 5 × 10<sup>8</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

PAH	$k_{\text{OH}}^{\text{a}}$ (× 10 <sup>-11</sup> )	Lifetime (OH)	$k_{\text{Cl}}^{\text{a}}$ (× 10 <sup>-10</sup> )	Lifetime (Cl)	$k_{\text{O}_3}^{\text{a}}$ (× 10 <sup>-16</sup> )	Lifetime (O <sub>3</sub> )	$k_{\text{NO}_3}^{\text{a}}$ (× 10 <sup>-12</sup> )	Lifetime (NO <sub>3</sub> )
Naphthalene	2.3 <sup>b</sup>	6.0 h	0.042 <sup>c</sup>	275 d	2.0 × 10 <sup>-3 f</sup>	82 d	8.6 × 10 <sup>-5 f</sup>	270 d
Acenaphthylene	11.0 <sup>c</sup>	1.3 h	4.69 <sup>c</sup>	2.4 d	3.99 <sup>c</sup>	1.0 h	4.42 <sup>c</sup>	7.5 min
Acenaphthene	9.9 <sup>d</sup>	1.4 h	3.01 <sup>c</sup>	3.8 d	1.8 × 10 <sup>-3 d</sup>	92 d	0.42 <sup>d</sup>	1.3 h

<sup>a</sup> At room temperature, in units of cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> Brubaker and Hites, 1998; <sup>c</sup> Zhou and Wenger, 2013b; <sup>d</sup> Zhou and Wenger, 2013a; <sup>e</sup> This work; <sup>f</sup> Calvert et al., 2002.

However, in marine and coastal regions, the concentration of Cl atoms may be as high as 4 × 10<sup>5</sup> molecule cm<sup>-3</sup> (Faxon et al., 2013). Under these conditions, the tropospheric lifetime with respect to reaction with Cl atoms would therefore be around 6.9 days, 2.3 hours and 1.4 hours for naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene respectively. Thus, under these conditions, gas-phase reaction with Cl atoms could be an important atmospheric degradation pathway for both acenaphthylene and acenaphthene. Clearly, more work is needed to measure ambient chlorine atom concentrations in various environments in order to provide a better assessment of the potential role of this oxidant in the removal of PAHs from the atmosphere.

## Acknowledgments

Research at the University College of Cork was supported by ‘European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes’ (EU FP7, EUROCHAMP-2). The authors wish to thank the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) and the Aquitaine Region for their financial support.

## References

- Ahmed M., Blunt D., Chen D., Suits A. UV photodissociation of oxalyl chloride yields for fragments from one photon absorption. *J. Chem. Phys.*, 1997,106, 7617-7625.
- Atkinson R., Arey J., Zielinska B., Aschmann S.M. Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with naphthalene and biphenyl. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 1014-1022.

Atkinson R., Aschmann S.M. Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and NO<sub>3</sub> radical, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1988, 20, 513-539.

Atkinson R., Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.*, 1994, 102, 117-126.

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F.Jr., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Web Version December 2001, 2001, pp 1-56.

Baklanov A.V., Krasnoperov L.N. Oxalyl chloride - A clean source of chlorine atoms for kinetic studies. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 97-103.

Brubaker W.W.Jr., Hites R.A. OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 915-921.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J., Yarwood G. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. Oxford university press, 2002, pp. 556.

Cai X., Griffin R.J. Secondary aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons by chlorine atoms. *J. Geophys. Res.*, 2006, 111, D14206.

Cai X., Ziemba L.D., Griffin R.J. Secondary aerosol formation from the oxidation of toluene by chlorine atoms. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 7348-7359.

Cappelin L., Karl T., Probst M., Ismailova O., Winkler P.M., Soukoulis C., Aprea E., Märk T.D., Gasperi F., Biasioli F. On quantitative determination of volatile organic compound concentration using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 2283-2290.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crouse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 3049-3060.

Faxon C.B., Allen D.T. Chlorine chemistry in urban atmosphere: a review. *Environ. Chem.*, 2013, 10, 221-233.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, 2000, pp. 969.

Galarneau E. Review: source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 8139-8149.

Halek F., Kianpour –rad M., Kavousi A. Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air (Tehran, Iran). *Environ. Chem. Lett.*, 2008, DOI 10.1007.

Huang M., Zhang W., Gu X., Hu C., Zhao W., Wang Z., Fang L. Size distribution and chemical composition of secondary organic aerosol formed from Cl-initiated oxidation of toluene. *J. Environ. Sci.*, 2012, 24, 860-864.

IARC. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>. 2010, 92.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 913-934.

Knipping E.M., Dabdub D. Impact of chlorine emissions from sea-salt aerosol on coastal urban ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 275-284.

Orlando J.J., Tyndall G.S., Apel E.C., Riemer D.D., Paulson S.E. Rate coefficients and mechanisms of the reaction of Cl-atoms with a series of unsaturated hydrocarbons under atmospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2003, 35, 334-353.

Oum K.W., Lakin M.J., DeHaan D.O., Brauers T., Finlayson-Pitts B.J. Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea-salt particles. *Science*, 1998, 279, 74-77.

Pszenny A.A.P., Fischer E.V., Russo R.S., Sive B.C., Varner R.K. Estimates of Cl atom concentrations and hydrocarbon kinetic reactivity in surface air at Appledore Island, Maine (USA), during international consortium for atmospheric research on transport and transformation/chemistry of halogens at the isles of shoals. *J. Geophys. Res.*, 2007, 112, D10S13.

Ravindra K., Sokhi R., Grieken R.V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 2895-2921.

Reisen F., Arey J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 4302-4311.

Reisen F., Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentration in the Los Angeles basin. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 64-73.

Riedel T.P., Bertram T.H., Crisp T.A., Williams E.J., Lerner B.M., Vlasenko A., Li S.-M., Gilman J., de Gouw J., Bon D.M., Wagner N.L., Brown S., Thornton J.A. Nitryl chloride and molecular chlorine in the coastal marine boundary layer. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 10463-10470.

Shakya K.M., Griffin R.J. Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 8134-8139.

Shi J., Bernhard M.J. Kinetic studies of Cl-atom reactions with selected aromatic compounds using the photochemical reactor-FTIR spectroscopy technique. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1997, 29, 349-358.

Tanaka P.L., Riemer D.D., Chang S., Yarwood G., McDonald-Buller E.C., Apel E.C., Orlando J.J., Silva P.J., Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Mullins C.B., Allen D.T. Direct evidence for chlorine-enhanced urban ozone formation in Houston, Texas. *Atmos. Environ.*, 2003, 37, 1393-1400.

Thornton J.A., Kercher J.P., Riedel T.P., Wagner N.L., Cozic J., Holloway J.S., Dube W.P., Wolfe G.M., Quinn P.K., Middlebrook A.M., Alexander B., Brown S.S. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature*, 2010, 464, 271-274.

Thüner L.P., Bardini P., Rea G.J., Wenger J.C. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with dimethylphenols. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 11019-11025.

Wallington T.J., Skewes L.M., Siegl W.O. Kinetics of the gas-phase reaction of chlorine atoms with a series of alkenes, alkynes and aromatic species at 295 K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1988, 45, 167-175.

Wang L., Arey J., Atkinson R. Reactions of chlorine atoms with a series of aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 5302-5310.

Zhao Z., Huskey D.T., Nicovich J.M., Wine P.H. Temperature-dependent kinetics study of the gas-phase reactions of atomic chlorine with acetone, 2-butanone, and 3-pentanone. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2008, 40, 259-267.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013a, 72, 97-104.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013b, 75, 103-112.

## *Article n°2*

*Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*





## Résumé de l'article n°2

Des études récentes ont montré que l'oxydation des HAP en phase gazeuse était un processus important dans la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS). En effet, lors de la photooxydation du naphthalène, Chan et al. (2009) ont démontré que le rendement de formation d'AOS pouvait être jusqu'à trois fois plus important que dans le cas des composés monoaromatiques. La formation d'AOS lors de l'oxydation en phase gazeuse des HAP a été principalement étudiée jusqu'ici en considérant la réaction du seul radical hydroxyle. Or, comme démontré dans la littérature pour d'autres COV, l'oxydation d'espèces semi-volatiles par l'ozone, le radical nitrate ou encore le chlore atomique peut aussi être une voie importante de formation d'AOS. Nous avons récemment observé (article 1) la réactivité importante du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène en présence de chlore atomique. L'objectif de ce travail était donc de quantifier la formation d'AOS au cours de ce processus pour ces trois composés polyaromatiques. Les expériences se sont déroulées dans le cadre du projet SOAP, dans la chambre de simulation atmosphérique de Cork, à température ambiante et pression atmosphérique. La détermination de la composition chimique des phases gazeuse et particulaire a été effectuée au cours des réactions afin de proposer, pour la première fois, des mécanismes d'oxydation. Un spectromètre de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS) a permis de caractériser la phase gazeuse en temps réel alors qu'un spectromètre de masse à aérosol (ATOF-MS) a permis de déterminer la composition chimique de la phase particulaire. Six, huit et neuf produits réactionnels ont été identifiés lors de l'oxydation respective du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène initiée par le chlore. Ce travail montre l'importance de l'oxydation des HAP par le chlore atomique et la formation importante d'AOS au cours de ces processus oxydatifs, particulièrement dans des atmosphères spécifiques comme la couche limite marine ou des zones industrielles où les concentrations en chlore peuvent être élevées.



## Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

M. Riva<sup>a,b</sup>, R.M. Healy<sup>c</sup>, P.-M. Flaud<sup>a,b</sup>, E. Perraudin<sup>a,b</sup>, J.C. Wenger<sup>c\*</sup>, E. Villenave<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup> Department of Chemistry and Environmental Research Institute, University College Cork, Cork, Ireland

*To be submitted to Atmospheric Chemistry and Physics*

### **Abstract**

Recent studies have yet demonstrated the importance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the global budget of anthropogenic SOA precursors. SOA yields measured from the photooxidation of naphthalene are up to three times higher than those of monoaromatics (Chan et al., 2009). This consideration opens the possibility that intermediate volatility organic compounds (IVOCs) are a potential large source of SOA. Nevertheless, these studies demonstrated the impact of PAHs on SOA formation only from the reaction of OH radicals with naphthalene. In specific atmospheres, such as coastal or industrialized areas, chlorine reactivity may have an important impact on the oxidative budget as shown in different studies (Cai and Griffin, 2006; Pszenny et al., 2007). Moreover, we recently demonstrated the large reactivity of the gaseous PAHs with Cl atoms (Riva et al., 2013a). In this work, SOA formation from the reactions of Cl atoms with naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene was investigated. Experiments were carried out in the atmospheric simulation chamber at the University College Cork (CRAC). SOA yield and growth were studied and the chemical compositions of gaseous and particulate phases were investigated using two on-line techniques. Gas-phase composition was monitored using proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer (PTR-TOF-MS) and the particulate phase was characterized using an aerosol time of flight-mass spectrometer (ATOF-MS). SOA yields from chlorine oxidation appear to be up to three times higher than arising from OH radicals for similar PAH precursors. Six, eight and nine products have been identified during the naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene oxidations initiated by Cl atoms, respectively. Based on

these identified products, reaction mechanisms are proposed and demonstrate a competition between H-atom abstraction and Cl-adduct formation from the addition of Cl atoms on the double bond. Nevertheless, due to the large number of oxygenated species, the different mechanisms seem to be mainly dominated by the H-atom abstraction. This work suggests that Cl-initiated oxidation could be as important as that of OH in SOA formation from the gaseous PAHs in specific atmospheres such as marine boundary layer or industrialized areas, where the Cl concentration is maximum.

### ***Introduction***

Atmospheric aerosol plays a main role in many environmental processes, such as scattering, absorption of solar and terrestrial radiation, which could globally affect the climate change (Kroll and Seinfeld, 2008; Stevens and Boucher, 2012). It could also participate in heterogeneous chemical reactions and affect the abundance and the distribution of atmospheric trace gases or pollutants (Hallquist et al., 2009). Atmospheric particulate matter influences human health and has impacts on the human respiratory and cardiovascular system (Elder and Oberdorster, 2006). Currently, it is recognized that the largest mass fraction of fine atmospheric aerosol is generally organic, and is mostly dominated by secondary organic aerosol (SOA) formed from the oxidation of volatile organic compounds (VOCs). Although SOA contributes to the main fraction (20 – 90%) of the total ambient particulate matter (PM<sub>2.5</sub>), current mass models predict especially less SOA mass than typically observed (Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009). A large part of this underestimation is due to the partial consideration or the absence of some SOA precursors as intermediate volatility organic compounds (IVOC) such as long-chain-alkanes or polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Tkacik et al., 2012). Much of the current efforts in the research community are focused on trying to identify the missing or misrepresented sources of SOA.

PAHs are emitted into the atmosphere from incomplete combustion processes and have been identified as major components in traffic and wood burning emissions (Lammel et al., 2010; Masih et al., 2012). The PAHs with less than four aromatic rings mainly exist in the gas phase and can undergo some photooxidation processes with the atmospheric oxidants. These compounds have been shown to produce oxygenated and nitro compounds with high molecular weight (Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010; Keyte et al., 2013), and thus, can be partitioned into the particle phase and participate to SOA formation (Chan et al., 2009;

Shakya et al., 2010). Few studies have been reported in the literature presenting the importance of PAH gas phase oxidation by OH radicals in the formation of SOA. Recently, Riva et al. (2013a) showed the high reactivity of some PAHs with chlorine atoms and the possible importance of this reaction in specific atmospheres such as in coastal areas or in the marine boundary layer, as already demonstrated in different studies for other VOCs. For example, Cai and Griffin (2006) have demonstrated the importance of the chlorine oxidation of biogenics and Cai et al. (2008) and Huang et al. (2012), particularly that of monoaromatic compounds as an important source of SOA in early morning in certain coastal or industrialized areas.

In this study, we present the results on SOA formation from gas-phase chlorine oxidation of naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene. Gaseous and particulate phase products were tentatively identified to describe the chemical composition of both phases in order to propose a mechanism for chlorine oxidation. Moreover, SOA yields (ratio between the mass of SOA formed per mass of reacted PAH) are calculated in order to evaluate the importance of this specific oxidation.

### ***Experimental section***

To the best of the authors' knowledge, this work is the first study focusing on the formation of SOA from the oxidation of PAHs initiated by Cl atoms. All experiments were carried out in the 3910 L atmospheric simulation chamber at University College Cork (CRAC) previously described in detail elsewhere (Thüner et al., 2004). Briefly, it is a cylinder consisting of a Teflon FEP (fluorinated ethylene propylene) foil tube closed with aluminum plates covered with FEP foil. The chamber is surrounded by 16 lamps (Philips TL12, 40W) with an emission maximum at 310 nm and 12 lamps (Philips TL05, 40W) with an emission maximum at 360 nm. Before each experiment, the chamber was cleaned by a large injection of oxalyl chloride and lights were turned on. Cl atoms produced by the photolysis of oxalyl chloride, react with the impurities and clean the chamber. Then CRAC chamber was flushed with dried purified air, generated using an air purification system (Zander KMA 75), until the particle number concentration was less than 200 particle  $\text{cm}^{-3}$ . Moreover, the flushing reduced the  $\text{NO}_x$  and nonmethane hydrocarbon concentrations below 10 ppb. The temperature and water concentration in the chamber were monitored by a dew point meter (Vaisala DM70). The relative humidity in the chamber was typically less than 1%. The experiments were performed

at room temperature ( $293 \pm 2$  K) and atmospheric pressure. The chamber was equipped with fans to ensure rapid mixing of reactants before turning the lights on.

The aromatic precursors studied and their purities are as follow: naphthalene (Sigma-Aldrich, 99%), acenaphthylene (Sigma-Aldrich, 99%) and acenaphthene (Sigma-Aldrich, 99%). SOA precursors were introduced into the chamber by flowing dry purified air throughout a heated Pyrex glass bulb containing a known amount of the solid compound. The signal of PAHs was monitored using a proton transfer reaction - time of flight - mass spectrometer (PTR-TOF-MS, KORE). Usually, the concentrations of the polyaromatic compounds were approximately 300 ppb. Gaseous products formed during the gas-phase oxidation of PAHs were also identified and monitored using the PTR-TOF-MS. Details of the instrument principle are given in Cappelin et al. (2012). Briefly,  $\text{H}_3\text{O}^+$  is produced in a hollow cathode ion source and could react with VOCs which have higher proton affinity (PA) than  $\text{H}_2\text{O}$  in a reaction chamber. A positively charged ion is thus formed and is detected using a time of flight mass spectrometer at  $(\text{M} + \text{H})^+$   $m/z$  ratio.  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  analyzers (Thermo Model 42*i* and 49*i*, respectively) were used in the different experiments to measure the oxidant background in the chamber.

The aerosol size distribution, number and mass concentrations were determined using a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3034). The chemical composition of SOA was investigated by online detection using an aerosol time of flight-mass spectrometer (ATOF-MS, TSI model 3800). The instrument is described in detail elsewhere (Gard et al., 1997). Briefly, single particles are sampled through critical orifice and focused into a tight beam in the aerodynamic lens before transmission to the sizing region. The velocity of the particles is measured using two continuous wave diode-pumped Nd:YAG lasers operating at 532 nm. The time between these two scattering events is used to obtain the aerodynamic size. The particle is focused in the ionization region of the instrument where desorption/ionization is performed by a Nd:YAG laser at 266 nm. For technical reasons only positive ions were produced and analyzed using a time-of-flight mass spectrometer. Note that PAH products are mainly ionized in positive mode. Usually, the laser is operated at energy around 1 mJ per pulse. However, as described elsewhere (Silva and Prather, 2000; Zimmermann et al., 2003), low pulse energies were also employed in this work to minimize the fragmentation.

Due to the difficulty to obtain standard of identified compounds or to achieve accurate concentration in gas phase, PTR-TOF-MS calibration was not possible. Moreover, the instrumental response for chloro-compounds is uncertain, particularly for the analyse performed by ATOF-MS. Even if oxygenated compounds do not seem to fragment completely by photoablation at low energy, it could be interesting to measure the stability of some chloro or oxygenated products to evaluate their possible fragmentation.

Chlorine atoms are generated by the photolysis of oxalyl chloride ( $C_2O_2Cl_2$ , Sigma-Aldrich, 99%), which is recognized in the literature as a clean source of Cl atoms (Ahmed et al., 1997; Baklanov and Krasnoperov, 2001). Oxalyl chloride was injected into the chamber by flowing dry purified air through a heated Pyrex glass bulb containing a known amount of the liquid compound ( $\sim 30 \mu l$ ), when the PAH concentration was stabilized. Due to the relatively low reactivity of naphthalene with chlorine atoms: naphthalene reacts with OH radicals and Cl atoms with room temperature rate constants of  $2.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Brubaker and Hites, 1998) and  $4.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , (Riva et al., 2013a) respectively, 30 ppm of benzene (Fluka, 99.9%) were injected as an OH radical scavenger (benzene reacts with OH radicals and Cl atoms with room-temperature rate constants of  $1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively) (Sokolov et al., 1998).

## ***Results and Discussion***

### ***Concentration of Cl atoms***

Direct Cl concentration measurement in smog chamber was not possible in this study. In order to get its concentration, an indirect technique presented in detail elsewhere was used (Barnet et al., 2012). Briefly, the Cl atoms react with PAHs and the concentration of the precursor is monitored versus time by PTR-TOF-MS and can be expressed as:

$$\frac{d[PAH]}{dt} = -k [Cl] [PAH] \quad (1)$$

where [PAH] and [Cl] are the concentrations of PAHs and Cl atoms respectively,  $t$  is the reaction time and  $k$  the second order rate constant.



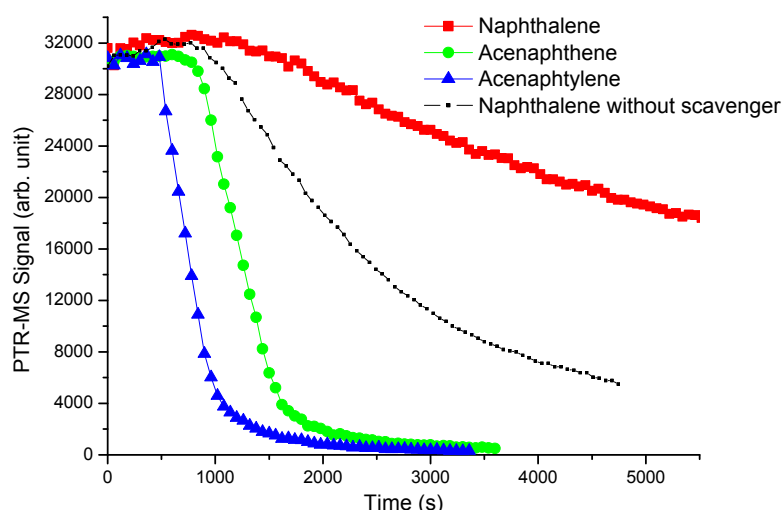
In the case of constant Cl concentration levels, equation (1) could be integrated. After plotting the natural logarithm (ln) of the PAH concentration versus time ( $t$ ), the slope is equal to  $-k$  [Cl], yielding to:

$$[\text{Cl}] = \frac{-\text{slope}}{k} \quad (2)$$

We have previously determined the different rate constants of the gas phase reactions of naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene with Cl atoms (Riva et al., 2013a). The rate constants obtained in this previous work at room temperature are as follows (unit:  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):  $(4.22 \pm 0.46) \times 10^{-12}$ ;  $(3.01 \pm 0.82) \times 10^{-10}$  and  $(4.69 \pm 0.82) \times 10^{-10}$  respectively. Using these rate coefficients, an average initial Cl concentration was calculated for 3 experiments:  $(1.05 \pm 0.48) \times 10^7 \text{ molecule cm}^{-3}$ .

### *Concentration of PAHs versus time*

The formation of photooxidation products and the decay of the different PAHs were monitored in real time using PTR-TOF-MS, which detects VOCs in the form of protonated molecular ion  $(\text{M} + \text{H})^+$ . Typical concentration-time profiles obtained for the different experiments performed on PAH Cl-initiated oxidation in CRAC chamber are shown in Figure 1.



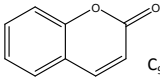
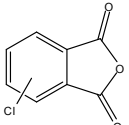
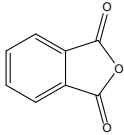
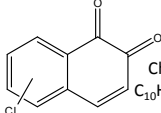
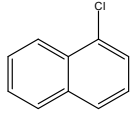
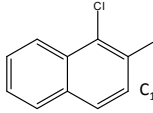
**Figure 1:** Concentration time profiles of naphthalene (with and without scavenger), acenaphthene and acenaphthylene when adding chlorine atoms in the presence of oxygen.

The data from naphthalene oxidation reported in this work were obtained with and without benzene as OH scavenger. As presented in Figure 1, the OH production during the naphthalene experiment was quite large. Consequently, results on the naphthalene oxidation were only considered for experiments performed with scavenger. Due to the large reactivity of acenaphthylene and acenaphthene with OH radicals ( $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $9.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively; Zhou and Wenger, 2013a and 2013b) no scavenger was used to eliminate the secondary chemistry arising from OH radicals. But, contrary to naphthalene, the rate constants of Cl atoms with acenaphthylene and acenaphthene are up to four times higher with Cl than with OH radicals. Moreover, considering the high concentration of Cl atoms, the importance of secondary chemistry due to the production of OH radicals appears to be negligible. In addition, in regards to the products identified in both phases, especially secondary products discriminated and presented below, the impact of OH radicals was finally considered to be negligible in the case of acenaphthylene and acenaphthene.

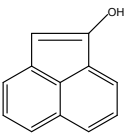
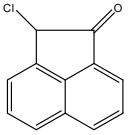
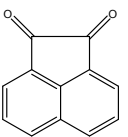
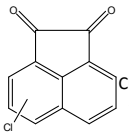
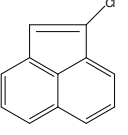
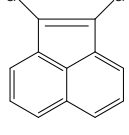
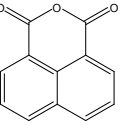
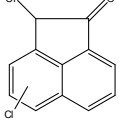
### ***Gas-phase composition***

Currently, this work presents the first determination of the reaction products arising from the gas-phase oxidation of PAHs initiated by chlorine atoms. All the species determined in both phases are presented in Table 1. Note that positions of functional groups, such as chlorine atom, have not been discriminated. Thus, proposed structures reported in Table 1 were provided for the need of mechanism determination. For naphthalene, five products were identified in the gas phase with chloronaphthalene (**product 3a**,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $m/z$  162) and phthalic anhydride (**product 2a**,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ ,  $m/z$  148) as the major compounds. Five and six gaseous compounds were proposed for the reaction of Cl atoms with acenaphthylene and acenaphthene respectively. The oxygenated products identified during the different experiments are similar to those determined in other studies on gaseous PAH oxidation initiated by the main atmospheric oxidants (Reisen and Arey, 2002; Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010; Zhou and Wenger, 2013a and 2013b).

**Table 1:** Identified ions and proposed structures for ion peaks identified in gaseous and particulate phases by PTR-TOF-MS and ATOF-MS respectively during the gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by Cl atoms (s,m and l denote products observed with small, medium and large intensity respectively, n.d. denotes product not detected).

Cl + Naphthalene + O <sub>2</sub>							
Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase PTR-TOF-MS	Particulate phase ATOF-MS	Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase PTR-TOF-MS	Particulate phase ATOF-MS
	<b>Product 1a</b> Coumarin C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 146 g mol <sup>-1</sup> )	s	m		<b>Product 4a</b> Chloro-phthalic anhydride C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl (m = 182 g mol <sup>-1</sup> )	s	n.d.
	<b>Product 2a</b> Phthalic anhydride C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (m = 148 g mol <sup>-1</sup> )	l	m		<b>Product 5a</b> Chloronaphthoquinone C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl (m = 192 g mol <sup>-1</sup> )	n.d.	s
	<b>Product 3a</b> Chloronaphthalene C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl (m = 162 g mol <sup>-1</sup> )	l	s		<b>Product 6a</b> Dichloronaphthalene C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (m = 196 g mol <sup>-1</sup> )	s	s

Cl + Acenaphthylene + O <sub>2</sub>							
Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase PTR-TOF-MS	Particulate phase ATOF-MS	Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase PTR-TOF-MS	Particulate phase ATOF-MS
	<b>Product 1b</b> Acenaphtholenol C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O (m = 168 g mol <sup>-1</sup> )	l	s		<b>Product 5b</b> Chloro-acenaphthyleneone C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> ClO (m = 202 g mol <sup>-1</sup> )	s	s
	<b>Product 2b</b> Acenaphthenequinone C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 182 g mol <sup>-1</sup> )	s	l		<b>Product 6b</b> Chloro-acenaphthenequinone C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub> (m = 216 g mol <sup>-1</sup> )	n.d.	s
	<b>Product 3b</b> Chloroacenaphthylene C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl (m = 186 g mol <sup>-1</sup> )	s	s		<b>Product 7b</b> Dichloroacenaphthylene C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (m = 220 g mol <sup>-1</sup> )	n.d.	s
	<b>Product 4b</b> 1,8-Naphthalic anhydride C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 198 g mol <sup>-1</sup> )	m	m		<b>Product 8b</b> Dichloro-acenaphthyleneone C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O (m = 236 g mol <sup>-1</sup> )	n.d.	s

Cl + Acenaphthene + O <sub>2</sub>											
Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase		Particulate phase		Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase		Particulate phase	
		PTR-TOF-MS		ATOF-MS				PTR-TOF-MS		ATOF-MS	
	<b>Product 1c</b> Acenaphthenone C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O (m = 168 g mol <sup>-1</sup> )	m		s			<b>Product 6c</b> Chloroacenaphthene C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl (m = 188 g mol <sup>-1</sup> )	m		s	
	<b>Product 2c</b> Acenaphthenol C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O (m = 170 g mol <sup>-1</sup> )	s		s			<b>Product 7c</b> 1,8-Naphthalic anhydride C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 198 g mol <sup>-1</sup> )	m		m	
	<b>Product 3c</b> Acenaphthenequinone C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 182 g mol <sup>-1</sup> )	s		l			<b>Product 8c</b> Dichloroacenaphthene C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (m = 222 g mol <sup>-1</sup> )	n.d.		s	
	<b>Product 4c</b> Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 184 g mol <sup>-1</sup> )	m		m			<b>Product 9c</b> DiChloroacenaphthenone C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> OCl <sub>2</sub> (m = 238 g mol <sup>-1</sup> )	n.d.		s	
	<b>Product 5c</b> Hydroperoxyde-acenaphthene C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (m = 186 g mol <sup>-1</sup> )	n.d.		s							

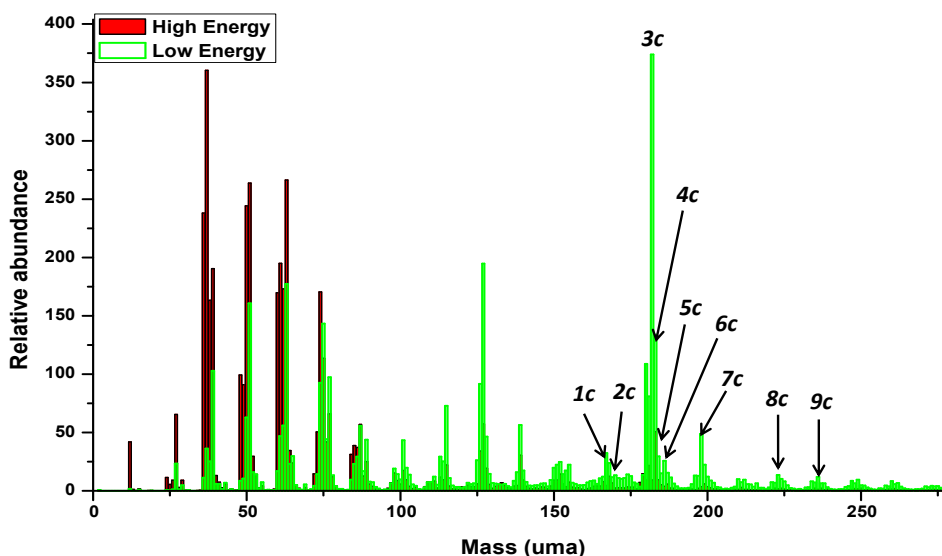
Products identified in the gas phase during the acenaphthylene oxidation are mainly formed by H-atom abstraction pathways; this is consistent with the previous studies on monoaromatic oxidation initiated by chlorine atoms (Sokolov et al., 1998; Wang et al., 2005). The competition between abstraction and addition processes during the acenaphthene oxidation is more pronounced than with other PAHs: the abstraction pathway appears here clearly favored. Different mechanisms are proposed below to describe all the reaction channels.

### Particle-phase composition

The particulate phase composition was characterized using an ATOF-MS with two laser pulse energies. Two spectra were recorded for each experiment: they represent the average of the chemical composition for around one thousand single particles obtained for the 2 energies. The first acquisition was performed using a laser pulse energy of 1 mJ in order to obtain an important fragmentation and to use the abundance of the different fragments to get some indications about the structure of the different products in the particulate phase. At this laser pulse energy the mass spectra of the SOA were dominated by organic fragment ions. In the positive ion mass spectrum for the naphthalene oxidation, characteristic ions include m/z 37 (C<sub>3</sub>H)<sup>+</sup>, 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 63 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, 89 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, 115 (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>, and 128

(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup>. Whereas the smaller ions are less useful for product identification, m/z 115 and m/z 128 can be considered as a diagnostic fragmentation ion for substituted naphthalene products. In the positive ion mass spectrum for the acenaphthene oxidation, characteristic ions include m/z 37 (C<sub>3</sub>H)<sup>+</sup>, 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 63 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 74 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, 89 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, 115 (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>, 127 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> and 139 (C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>. The main ions for the acenaphthylene oxidation are similar to those identified for acenaphthene. As for naphthalene analysis, the smaller ions are less useful. Presence of fragments 127 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> and 139 (C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> can illustrate the formation of substituted acenaphthene and acenaphthylene products.

The analyses were performed in a second time with a reduced laser pulse energy, in order to keep the product structures and propose identification for some molecular ions in the particulate phase. As shown in Figure 2, when the laser energy was reduced to 0.2 mJ, the relative intensities of the smaller hydrocarbon fragment ions decreased significantly, whereas signals for the larger ions increased. This effect has been observed in previous single particle desorption/ionization mass spectrometry studies (Silva and Prather, 2000; Healy et al., 2012). The smallest hydrocarbon fragment ions formed at lower laser pulse energies were also quite different particularly in terms of abundance (Figure 2). Some peaks were observed in the different experiments at m/z 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 63 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup> and 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, corresponding to well-established aromatic fragment ions (Healy et al., 2012). Moreover, the abundance of small fragments using low energy give precious information about the structure of the different products present in particulate phase. For example, large abundances of ions with m/z ratio below 100 uma indicate that the formation of ring-opening products is favored.



**Figure 2:** Average mass spectra (in the positive ion mode) for SOA formed from the reaction of Cl atoms with acenaphthene at different laser pulse energies. The red one is obtained using a desorption/ionization laser pulse energy of 1 mJ and the green one is obtained with a laser pulse of energy 0.2 mJ.

The main ions identified in the particulate phase allowed to determine the by-products which are presented in Table 1. The different species determined in the particulate phase during these experiments are dominated by the oxygenated-products. However, the presence of both chloro- and oxygenated-compounds illustrate the competition between the different PAH gaseous oxidation processes.

### ***Aerosol formation and yields***

Considering semi-empirical models for SOA formation based on the gas-particle partitioning equilibrium of semi volatile products (Odum et al., 1996 and 1997), it can be deduced that the concentration of SOA formed is dependent on the consumption of the parent hydrocarbons according to equation 3:

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC} \quad (3)$$

where  $\Delta M_0$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) is the SOA mass concentration formed after equilibrium reached of precursor,  $\Delta HC$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) that of the given parent compound and  $Y$  is the aerosol yield. Table 2 reports the yields and conditions used in the different experiments.

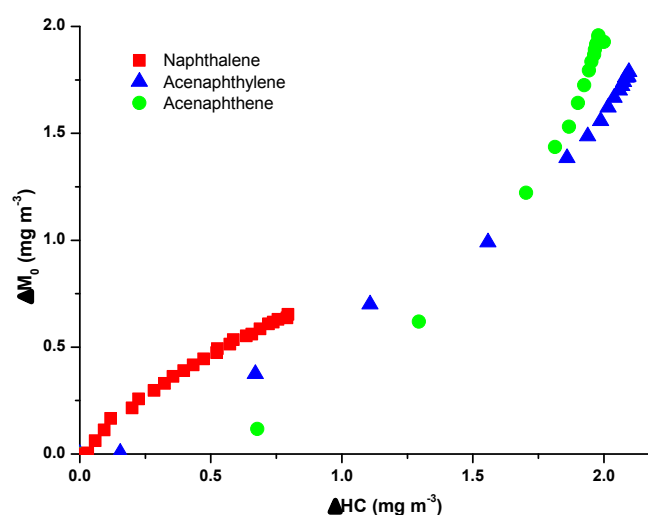
**Table 2:** Experimental conditions and yield determination for the PAH oxidation initiated by Cl atoms.

Compounds	[PAH] (mg m <sup>-3</sup> )	$\Delta HC$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta M_0$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>a,b</sup>	Yield (Y) <sup>a,c</sup>
Naphthalene	1.87	0.75 ± 0.04	0.68 ± 0.06	0.91 ± 0.05
Acenaphthylene	2.13	2.09 ± 0.03	1.77 ± 0.01	0.85 ± 0.07
Acenaphthene	2.00	1.98 ± 0.02	1.94 ± 0.02	0.98 ± 0.09

<sup>a</sup>Stated uncertainties (2 $\sigma$ ) are from scatter in particle volume measurements.  
<sup>b</sup>Assuming an SOA density of 1.4 g cm<sup>-3</sup>.  
<sup>c</sup>SOA yields from maximum growth only.

The yield  $Y$  is a common indicator to evaluate the SOA formation potential during atmospheric oxidation processes of organic volatile precursors. The aerosol mass may continue to increase even after the complete depletion of precursors. Thus, the yield defined by equation (3) appears time-dependent. However, the yields determined in this work (Table 2) correspond to the maximum yields. Note that SOA formation yield for naphthalene oxidation was determined at the end of the experiment and represent solely an indicative value. The aerosol mass was calculated using volume concentrations measured by SMPS and assuming a particle density of 1.4 g cm<sup>-3</sup>. This value was used here for comparison as it was the density value measured in the first previous study reporting SOA formation from PAH oxidation (Chan et al., 2009). Although the initial precursor concentrations were high and SOA formation was not studied in atmospherically realistic conditions, the different yields determined in this work demonstrate an important potential of PAHs to form SOA. Moreover, as presented in Figure 3, the time-dependent growth curves (generated organic aerosol, denoted as  $\Delta M_0$ , as a function of reacted hydrocarbon,  $\Delta HC$ ) show that the SOA formation follows different processes. In fact, acenaphthylene and acenaphthene experiments exhibit an almost vertical very step section at the end, indicating that further reactions are contributing to aerosol growth after precursor consumption. In particular, this trend is highly pronounced for acenaphthene where the SOA formation is very important after the depletion of more than half of the PAH. Such plots may be explained by the important reactivity of the first-generation products and the large concentration of Cl atoms produced during the different experiments. Indeed, the assumption of a further oxidation may be corroborated by the results presented in the next section where secondary-like products such as acenaphthenequinone (**product 3c**, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, m/z 182) were detected with a large intensity by ATOF-MS during the acenaphthene oxidation. This “secondary” chemistry may contribute to increase the aerosol growth.

On the contrary, the lack of a vertical portion in the curve in the case of naphthalene indicated that SOA formation resulted mostly from first-generation products or from a higher generation products formed rapidly (Ng et al., 2006 and 2007). Moreover, the “convex” shape observed in Figure 3 for the naphthalene oxidation indicated that aerosol growth slowed down as naphthalene approaches complete reaction. In our experimental conditions, naphthalene was not totally consumed illustrating that oxidative processes were not as advanced as for acenaphthylene or acenaphthene. Therefore, it is expected that the products may be less oxidized or of earlier-generation than for acenaphthylene and acenaphthene. Similar behaviors for biogenic oxidation were observed in the literature (Ng et al., 2006).



**Figure 3:** Time-dependent growth curves corresponding to the naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene oxidation initiated by Cl atoms.

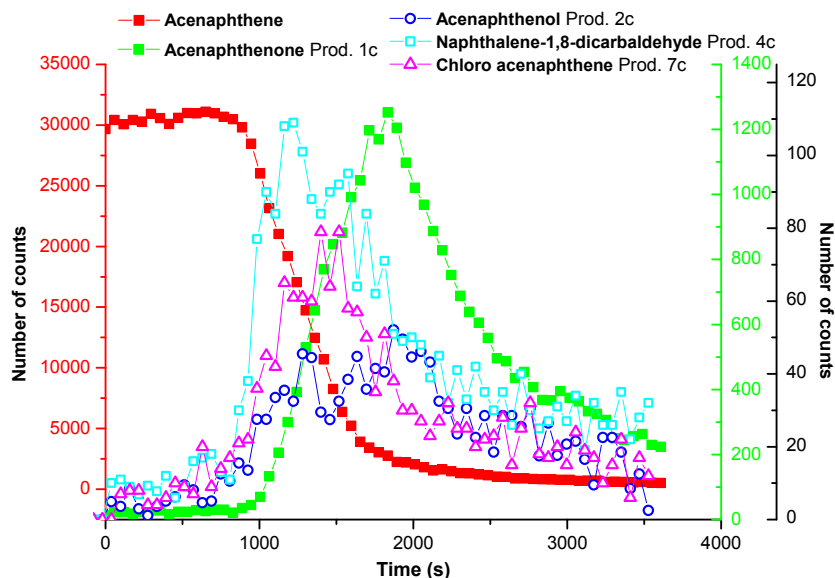
### Chemical mechanisms

Currently, the gas phase oxidation of naphthalene initiated by Cl atoms has been the subject of only one study (Wang et al., 2005). There is, also to date, no published literature data concerning the chemical oxidation of acenaphthene and acenaphthylene by chlorine atoms. The gaseous and particulate products identified in the different experiments performed in this work are presented in Table 1. Due to the differences of chemical structures between naphthalene/acenaphthylene on one side and acenaphthene, on the other side, oxidation pathways are presented separately. Indeed, the cyclopenta-fused ring of the acenaphthene has a saturated bond. As demonstrated by Wang et al. (2005), the H-atom abstraction channel is favored in the case of the CH<sub>2</sub> of the cyclopenta-fused ring while the competition between abstraction and addition pathways is more predictable considering only unsaturated compounds.



*Acenaphthene*

Typical time profile obtained by PTR-TOF-MS during the acenaphthene oxidation initiated by Cl atoms is presented in Figure 4.



**Figure 4** : Main gaseous compounds identified during the acenaphthene oxidation initiated by Cl atoms using a PTR-TOF-MS (red and green scales correspond to red and green curves respectively).

Directly after the lights were turned on ( $t = 1300\text{s}$ ), the precursor reacted with Cl atoms. A total of nine different products were identified and were dominated by ring-retaining products. As presented in Figure 5, the acenaphthene oxidation can proceed by addition of Cl atoms on the precursor or by H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring.

*Abstraction Pathways*

The most dominant product identified in the gas phase is acenaphthenone (**Product 1c**,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ ;  $m/z$  168). Its formation results in the H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring of acenaphthene as presented in the proposed mechanism in Figure 5. The radical created by the abstraction reacts directly with  $\text{O}_2$  to form a peroxy radical. Different pathways can further compete during the evolution of peroxy radicals. Firstly, acenaphthenol (**Product 2c**,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $m/z$  170) and acenaphthenone (**Product 1c**,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ ,  $m/z$  168) identified in the gas phase by PTR-TOF-MS can result from the self- and cross-reaction of peroxy radicals. Secondly, peroxy radicals can react with  $\text{HO}_2$  to form hydroperoxydes as the hydroperoxyde-acenaphthene (**Product 5c**,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $m/z$  186). However, this last reaction

seems not to be important here because of the small signal from ATOF-MS. This is consistent by analogy to the reaction of Cl atoms with toluene, showing that this channel is minor (Wang et al., 2005). Moreover, the comparison of the small signal of acenaphthenol (**Product 2c**) and the large signal of acenaphthenone (**Product 1c**) obtained by PTR-TOF-MS (Figure 4) suggest that the alkoxy radical formation is favored. The formation of ring-opening compounds is consecutive to the decomposition of alkoxy radicals (RO) formed from the RO<sub>2</sub> self- and cross-reaction, which leads to the formation of naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 4c**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, m/z 184). This can occur via ring-opening of the alkoxy radical as described in many previous studies (Reisen and Arey, 2002; Zhou and Wenger, 2013a; Riva et al., 2013c). All these species are produced during the first oxidation steps but can secondly react with Cl atoms. Acenaphthenequinone (**Product 3c**, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, m/z 182) may result from the oxidation of acenaphthenone (**Product 1c**) initiated by H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring, explaining the further decay of this compound (Figure 4).

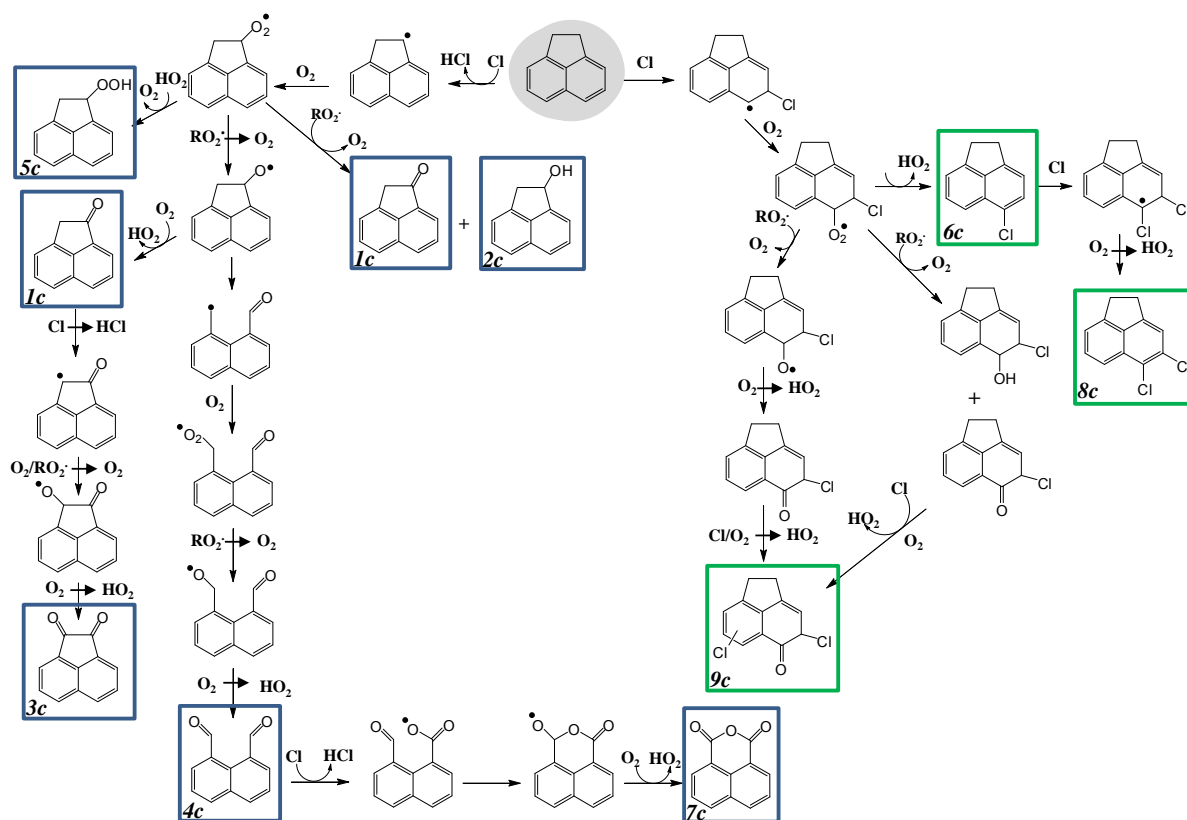
Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 4c**) can also react with Cl atoms by H-atom abstraction from the aldehydic function to form 1,8-naphthalic anhydride (**Product 7c**, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, m/z 198). In spite of the very first step of the reaction of acenaphthene with Cl atoms, main products appears logically similar (e.g. H-atom abstraction) to those already identified during acenaphthene oxidation initiated by OH or NO<sub>3</sub> radicals. Indeed, the main compounds from OH or NO<sub>3</sub> reactions are naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 4c**) and ring-opening products (Reisen and Arey, 2002; Sauret-Szczepanski and Lane, 2004; Zhou and Wenger, 2013a; Riva et al., 2013c). However, the comparison of the ATOF-MS spectra from the acenaphthene oxidation initiated by OH radicals and Cl atoms performed in the same conditions, demonstrates very different abundances of the different fragments. The large presence of small fragments (below 100 uma) in the case of the (acenaphthene + OH) reaction (Riva et al., 2013c) indicates that particulate chemical composition is dominated by ring-opening products. Thus, the lower abundance of ions with ratio m/z below 100 uma during the reaction of Cl atoms with acenaphthene demonstrates the low significance of formation of “ring-opening” products.

#### *Addition pathways*

Cl atoms can also add on the six-membered ring of acenaphthene. The only primary product identified in both phases is chloroacenaphthene (**Product 6c**, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl, m/z 188). This compound can further yield to dichloroacenaphthene (**Product 8c**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>, m/z 222) which

has been identified in the particulate phase, by addition of a second chlorine atom. As presented in previous section, peroxy radicals can also react to form different chloro-oxygenated-products. However, only dichloroacenaphthenone (**Product 9c**,  $C_{12}H_8Cl_2O$ ,  $m/z$  238) was identified in this work.

Considering the abundance of the signals for all the products identified in both phases, the H-abstraction channels appear to be the main pathway to explain SOA formation from the reaction of Cl atoms with acenaphthene.



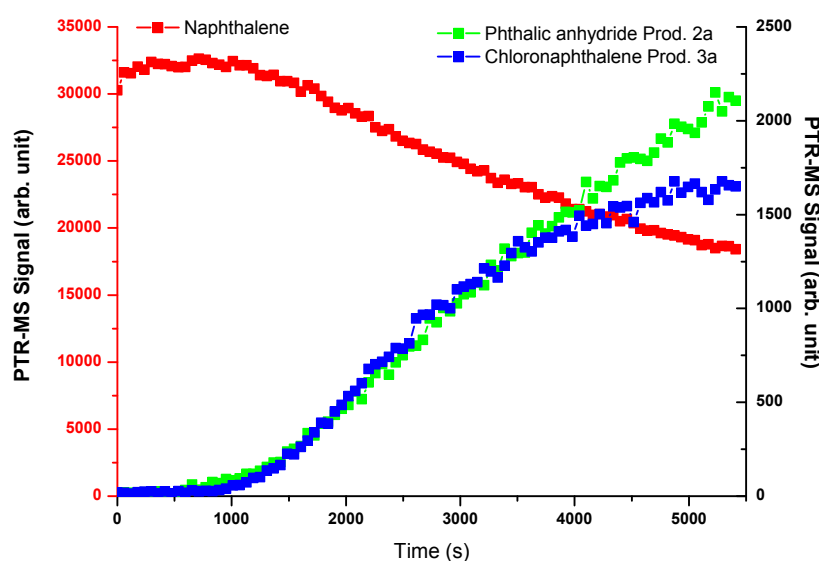
Observed products are boxed. The blue boxed products correspond to H-atom abstraction channel and green boxed products to Cl addition. The phase of the observed products (gas = g; particle = p) is mentioned in the right lower corner and the number in the left lower corner corresponds to the identified products presented in Table 1.

**Figure 5:** Proposed mechanism for the reaction of Cl atoms with acenaphthene.

### Naphthalene

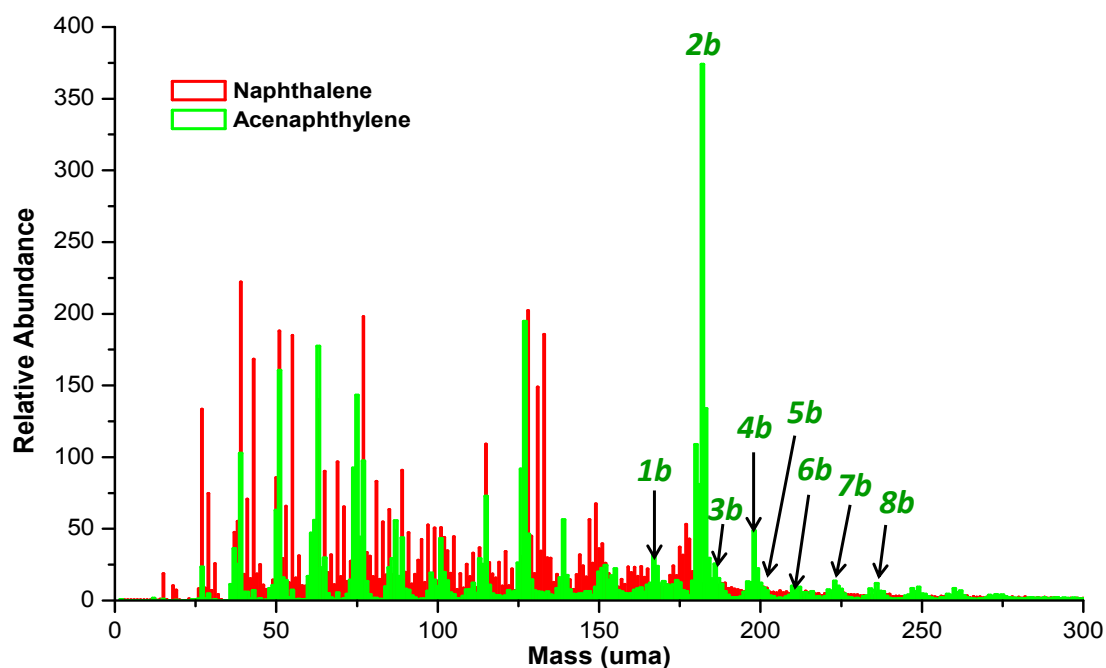
The mechanism describing the oxidation of naphthalene with different atmospheric oxidants has been the subject of different studies (Atkinson, 2007; Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010). Nevertheless, to the best of our knowledge, no mechanism has been proposed in the literature for the reaction of Cl atoms with naphthalene. By analogy with the mechanism of the reaction of Cl atoms with benzene, the reaction of (naphthalene + Cl) proceeds via two

pathways: H-atom abstraction and addition of Cl atom on the double bonds to form Cl-adducts. Contrary to OH addition, where the adduct formed during the photooxidation of aromatics (benzene or naphthalene for example) is mostly stable at room temperature and may react directly with O<sub>2</sub> (or NO<sub>2</sub>, ...), the adduct produced by Cl addition on benzene is not favoured leading to its decomposition to reform C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + Cl in the same conditions (Sokolov et al., 1998). In the case of naphthalene, the analysis of the gas-phase content demonstrated an important competition between both pathways. Indeed, as presented in Figure 6, the two main compounds produced in the gas phase during the reaction of Cl atom with naphthalene are formed according to both with similar importance.



**Figure 6:** Main compounds identified in gas-phase during the oxidation of naphthalene by Cl atom using a PTR-TOF-MS.

Chloronaphthalene (**Product 3a**, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl, m/z 162) is produced by addition of chlorine atoms while phthalic anhydride (**Product 2a**, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, m/z 148) is formed from the H-atom abstraction as presented in the supplementary information *SI*. Moreover, ATOF-MS spectra obtained after the naphthalene oxidation display large signals of small fragments. The abundance of small fragments (below 100 uma) using a laser pulse energy of 0.2 mJ, as presented on Figure 7, may indicate that most of the products present in the particulate phase are ring-opened compounds. Moreover, these latter, as chloro-phthalic anhydride (**Product 4a**, C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl, m/z 182) or coumarin (**Product 1a**, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; m/z 146) are formed from the abstraction pathway. These observations illustrate the large competition during the reaction of Cl atoms with naphthalene.



**Figure 7:** Average mass spectrum (in the positive ion mode) for SOA formed from the reaction of Cl atoms with naphthalene (red) and acenaphthylene (green) using a laser pulse energy of 0.2 mJ.

### *Acenaphthylene*

Eight products were identified for the reaction of Cl atoms with acenaphthylene. By analogy with the mechanisms proposed in the literature for acenaphthylene oxidation with other atmospheric oxidants, the addition on the unsaturated cyclopenta-fused ring is favored. Indeed, the presence of this double bond explains the particularly high reactivity of this PAH towards ozone or nitrate radicals (Zhou and Wenger, 2013b; Riva et al., 2013c, d).

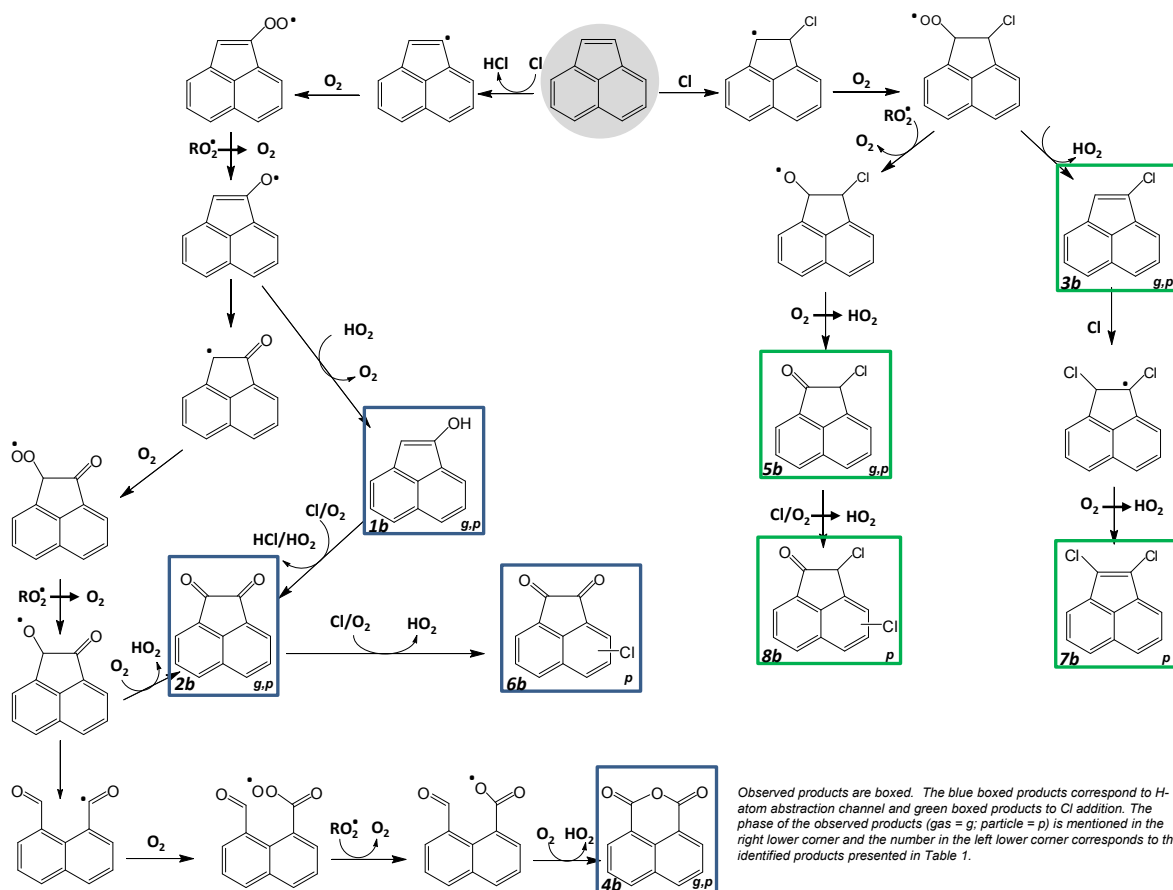
The different products identified by PTR-TOF-MS and ATOF-MS present structural similarities with those previously described for acenaphthene oxidation. Indeed, 1,8-naphthalic anhydride (**Product 4b**,  $C_{12}H_6O_3$ ,  $m/z$  198) and acenaphthenequinone (**Product 2b**,  $C_{12}H_6O_2$ ,  $m/z$  182) are the main compounds identified in the particulate phase as presented in Figure 7. However, some large differences exist between these two mechanisms.

Firstly, in the case of acenaphthene oxidation, acenaphthenequinone (**Product 3c**) was produced in a second step by the gas phase oxidation of acenaphthenone (**Product 1c**  $C_{12}H_8O$ ,  $m/z$  168). On the contrary, during acenaphthylene oxidation, acenaphthenequinone (**Product**

**2b**) is mainly produced by a primary pathway as proposed in Figure 8. Nevertheless, rapid consumption of acenaphthylenol (**Product 1b**,  $C_{12}H_8O$ ,  $m/z$  168), as presented in supplementary information S2, was observed and acenaphthenequinone (**Product 2b**) was assumed to be formed also during this reaction. However, relative gas phase abundance of acenaphthylenol (**Product 1b**) measured by PTR-TOF-MS cannot explain the large formation of **Product 2b**.

Secondly, the 1,8-naphthalic anhydride (**Product 4b**) formation from acenaphthylene oxidation initiated by Cl atoms is also produced by a primary process. In the case of acenaphthene, this compound may be produced by the oxidation of a primary product (i.e naphthalene-1,8-dicarbaldehyde). Due to the absence of hydrogen atoms in the peroxy radical produced by H-atom abstraction from the insaturated cyclopenta-fused ring of acenaphthylene, naphthalene-1,8-dicarbaldehyde cannot be formed from this precursor. 1,8-naphthalic anhydride (**Product 4b**) formation may thus result from a primary oxidation as presented in Figure 8. The presence of other compounds in both phases illustrates the formation of secondary products by the reaction of Cl atoms with primary ones. For example, the formation of dichloroacenaphthylene (**Product 7b**,  $C_{12}H_6Cl_2$ ,  $m/z$  220) from chloroacenaphthylene (**Product 3b**,  $C_{12}H_7Cl$ ,  $m/z$  186) or the formation of dichloroacenaphthylenone (**Product 8b**,  $C_{12}H_6Cl_2O$ ,  $m/z$  236) from chloroacenaphthylenone (**Product 5b**,  $C_{12}H_7ClO$ ,  $m/z$  202) corroborates this observation, showing the important reactivity of Cl with both compounds (supplementary information S2).

Although the proposed mechanism is slightly different from that of acenaphthene, due to the specific structure of acenaphthylene, the main products identified in both phases and more particularly in the particulate phase (e.g. acenaphthenequinone and 1,8-naphthalic anhydride) are similar for the two precursors. Considering all these observations and by comparison with the PAHs studied in this work, the main pathway yielding to SOA formation from the reaction of Cl atoms with acenaphthylene seems to be the H-atom abstraction pathway.



**Figure 8:** Proposed mechanism for the acenaphthylene oxidation initiated by Cl atoms.

## Conclusion

This work contributes to improve our knowledge of SOA formation pathways. It provides relevant inputs on SOA formed by the reaction of Cl atoms with polyaromatic and hence on the contribution of anthropogenic SOA formed from the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon precursors. Indeed, if Cl atom is obviously not the main atmospheric oxidants, it should be important in some specific atmospheres, such as the marine boundary layer or some industrial areas. Using a maximum of Cl concentration of  $4 \times 10^5$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  (consistent with the maximum estimated values proposed by Faxon and Allen, 2013) and a global tropospheric 12 hours average daytime OH radical concentration of  $2 \times 10^6$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , 4%, 35% and 45% of the naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene may react respectively with Cl atoms under these conditions.

In this work, SOA chemical composition from PAH oxidation initiated by Cl atoms was investigated for the first time. In spite of experimental conditions used in this work did not

represent atmospherically realistic conditions, SOA yields determined here demonstrate the important potential of PAHs to form SOA. Chemical characterization of SOA formation was investigated using two on-line techniques: identified products and the resulting mechanism indicate that chlorine-containing products are not the most important during the PAH oxidation by Cl atoms. Although there was not absolute quantification, the main compounds identified in both phases are oxygenated compounds such as acenaphthenequinone, 1,8-naphthalic anhydride or phthalic anhydride. This work proposes the first identification of compounds in gaseous and particulate phases during the reaction of Cl atoms with gaseous PAHs. Further experimental works using alternative techniques, such as LC-MS analysis would be very useful to confirm the proposed structures and hence their formation mechanisms

### ***Acknowledgments***

Research at the University College of Cork was supported by the EU-FP7 ‘European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes’ (EUROCHAMP-2). The authors wish to thank the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) and the Aquitaine Region for their financial support.

### ***References***

- Ahmed M., Blunt D., Chen D., Suits A. UV photodissociation of oxalyl chloride yields for fragments from one photon absorption. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 7617.
- Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A Review. *Atmos. Environ.*, 2007, 41, S200-S240.
- Baklanov A.V., Krasnoperov L.N. Oxalyl chloride - A clean source of chlorine atoms for kinetic studies. *J. Phys. Chem. A.*, 2001, 105, 97-103.
- Barnet P., Dommen J., DeCarlo P.F., Tritscher T., Praplan A.P., Platt S.M., Prévôt A.S.H., Donahue N.M., Baltensperger U. OH clock determination by proton transfer reaction mass spectrometry at an environmental chamber. *Atmos. Meas. Tech.*, 2012, 5, 647-656.
- Brubaker W.W., Hites R.A. OH reactions kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 915-921.



Cai X., Griffin R.J. Secondary aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons by chlorine atoms. *J. Geophys. Res.*, 2006, 111, D14206.

Cai X., Ziemba L.D., Griffin R.J. Secondary aerosol formation from the oxidation of toluene by chlorine atoms. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 7348-7359.

Cappelin L., Karl T., Probst M., Ismailova O., Winkler P.M., Soukoulis C., Aprea E., Märk T.D., Gasperi F., Biasioli F. On quantitative determination of volatile organic compound concentration using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 2283-2290.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crounse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 3049-3060.

Elder A., Oberdorster G. Translocation and effects of ultrafine particles outside of the lung. *Clin. Occup. Environ. Med.*, 2006, 5, 785-796.

Faxon C.B., Allen D.T. Chlorine chemistry in urban atmosphere: a review. *Environ. Chem.*, 2013, 10, 221-233.

Gard E., Mayer J.E., Morrical B.D., Dienes T., Fergenson D.P., Prather K.A. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS. *Anal. Chem.*, 1997, 69, 4083-4091.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski R., Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5155-5236.

Healy R.M., Chen Y., Kourtchev I., Kalberer M., O'Shea D., Wenger J.C. Rapid formation of secondary organic aerosol from the photolysis of 1-nitronaphthalene: role of naphthoxy radical self-reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 11813-11820.

Huang M., Zhang W., Gu X., Hu C., Zhao W., Wang Z., Fang L. Size distribution and chemical composition of secondary organic aerosol formed from Cl-initiated oxidation of toluene. *J. Environ. Sci.*, 2012, 24, 860-864.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 913-934.

Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 21, 1-60.

Kroll J.H., Seinfeld J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 3593-3624.

Lammel G., Klanova J., Ilic P., Kohoutek J., Gasic B., Kovacic I., Skrdlikova L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales - II. Mass size distributions and gas-particle partitioning. *Atmos. Environ.*, 2010, 44, 5022-5027.

Lee J.Y., Lane D.A. Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical. *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 4886-4893.

Masih J., Singhvi R., Taneja A., Kumar K., Masih H. Gaseous/particulate bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), seasonal variation in North central part of rural India. *Sustain. Cities Soc.*, 2012, 3, 30-36.

Ng N.L., Kroll J.H., Keywood M.D., Bahreini R., Varutbangkul V., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Lee A., Goldstein A.H. Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 2283–2297.

Ng N.L., Chhabra P.S., Chan A.W.H., Surratt J.D., Kroll J.H., Kwan A.J., McCabe D.C., Wennberg P.O., Sorooshian A., Murphy S.M., Dalleska N.F., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 5159-5174.

Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 2580–2585.

Odum J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 1997, 276, 96–99.

Pszenny A.A.P., Fischer E.V., Russo R.S., Sive B.C., Varner R.K. Estimates of Cl atom concentrations and hydrocarbon kinetic reactivity in surface air at Appledore Island, Maine (USA), during international consortium for atmospheric research on transport and transformation/chemistry of halogens at the isles of shoals. *J. Geophys. Res.*, 2007, 112, D10S13.

Reisen F., Arey J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 4302-4311.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene. *To be submitted to J. Phys. Chem. A*, 2013a.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013c.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013c.

Riva M., Cirtog M., Berber F., Perraudin E., Picquet-Varrault B., Villenave E. Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 2: SOA formation and mechanistic study. *To be submitted to Environ. Sci. Technol.*, 2013d.

Sauret-Szczepanski N., Lane D.A. Smog chamber study of acenaphthene: gas-particle partition measurements of the products formed by reaction with the OH radical. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2004, 24, 161-172.

Shakya K.M., Griffin R.J. Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 8134-8139.

Silva P.J., Prather K.A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 3553–3562.

Sokolov O., Hurley M.D., Wallington T.J., Kaiser E.W., Platz J., Nielsen O.J., Berho F., Rayez M.-T., Lesclaux R. Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of Cl atoms with benzene. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 10671-10681.

Stevens B., Boucher O. The aerosol effect. *Nature*, 2012, 490, 40-41.

Thüner L.P., Bardini P., Rea G.J., Wenger J.C. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with dimethylphenols. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 11019–11025.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M., Robinson A.L. Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 8773-8781.

Wang L., Arey J., Atkinson R. Reactions of chlorine atoms with a series of aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 5302-5310.

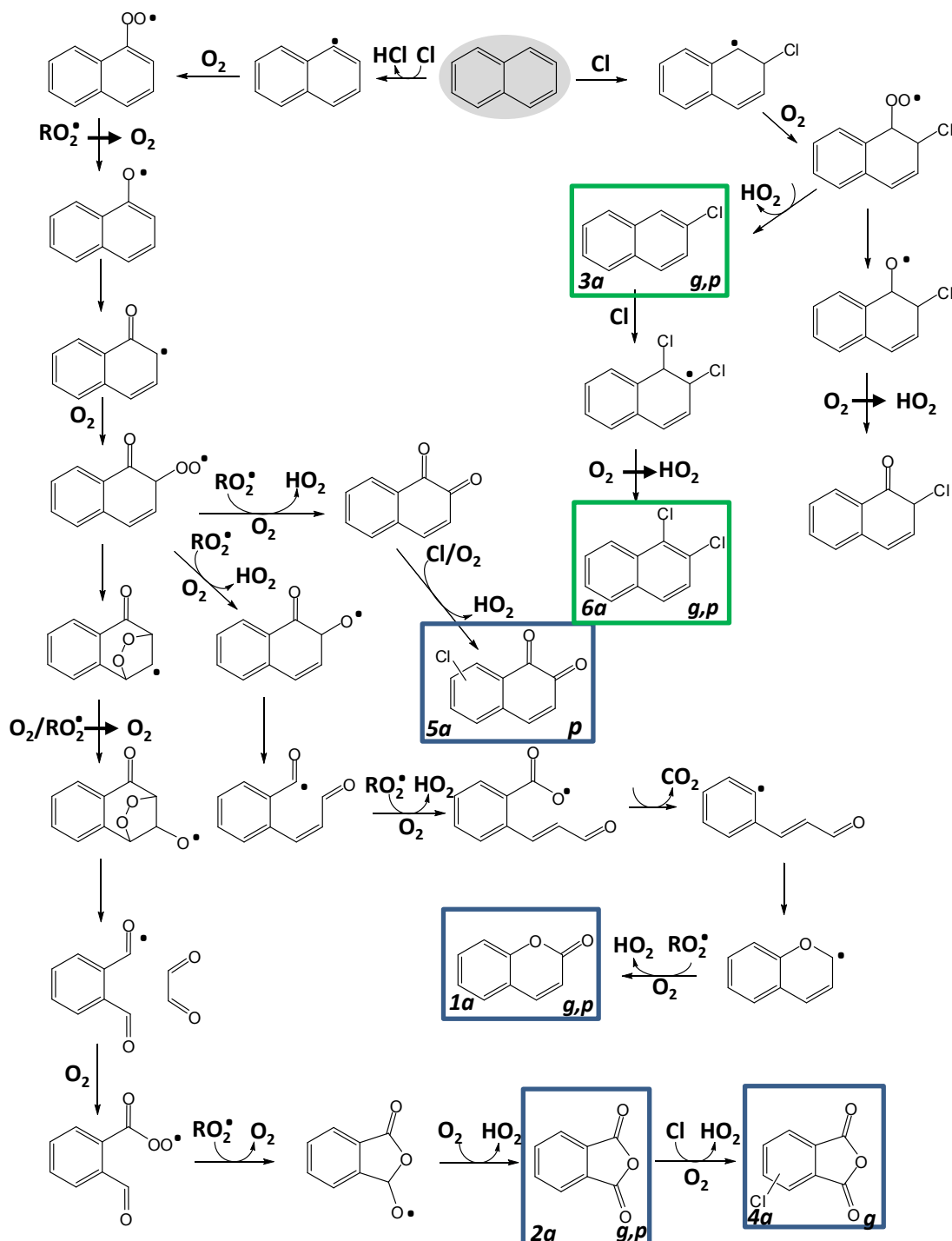
Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013a, 72, 97-104.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013b, 75, 103-112.

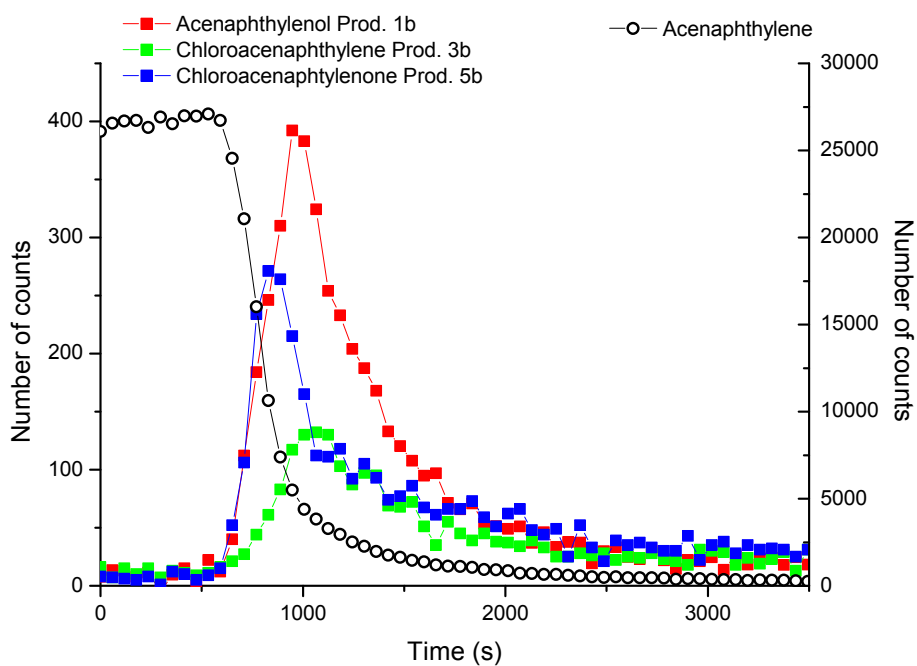
Zimmermann R., Ferge T., Galli M., Karlsson R. Application of single-particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originating from an industrial combustion process. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, 17, 851–859.

## Supplementary information

**Figure S1:** Proposed mechanism for the naphthalene oxidation initiated by Cl atoms (Observed products are boxed. The blue boxed products correspond to H-atom abstraction channel and green boxed products to Cl addition. The phase of the observed products (gas = g; particle = p) is mentioned in the right lower corner and the number in the left lower corner corresponds to the identified products presented in Table 1.



**Figure S2:** Evolution of gaseous compounds during the acenaphthylene oxidation initiated by Cl atoms using a PTR-TOF-MS.





# *Article n°3*

*Gas and particulate phase products from the ozonolysis of  
acenaphthylene*





## Résumé de l'article n°3

La formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) suite à l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a été récemment démontrée comme une voie importante dans la formation d'AOS, notamment en milieu urbain. Cependant, les études se sont principalement focalisées jusqu'ici sur la photooxydation en phase gazeuse du naphthalène. Or, l'acénaphthylène, HAP largement émis dans l'atmosphère lors de processus de combustion incomplète, possède une structure chimique qui lui confère une réactivité importante vis-à-vis de l'ozone. La formation de particules lors de la réaction d'ozonolyse de ce composé a été citée dans la littérature mais aucune étude n'a jusqu'à présent porté sur la formation de ces AOS. L'objectif de ce travail a donc été de mettre en évidence la formation d'AOS lors de la réaction d'ozonolyse de l'acénaphthylène mais également de proposer un mécanisme d'oxydation réactionnel construit sur l'identification des différents produits. Les expériences ont été menées dans le cadre du projet SOAP, en chambre de simulation atmosphérique, à pression atmosphérique et température ambiante. La phase gazeuse a été suivie par spectrométrie de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS) alors que la phase particulaire a été caractérisée en utilisant un spectromètre de masse à aérosol (ATOF-MS). Un total de huit produits de réaction a pu être identifié permettant de proposer un mécanisme d'oxydation de l'acénaphthylène en présence d'ozone. Les résultats montrent le rôle prépondérant du bi-radical de Criegee bi-fonctionnalisé et la formation d'un ozonide secondaire. Les expériences ont été menées avec et sans piègeur de radicaux hydroxyles, démontrant l'impact négligeable de ces radicaux dans le mécanisme d'ozonolyse de l'acénaphthylène. Par ailleurs, la formation importante d'aérosols organiques lors de l'ozonolyse de ce HAP a été mise en évidence et un rendement de formation d'AOS a été déterminé.



## Gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene

M. Riva<sup>a,b</sup>, R.M. Healy<sup>c</sup>, P.-M. Flaud<sup>a,b</sup>, E. Perraudin<sup>a,b</sup>, J.C. Wenger<sup>c\*</sup>, E. Villenave<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup> Univ. College of Cork (UCC), Center of Research into Atmospheric Chemistry, Cork, Ireland

### *To be submitted to Atmospheric Environment*

#### **Abstract**

In this work new particle formation during the oxidation of acenaphthylene by ozone was studied. Indeed, aerosol formation from this reaction was stipulated in some previous studies but SOA formation was never investigated. Experiments were carried out in the CRAC atmospheric simulation chamber. SOA yield and growth were studied and the chemical compositions of both gaseous and particulate phases were simultaneously investigated using two on-line techniques. Gas-phase composition was monitored using proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer (PTR-TOF-MS). The particulate phase composition was determined using an aerosol time of flight-mass spectrometer (ATOF-MS). SOA yields arising from acenaphthylene ozonolysis are similar to those measured in the case of OH-initiated oxidation of PAHs. A total of eight reaction products have been discriminated during the oxidation of acenaphthylene by ozone. The influence of OH radicals produced along the ozonolysis was investigated by performing experiments with and without OH scavenger. No difference was demonstrated between these two sets of experiments. A secondary ozonide and 1,8-naphthalic anhydride were the two main products identified in gas phase while acenaphthenequinone appears as the main compound identified on particulate phase. Based on the identified products, reaction mechanisms were proposed and demonstrated a bi-functionalised Criegee bi-radical formation. Moreover, by the absence of small fragments (below 100 uma) ATOF-MS spectra indicated that particulate phase composition was mainly dominated by ring-retaining products.

## ***Introduction***

Atmospheric aerosol plays a major role in many environmental processes, such as scattering, solar absorbing and terrestrial radiation, which could affect the global climate changing (Kroll and Seinfeld, 2008; Stevens and Boucher, 2012). It could also participate to heterogeneous chemical reactions and affects the abundance and distribution of atmospheric trace gases or pollutants (Hallquist et al., 2009). In a sanitary point of view, atmospheric particulate matter impact human health and involving human respiratory and cardiovascular diseases (Elder and Oberdorster, 2006). The largest mass fraction of atmospheric aerosol is generally organic, and is mostly dominated by secondary organic aerosol (SOA) formed from the oxidation of volatile organic compounds (VOCs). Although SOA contributes to the main fraction (20–90%) of the total ambient particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) mass, current models still predict less SOA than typically observed during field measurements (Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009). A large part of this underestimation is due to the lack of consideration of some SOA precursors as intermediate volatility organic compounds (IVOC), such as alkanes or polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Tkacik et al., 2012). Much of the current efforts in the research community are focused on identifying this missing or misrepresented source of SOA.

PAHs are ubiquitous compounds in the environment. They are mainly emitted into the atmosphere from combustion processes of organic materials and are potentially carcinogenic and mutagenic (Atkinson and Arey, 1994). In the atmosphere, PAHs are distributed between the gaseous and particulate phases. Aromatic compounds with less than four aromatic rings mainly exist in gas phase and can undergo some photooxidation processes with the different atmospheric oxidants (Keyte et al., 2013). The main sources of PAHs are anthropogenic such as diesel exhaust or domestic emissions (residential heating). When oxidized, these compounds have been shown to produce oxygenated and nitro compounds with high molecular weights (Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010). Thus, they can partition to the particle phase and participate to the SOA formation (Chan et al., 2009; Shakya and Griffin, 2010). Few studies have previously reported the importance of PAH gas-phase oxidation by OH radicals in the formation of SOA. Very recently, Riva et al. (2013a, b, c) have reported the high reactivity of acenaphthylene with different atmospheric oxidants, such as chlorine atoms and OH radicals and estimated the importance of acenaphthylene as SOA precursor. On their side, Zhou and Wenger (2013) have established the important reactivity of acenaphthylene with ozone. Indeed, the large rate constant ( $3.99 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

determined in this study showed the possible impact of acenaphthylene ozonolysis in gas phase PAH chemistry. Usually, the oxidation of PAHs initiated by ozone has been mainly demonstrated to occur during heterogeneous processes (Perraudin et al., 2007; Miet et al., 2009). Nevertheless, due to its unique structure among other non-substituted PAHs acenaphthylene appears specific and present an important reactivity with ozone in the gas phase.

In this work, we present a study on SOA formation from gas-phase ozonolysis of acenaphthylene. Gaseous and particulate phase products were tentatively identified to describe the chemical composition of both phases in order to propose an oxidation mechanism describing acenaphthylene ozonolysis. SOA growth and yields have been estimated in order to evaluate the importance of this specific reaction in SOA formation from PAH oxidation.

### ***Experimental section***

Experiments were performed in the 3910 L atmospheric simulation chamber at University College Cork. This set-up has been described earlier in more details (Thüner et al., 2004). Briefly, it is a cylinder consisting of a Teflon FEP (fluorinated ethylene propylene) foil tube closed with aluminum plates covered with FEP foil. The smog chamber is surrounded by 16 lamps (Philips TL12, 40W) with an emission maximum at 310 nm and 12 lamps (Philips TL05, 40W) with an emission maximum at 360 nm. Before each experiment, the chamber was flushed with dried purified air, generated by an air purification system (Zander KMA 75), until the particle number concentration was under  $200 \text{ cm}^{-3}$ . The flushing reduces the  $\text{NO}_x$  and nonmethane hydrocarbons concentrations down to 10 ppb. Temperature and water concentration in the chamber were monitored by a dew point meter (Vaisala DM70). The relative humidity in the chamber was typically less than 1%. Experiments were performed at room temperature ( $293 \pm 2 \text{ K}$ ) and atmospheric pressure. The chamber was equipped with fans to ensure rapid mixing of reactants before turning the lights on. Before each experiment, the chamber was cleaned by a large injection of ozone (1 ppm) and using all lamps.

Acenaphthylene (Sigma-Aldrich, 99%) was introduced into the chamber by passing dry purified air over a heated Pyrex glass bulb containing a known amount of the solid compound. Ozone was generated by flowing  $2.5 \text{ L min}^{-1}$  from an oxygen tank through an ozone generator. Its typical concentration was around 300 ppb. A total of five experiments was performed in this work. No seed aerosol was used. Due to the high reactivity of

acenaphthylene with OH radicals ( $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Zhou and Wenger, 2013) cyclohexane was used as OH scavenger in order to investigate the importance of OH production in the chemical processes involved in the SOA formation. Cyclohexane was injected at sufficient concentration (80 ppm) so that the reaction of OH radicals with cyclohexane is favored ( $k = 7.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Atkinson, 2003). Cyclohexane was also used as an OH scavenger in previous studies in SOA investigation (Keywood et al., 2004; Tillmann et al., 2010).

Concentrations of PAHs and other gaseous products were measured online using a proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer (PTR-TOF-MS, KORE). Concentration of acenaphthylene was approximately 300 ppb. Details of the instrument principle are given in Cappelin et al. (2012). Briefly,  $\text{H}_3\text{O}^+$  is produced in a hollow cathode ion source and can react with VOCs that have a higher proton affinity (PA) than  $\text{H}_2\text{O}$  in a reaction chamber. A positively charged ion is thus formed and is detected using a time of flight mass spectrometer.  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  analyzers (Thermo Model 42i and 49i, respectively) were used during the different experiments to measure the oxidant background in the chamber. The secondary organic aerosol formation was followed using a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3034): size distribution, number and mass concentrations were determined for all experiments. The particulate chemical composition of SOA was investigated by online detection using an aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOF-MS, TSI model 3800), which has been described in details elsewhere (Gard et al., 1997). Briefly, single particles are sampled through critical orifice and focused into a tight beam in the aerodynamic lens before transmission to the sizing region. The velocity of the particles is measured using two continuous wave diode-pumped Nd:YAG lasers operating at 532 nm. The time between these two scattering events is used to obtain the aerodynamic size. The particle is focused in the ionization region of the instrument where desorption/ionization is performed by a Nd:YAG laser at 266 nm. For technical reasons only positive ions were produced and analyzed using a time-of-flight mass spectrometer. Note that PAH products are mainly ionized in positive mode. The laser is usually operating at energy at around 1 mJ per pulse. However, as described elsewhere (Silva and Prather, 2000; Zimmermann et al., 2003), lower pulse energies were used in this work to minimize the fragmentation.

## Results and Discussion

### SOA formation

Considering semi-empirical models for SOA formation based on the gas-particle partitioning equilibrium of semi volatile products (Odum et al., 1996 and 1997), it can be deduced that the concentration of SOA formed is dependent on the consumption of the parent hydrocarbons according to equation 1:

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC} \quad (1)$$

where  $\Delta M_0$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) is the SOA mass concentration formed after equilibrium reached of precursor,  $\Delta HC$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) that of the given parent compound and  $Y$  the aerosol yield. Table 1 reports the SOA formation yields and conditions for the different experiments performed in this work.

**Table 1:** Experimental conditions and SOA formation yield determination for the ozonolysis of acenaphthylene.

Experiment	[Cyclohexane] (ppm)	[PAH] ( $\text{mg m}^{-3}$ )	$\Delta HC$ ( $\text{mg m}^{-3}$ ) <sup>a</sup>	$\Delta M_0$ ( $\text{mg m}^{-3}$ ) <sup>a, b</sup>	Yield ( $Y$ ) <sup>a, c</sup>
Experiment-1a	0	2.00	$1.83 \pm 0.04$	$0.68 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.02$
Experiment-1b	0	2.10	$2.01 \pm 0.03$	$0.58 \pm 0.04$	$0.28 \pm 0.03$
Experiment-2a	80	2.13	$1.74 \pm 0.04$	$0.43 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.02$
Experiment-2b	80	2.00	$1.86 \pm 0.04$	$0.43 \pm 0.03$	$0.23 \pm 0.05$
Experiment-2c	80	2.10	$1.95 \pm 0.02$	$0.53 \pm 0.05$	$0.27 \pm 0.05$

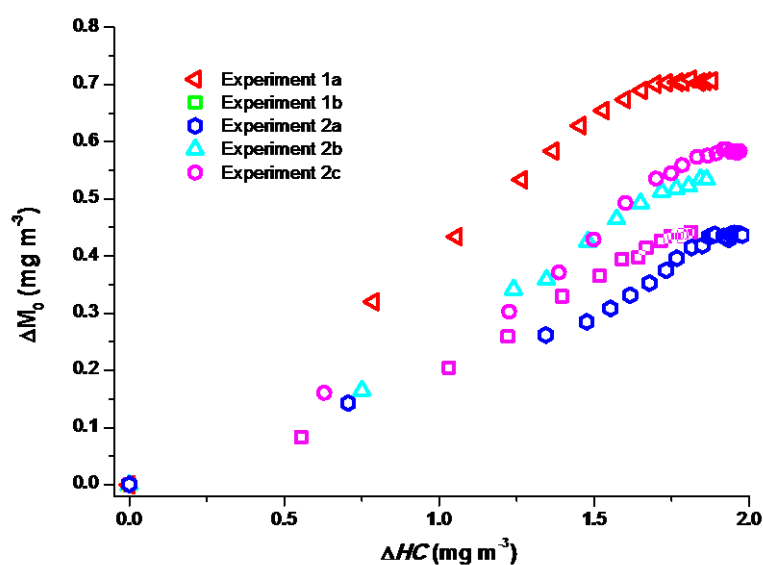
<sup>a</sup>Stated uncertainties ( $2\sigma$ ) are from scatter in particle volume measurements; <sup>b</sup>Assuming an SOA density of  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$ ;

<sup>c</sup>SOA yields from maximum growth only.

By comparison with other studies reported on the gaseous oxidation of acenaphthylene by different atmospheric oxidants (Reisen and Arey, 2002; Shakya and Griffin, 2010; Riva et al., 2013b, c), the ozonolysis is producing a large amount of SOA. Regarding yields ( $Y$ ) in Table 1, no clear difference was observed in the SOA formation between the reactions performed without scavenger (Experiments 1) and using cyclohexane as OH-scavenger (Experiments 2). The impact of hydroxyl radicals seems to be negligible on the aerosol formation under these experimental conditions. For all experiments, SOA formation was observed and the



corresponding yields were similar within uncertainties. When plotting the aerosol mass as a function of acenaphthylene consumption (Figure 1), results overlap reasonably well with each other, showing a respectable consistency between experiments, nevertheless for experiment “Experiment-1a”, data are more dispersed. For all experiments, the aerosol mass is increasing constantly, then reaches its maximum when acenaphthylene is totally consumed and finally remains constant thereafter. This trend is similar to that observed by Ng et al. (2006) during the ozonolysis of some terpenes such as  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and  $\Delta^3$ -carene. The fact that aerosol growth stops when precursor is consumed indicates that the first reaction is a rate-determining step in SOA formation. In this case, primary products can directly condense, participate to the formation and contribute to aerosol growth. Moreover, homogeneous or heterogeneous chemistry may also participate to aerosol growth. Note that, secondary chemistry from OH radicals does not appear to be important as expected.

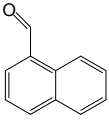
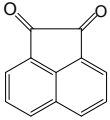
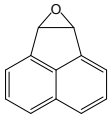
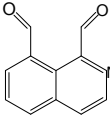
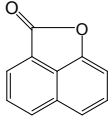
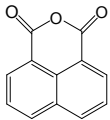
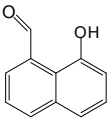
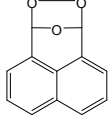


**Figure 1:** Time-dependent growth curves for the acenaphthylene ozonolysis (where  $\Delta M_0$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) is the SOA mass concentration formed after equilibrium reached of precursor,  $\Delta HC$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) that of the given parent compound).

### Reaction products

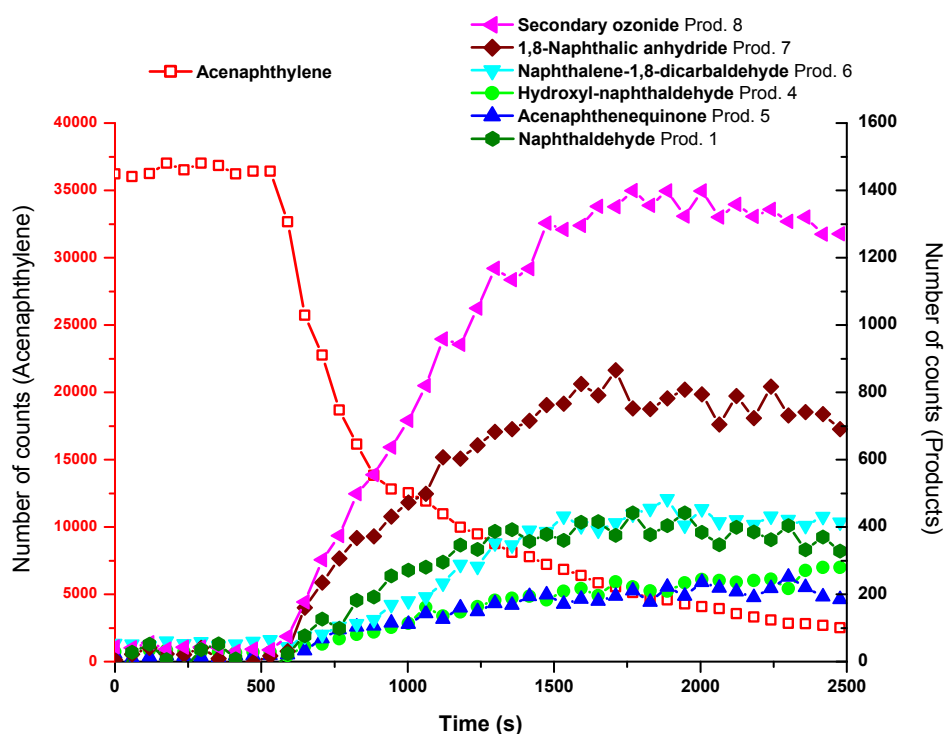
Gaseous and particulate phase reaction products were investigated simultaneously in this work for the first time using two on-line techniques. Eight different gaseous products were determined and their proposed structures are presented in Table 2.

**Table 2:** List of gaseous and particulate products identified for acenaphthylene ozonolysis using PTR-TOF-MS and ATOF-MS (*s*, *m* and *l* denote products observed with small, medium and large intensity respectively, *n.d.* denotes product not detected).

Acenaphthene + O <sub>3</sub>							
Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase PTR-TOF-MS	Particulate phase ATOF-MS	Proposed structure	Name, formula, mass	Gas phase PTR-TOF-MS	Particulate phase ATOF-MS
	<b>Product 1</b> Naphthaldehyde C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O (m = 156 g mol <sup>-1</sup> )	<b>m</b>	<b>m</b>		<b>Product 5</b> Acenaphthenequinone C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 182 g mol <sup>-1</sup> )	<b>m</b>	<b>l</b>
	<b>Product 2</b> Acenaphthylene-oxide C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O (m = 168 g mol <sup>-1</sup> )	<b>s</b>	<b>m</b>		<b>Product 6</b> Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 184 g mol <sup>-1</sup> )	<b>m</b>	<b>m</b>
	<b>Product 3</b> Oxaacenaphthylene-2-one C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 170 g mol <sup>-1</sup> )	<b>s</b>	<b>n.d.</b>		<b>Product 7</b> 1,8-Naphthalic anhydride C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 198 g mol <sup>-1</sup> )	<b>m</b>	<b>s</b>
	<b>Product 4</b> Hydroxyl-naphthaldehyde C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 172 g mol <sup>-1</sup> )	<b>m</b>	<b>m</b>		<b>Product 8</b> Secondary ozonide C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (m = 200 g mol <sup>-1</sup> )	<b>l</b>	<b>s</b>

The major compound detected in the gas phase was a secondary ozonide (**Product 8**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>; m/z 200). In the previous studies (Reisen and Arey, 2002; Zhou and Wenger, 2013), the authors proposed the formation and the presence of a secondary ozonide in both phases. However, because of the technique used in their work (i.e. gas chromatography interfaced with a mass spectrometer) and the non-stability of this compound, they did not observe it. Using PTR-TOF-MS, this product could be monitored in this work, as presented on Figure 2. By comparison with other studies, naphthaldehyde (**Product 1**, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O; m/z 156), oxaacenaphthylene-2-one (**Product 3**, C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; m/z 170) and naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 6**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; m/z 184) were also detected during the different experiments performed in this work. Moreover, as discussed by Zhou and Wenger (2013), naphthaldehyde (**Product 1**) did not appear as a product of the decomposition of the secondary ozonide (**Product 8**) and was not generated from an analytical artifact during the reaction. Indeed, the obtained gas-phase profile seems to demonstrate no direct correlation between both products. Two other compounds were identified for the first time: acenaphthylene-oxide (**Product 2**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O; m/z 168) and acenaphthenequinone (**Product 5**, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; m/z 182). Although these latter have not been identified in previous studies, the formation of these compounds is confirmed by their presence in the both phases. Moreover, as shown in other experiments performed using the

same setup but also in other smog chambers (Riva et al., 2013b, c, d), acenaphthenequinone (**Product 5**) has been clearly identified during the acenaphthylene oxidation by atmospheric oxidants (OH, Cl and O<sub>3</sub>). All the ions detected in these experiments correspond to undoubtedly products from ozonolysis and cannot be generated by fragmentation processes from PTR-TOF-MS. Finally, no difference in the abundance of the different products identified in the gas phase with and without OH-scavenger was observed during the ozonolysis of acenaphthylene.



*Figure 2: Main gas-phase products identified by PTR-TOF-MS during acenaphthylene ozonolysis.*

The particulate phase composition was characterized using an ATOF-MS with two laser pulse energies (Figure 3). A total of seven different products in the particulate phase were determined; their proposed structures are presented in Table 2. Two spectra were recorded for each experiment: they represent the sum and the average of the chemical composition of around one thousand of single particles. In the first time, the acquisition was performed using a laser pulse energy of 1 mJ in order to obtain an important fragmentation and to use the abundance of the different fragments to get some indications about the structure of the different products in the particulate phase. The mass spectra of SOA were dominated by organic fragment ions when Nd:YAG laser was operated at a laser pulse energy of 1 mJ. In

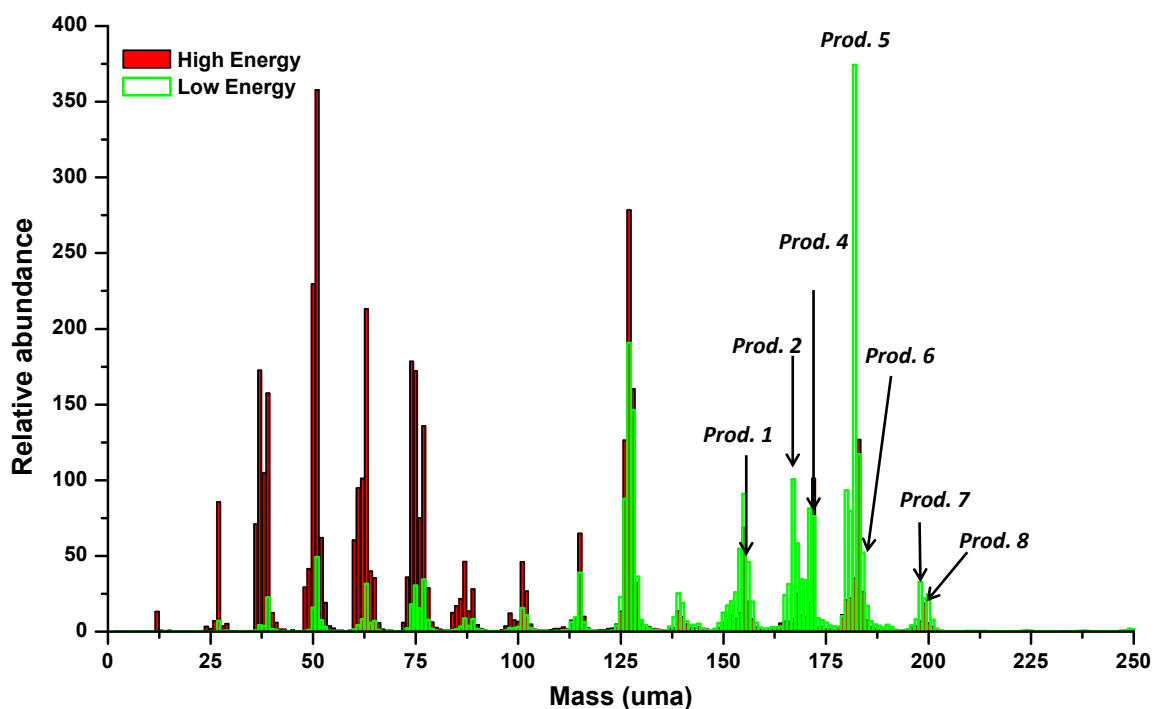
the positive ion mass spectrum characteristic ions included  $m/z$  37 ( $C_3H$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  39 ( $C_3H_3$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  51 ( $C_4H_3$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  63 ( $C_5H_3$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  77 ( $C_6H_5$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  89 ( $C_7H_5$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  115 ( $C_9H_7$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  126 ( $C_{10}H_6$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  127 ( $C_{10}H_7$ )<sup>+</sup> and  $m/z$  139 ( $C_{11}H_7$ )<sup>+</sup>. Although the smallest ions are less useful for product identification,  $m/z$  115,  $m/z$  126,  $m/z$  127 and  $m/z$  139 can be considered as a diagnostic fragmentation ion for substituted products.

In a second time, analyses were carried out with reduced laser pulse energy in order to preserve as possible the structure and to propose corresponding molecular ions of the different products present in the particulate phase. As presented in Figure 3, when the laser energy was reduced to 0.2 mJ, the relative intensity of the smallest hydrocarbon fragment ions decreased significantly, whereas the signal for the largest ions increased. This trend had been already observed in previous single particle desorption/ionization mass spectrometry studies (Silva and Prather, 2000; Healy et al., 2012; Riva et al., 2013 b, c). The smallest hydrocarbon fragment ions formed at lower laser pulse energies were also quite different particularly in terms of abundance (Figure 3). Observed peaks at  $m/z$  39 ( $C_3H_3$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  51 ( $C_4H_3$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  63 ( $C_5H_3$ )<sup>+</sup> and  $m/z$  77 ( $C_6H_5$ )<sup>+</sup>, correspond to well-established aromatic fragment ions (Healy et al., 2012).

All the different products presented in Table 2 were identified using ATOF-MS except the oxaacenaphthylene-2-one (**Product 3**), contrary to the two previous studies showing its presence in the particulate phase. Due to the presence of many peaks from other products (e.g. **Products 2** and **4**), the identification of the ions corresponding to **Product 3** remains difficult. Moreover, the gaseous abundance of oxaacenaphthylene-2-one was very small and may explain the difficulty to identify this compound in the particulate phase. Acenaphthenequinone (**Product 5**) was the main product identified with ATOF-MS using a laser energy of 0.2 mJ (Figure 3). However, possible fragmentations from 1,8-naphthalic anhydride (**Product 7**) could increase the signal at  $m/z$  182 ( $C_{12}H_6O_2^+$ ),  $m/z$  126 ( $C_{10}H_6^+$ ) and  $m/z$  154 ( $C_{11}H_6O^+$ ). Nevertheless, by comparison with previous study on the reaction of acenaphthylene with OH radicals (Riva et al., 2013b), the abundance of small fragments (below 100 uma) using laser energy at 0.2mJ was very weak in this work. The importance of such small ions has been explained in previous studies, by a large presence of ring-opening products in particulate phase (Healy et al., 2012; Riva et al., 2013b, c). In this particular case, 1,8-naphthalic anhydride (**Product 7**) is a ring-opening product and thus its impact on ion  $m/z$  182 seems to be negligible. The same observation can be made with the secondary ozonide

**(Product 8)**: the main possible fragments may be  $m/z$  184 ( $C_{12}H_8O_2^+$ ),  $m/z$  168 ( $C_{12}H_8O^+$ ) and  $m/z$  127 ( $C_{10}H_7^+$ ).  $m/z$  184 and  $m/z$  168 may correspond to naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 6**) and acenaphthylene-oxide (**Product 2**). However, due to the concomitant presence of these products in the gas phase, their formation in the particulate phase was not uncertain. Nevertheless, their abundance could be impacted by the fragmentation of the secondary ozonide (**Product 8**).

Finally, no difference was found comparing the ATOF-MS spectra obtained for the experiments carried out with and without scavenger. It can be therefore concluded that the impact of the formation of OH radicals during the acenaphthylene ozonolysis appears to be negligible.



**Figure 3:** ATOF-MS average mass spectra (positive ion mode) for SOA formed from the reaction of acenaphthylene with ozone using different laser pulse energies. The red one was obtained using a desorption/ionization laser pulse of 1 mJ and the green one was obtained for a laser pulse of 0.2 mJ.

*Proposed mechanism*

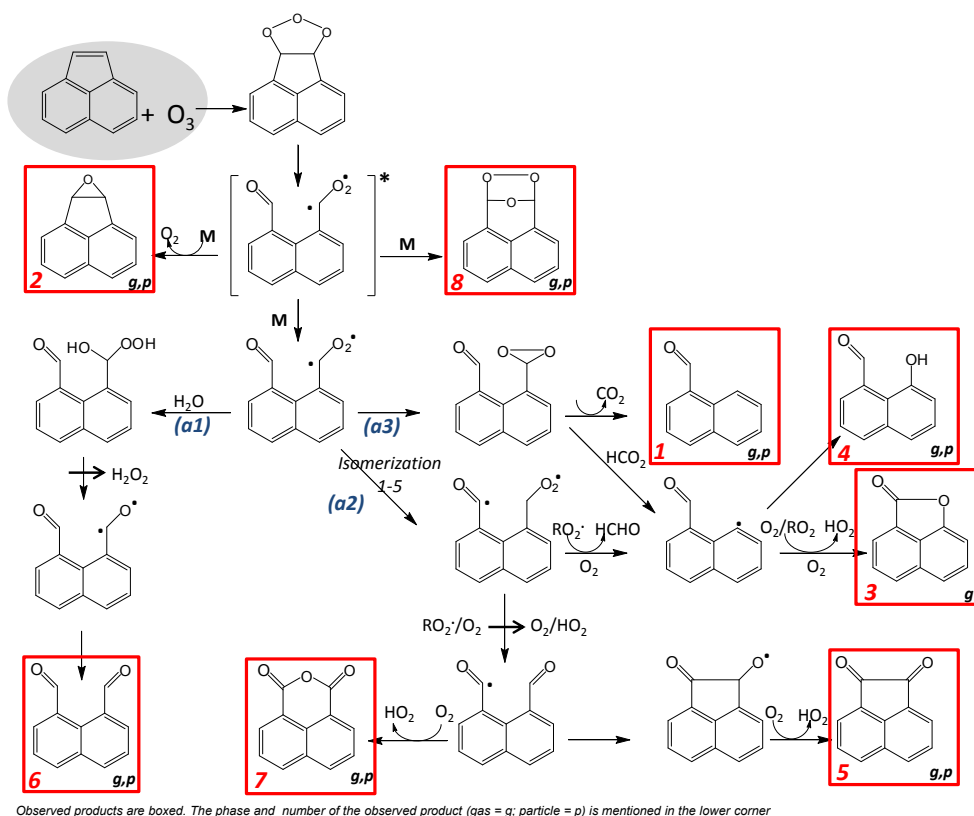
A proposition of mechanism describing the acenaphthylene ozonolysis is presented on Figure 4. It is inspired from previous mechanisms proposed by Reisen and Arey (2002), Atkinson and Arey (2003), Jenkin (2004) and Zhou and Wenger (2013). The reactions of ozone with unsaturated bonds usually start by initial O<sub>3</sub> addition on the C=C, to form a primary ozonide. In the case of acenaphthylene, the addition of ozone occurred on the unsaturated cyclopenta-fused ring. Indeed, this double bond has a very high reactivity and explained the higher reactivity of acenaphthylene with atmospheric oxidants compared to others PAHs. The rate constant of acenaphthylene ozonolysis is up to one thousand higher than those of other PAHs in the gas phase (Calvert et al., 2002). Primary ozonide gives rapidly an excited Criegee bi-radical. Due to the specific structure of acenaphthylene, no decomposition is possible under our experimental conditions and the traditional “hydroperoxide channel” (Atkinson and Arey, 2003) seems to be negligible. Moreover, due to the perfect symmetry of the structure, only one Criegee bi-radical can be formed. This latter can be stabilized by different ways:

Firstly, excited Criegee bi-radical may react, as presented on Figure 4, by rearrangements to form a secondary ozonide (**Product 8**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>; m/z 200) and acenaphthylene-oxide (**Product 2**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O; m/z 168). This secondary ozonide (**Product 8**) has already been observed previously during acenaphthylene ozonolysis or of other alkenes (Reisen and Arey, 2002; Epstein and Donahue, 2008). As discussed before, **Product 8** is the main compound identified by PTR-TOF-MS. So, this stabilization channel seems to play an important role in the global acenaphthylene oxidation. Acenaphthylene-oxide (**Product 2**) formation results from a minor pathway considering the small abundance of this compound in both phases. Nevertheless, oxide compounds have already been formed in the case of other alkene ozonolysis (Alvarado et al., 1998) and have therefore to be considered.

Secondly, excited Criegee bi-radical may be stabilized by collision. The stable radical could further react according to different channels to form stable products. Zhou and Wenger (2013) propose to explain the naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 6**) formation: the Criegee bi-radical hydrolysis (a1). The important abundance of **Product 6** (naphthalene-1,8-dicarbaldehyde) identified by PTR-TOF-MS suggests that this channel may be important. Another channel is also proposed in this work. Indeed bi-radical could also go through 1-5 isomerization (channel a2) and further lead by its self-reaction to an alkoxy radical. It could therefore form 1,8-naphthalic anhydride (**Product 7**) by reaction with O<sub>2</sub> or

acenaphthenequinone (**Product 5**,  $C_{12}H_6O_2$ ;  $m/z$  182) by rearrangement. Indeed, **Product 5 and 7** are two of the main compounds identified in both phases. Due to the small contribution of small fragments and the large signal of acenaphthenequinone on ATOF-MS spectra, rearrangement of alkoxy radical seems to be favored. Naphthaldehyde (**Product 1**,  $C_{11}H_8O$ ;  $m/z$  156), oxaacenaphthylene-2-one (**Product 3**,  $C_{11}H_6O_2$ ;  $m/z$  170) and hydroxyl-naphthaldehyde (**Product 4**,  $C_{11}H_8O_2$ ;  $m/z$  172) may be formed by isomerization and/or decomposition (Zhou and Wenger, 2013). However, the different fragments were too difficult to identify by PTR-TOF-MS. Indeed, CO,  $HCO_2$  and HCHO appear as the main fragments of the different decomposition pathways and possess close or smaller proton affinities than water.

Finally, no branching ratio could be determined for the proposed mechanisms of acenaphthylene ozonolysis. Nevertheless, analysis of PTR-TOF-MS and ATOF-MS spectra demonstrated some preferential channels along the mechanism. Formations of a secondary ozonide (**Product 8**), of 1,8-naphthalic anhydride (**Product 7**) and of acenaphthenequinone (**Product 5**) appear to be the main pathways to explain the SOA formation from the reaction of ozone with acenaphthylene.



**Figure 4:** Proposed mechanism for the acenaphthylene ozonolysis.

## **Conclusion**

In this study, SOA formation from acenaphthylene ozonolysis was investigated for the first time. SOA growth curves as well as SOA final yields were determined with and without cyclohexane used as an OH scavenger. Under different conditions, SOA growth was found to be relatively linear and achieved when the hydrocarbon was consumed. These observations illustrate that SOA formation is mainly due to the first generation product gas-to-particle conversion. SOA yields were comparable to those determined for the photooxidation of acenaphthylene with OH (Riva et al., 2013b). The comparison with other SOA precursors presenting a cyclic structure is interesting: the ozonolysis of endo-cycloalkene can add few functional groups with no loss of carbons. In fact, the structure of the carbonyl and carbonyl oxide fragments allows the formation of secondary ozonides, which may be an important component of SOA (Bonn et al., 2002). Ozonolysis of exo-cycloalkene (e.g.  $\beta$ -pinene) produces less aerosols than OH, on the contrary to that of endo-cycloalkene (e.g.  $\alpha$ -pinene) presenting comparable SOA yields (Griffin et al., 1999; Bonn and Moortgat, 2002).

SOA chemical composition was determined using two on-line techniques (i.e. PTR-TOF-MS and ATOF-MS) characterizing gaseous and particulate phases respectively. A secondary ozonide (**Product 8**) and 1,8-naphthalic anhydride (**Product 7**) were identified as the main compounds in the gas phase, while acenaphthenequinone (**Product 5**) was the most detected oxidation products on particles. A total of eight products were identified in both phases, except oxaacenaphthylene-2-one (**Product 3**). Quantification of all identified components was not possible due to the difficulty to obtain an accurate concentration in the gas phase for the different products during the PTR-TOF-MS calibration (because of their very small vapour pressure).

Acenaphthylene ozonolysis pathways were proposed to explain the identified products and SOA formation. Ozone reacts on the unsaturated cyclopenta-fused ring which forms bi-functionalized Criegee radical. Hence, this latter produces highly condensable first-generation products and potentially explaining the SOA growth observed in this work. The reaction of acenaphthylene with ozone was carried out under darkness condition. However, the oxidation of gas-phase organic species may also be initiated by photolysis. Oxygenated compounds such as carbonyls or peroxides could react along photolytic processes, involving bond cleavage and possibly leading to an increase of volatility. Complex photochemical



transformations could be also possible (Paulson et al., 2006). For example, Presto et al. (2005) have shown that gas phase photolytic processes seem to be responsible for the observed reduction of SOA yields during  $\alpha$ -pinene ozonolysis in the presence of UV light. Further experimental works involving photolytic processes on SOA formation from the reaction of ozone with acenaphthylene should be interesting to perform in a next step. Moreover, other investigations using alternative techniques, such as LC-MS analysis for the particulate phase, should be very helpful to validate the different products and reaction pathways.

### ***Acknowledgments***

Research at the University College of Cork was supported by EU FP7 ‘European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes’ (EUROCHAMP-2). The authors wish to thank the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) and the Aquitaine Region for their financial support.

### ***References***

- Alvarado A., Tuazon E.C., Aschmann S.M., Atkinson R., Arey J. Products of the gas-phase reactions of O(<sup>3</sup>P) atoms and O<sub>3</sub> with  $\alpha$ -pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene. *J. Geophys. Res.*, 1998, 103, 25541-25551.
- Atkinson R., Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Persp.*, 1994, 102 (suppl. 4), 117-126.
- Atkinson R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.*, 2003, 3, 2233-2307.
- Atkinson R., Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 4605-4638.
- Bonn B., Schuster G., Moortgat G.K. Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 2869-2881.
- Bonn B., Moortgat G.K. New particle formation during  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene oxidation by O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub>, and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 2002, 2, 183-196.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J., Yarwood G. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. *Oxford university press*, 2002, pp. 556.

Cappelin L., Karl T., Probst M., Ismailova O., Winkler P.M., Soukoulis C., Aprea E., Märk T.D., Gasperi F., Biasioli F. On quantitative determination of volatile organic compound concentration using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 2283-2290.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crouse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 3049-3060.

Elder A., Oberdorster G. Translocation and effects of ultrafine particles outside of the lung. *Clin. Occup. Environ. Med.*, 2006, 5, 785-796.

Epstein S.A., Donahue N.M. The kinetics of tetramethylethene ozonolysis: decomposition of the primary ozonide and subsequent product formation in the condensed phase. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 13535-13541.

Gard E., Mayer J.E., Morrical B.D., Dienes T., Fergenson D.P., Prather K.A. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS. *Anal. Chem.*, 1997, 69, 4083-4091.

Griffin R.J., Cocker III D.R., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res.*, 1999, 104, 3555-3567.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski R., Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5155-5236.

Healy R.M., Chen Y., Kourtchev I., Kalberer M., O'Shea D., Wenger J.C. Rapid formation of secondary organic aerosol from the photolysis of 1-nitronaphthalene: role of naphthoxy radical self-reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 11813-11820.

Jenkin M.E. Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ozonolysis using MCM v3. *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, 4, 1741-1757.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 913-934.

Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 21, 1-60.

Keywood M.D., Varutbangkul V., Bahreini R., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from the ozonolysis of cycloalkenes and related compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 4157-4164.

Kroll J.H., Seinfeld J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 3593-3624.

Lee J.Y., Lane D.A. Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical. *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 4886-4893.

Miet K., Le Menach K., Flaud P.-M., Budzinski H., Villenave E. Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 3699-3707.

Ng N.L., Kroll J.H., Keywood M.D., Bahreini R., Varutbangkul V., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Lee A., Goldstein A.H. Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 2283–2297.

Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 2580-2585.

Odum J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 1997, 276, 96–99.

Paulson S.E., Liu D.L., Orzechowska G.E., Campos L.M., Houk K.N. Photolysis of heptanal. *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 6403-6408.

Perraudin E., Budzinski H., Villenave E. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *J. Atmos. Chem.*, 2007, 56, 57-82.

Presto A.A., Hartz K.E.H., Donahue N.M. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis.1. Effect of UV radiation. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7036-7045.

Reisen F., Arey J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 4302-4311.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene. *To be submitted to J. Phys Chem. A*, 2013a.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013b.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *To be submitted to Atmos. Chem. Phys.*, 2013c.

Riva M., Robinson E.S., Perraudin E., Donahue N.M., Villenave E. Photochemical aging of secondary organic aerosols generated from the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the gas-phase. *To be submitted to Atmos. Chem. Phys.*, 2013d.

Shakya K.M., Griffin R.J. Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 8134-8139.

Silva P.J., Prather K.A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 3553–3562.

Stevens B., Boucher O. The aerosol effect. *Nature*, 2012, 490, 40-41.

Thüner L.P., Bardini P., Rea G.J., Wenger J.C. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with dimethylphenols. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 11019–11025.

Tillmann R., Hallquist M., Jonsson A., Kiendler-Scharr A., Saathoff H., Linuma Y., Mentel Th.F. Influence of relative humidity and temperature on the production of pinonaldehyde and OH radicals from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 7057-7072.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M., Robinson A.L. Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 8773-8781.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013, 75, 103-112.

Zimmermann R., Ferge T., Galli M., Karlsson R. Application of single-particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originating from an industrial combustion process. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, 17, 851–859.

## ***Article n°4***

***Secondary organic aerosol formation from the  
photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH  
radicals***



## Résumé de l'article n°4

Ce travail a porté sur la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) issue de la photooxydation par OH de l'acénaphthylène et de l'acénaphène. Les expériences se sont déroulées dans le cadre du projet SOAP, dans la chambre de simulation atmosphérique de Cork, à pression atmosphérique et température ambiante. La composition chimique des phases particulaire et gazeuse a été déterminée en utilisant deux techniques de mesure en ligne. La phase gazeuse a été suivie par spectrométrie de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS) alors que la phase particulaire a été caractérisée à l'aide d'un spectromètre de masse à aérosols (ATOF-MS). L'impact de la concentration en oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) sur la formation d'AOS a été étudié. Pour cela, le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a été utilisé comme précurseur de radicaux hydroxyles lors d'expériences menées à faible concentration de  $\text{NO}_x$ , alors que l'acide nitreux (HONO) a été utilisé pour celles conduites à forte concentration d'oxydes d'azote. La formation d'aérosols apparaît similaire dans les deux conditions, pour l'oxydation de l'acénaphthylène et de l'acénaphène. Du fait des structures spécifiques de ces deux HAP, les mécanismes d'oxydation proposés sont différents. Pour l'acénaphène, une compétition entre l'arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement  $\text{CH}_2$  et l'addition du radical OH a été identifiée. La voie d'addition reste cependant majoritaire dans le cadre de l'oxydation de l'acénaphène en présence d'oxydes d'azote. Dans le cas de la photooxydation de l'acénaphthylène, la voie d'addition sur la double liaison portée par le groupement non aromatique est favorisée. Une spéciation des voies réactionnelles a aussi pu être mise en évidence selon la présence, ou non, d'oxydes d'azote. De par les hauts rendements de formation d'AOS ainsi que les produits identifiés en phases particulaire et gazeuse, dont la toxicité peut être importante, ce travail démontre l'importance de la photooxydation des HAP en phase gazeuse dans la formation des AOS.





## Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals

M. Riva<sup>a,b</sup>, R.M. Healy<sup>c</sup>, P.-M. Flaud<sup>a,b</sup>, E. Perraudin<sup>a,b</sup>, J.C. Wenger<sup>c\*</sup>, E. Villenave<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup> Univ. College of Cork (UCC), Center of Research into Atmospheric Chemistry, Cork, Ireland

*To be submitted to Atmospheric Environment*

### **Abstract**

The present work is focused on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of acenaphthylene and acenaphthene studied in the CRAC smog chamber at University College Cork. Two set of experiments were carried out in order to investigate nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) effect on SOA formation. SOA yields and growth were measured and chemical composition of gaseous and particulate phases was determined in order to propose global chemical mechanisms for the acenaphthene and acenaphthylene photooxidations. Under low-NO<sub>x</sub> conditions, SOA yields appear higher than those determined in the presence of nitrogen oxides. Aerosol growth occurs continually and no difference was found between both conditions, indicating that primary products arising from the photooxidation lead to a direct partition between gas and particulate phases. Due to the specific structure of the PAHs, the proposed chemical mechanisms present some differences. In contrast to the high-NO<sub>x</sub> conditions, H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring of acenaphthene pathway is competitive with OH-addition to the aromatic rings. Concentrations of the identified products are also very different for acenaphthylene and acenaphthene. During the photooxidation of acenaphthene, using nitrous acid (HONO) as OH precursor, the ring-retaining products were preferentially formed compared to the products identified in both phases in the absence of NO<sub>x</sub>. In the case of acenaphthylene, OH addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring was strongly favoured. Ring-opening species seem to dominate products identified in both gas and particulate phases under the low-NO<sub>x</sub> conditions.

## ***Introduction***

Atmospheric fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>, aerosol with aerodynamic diameters less than 2.5 µm) plays a key role in air quality and climate change, and is associated with damaging effects on human health (Pope and Dockery, 2006; Hallquist et al., 2009). Globally, the largest mass fraction of PM<sub>2.5</sub> is organic (up to 90% in some locations) and is dominated by secondary organic aerosol (SOA). SOA formation mainly results from the formation of products with low-vapor pressure from the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) (Hallquist et al., 2009). Physical properties of oxidation products lead to partition between gaseous and particulate phases. The anthropogenic contribution to the global SOA formation is estimated to be small, actually around 10% (Kroll and Seinfeld, 2008). However, SOA formation from anthropogenic sources is suggested to be higher than currently predicted (Volkamer et al., 2006; Hallquist et al., 2009). In order to explain the current discrepancy between the mass of observed SOA in many atmospheres and the mass of expected SOA, different studies have suggested that many sources of SOA are not yet identified or well characterized (Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009). Among them, heterogeneous chemistry (formation of oligomers and organosulfates) or the contributions of glyoxal and intermediate volatility organic compounds (IVOCs) in SOA formation processes have been proposed (Surratt et al., 2008; Galloway et al., 2009). Nevertheless, a large part of the underestimation, due to the non-considered IVOC to SOA formation, comes from the involvement of alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Tkacik et al., 2012). Much of the current efforts in the research community are focused on trying to identify these missing or misrepresented SOA sources.

PAHs are ubiquitous compounds in the environment. They are mainly emitted into the atmosphere from incomplete combustion processes of organic materials and are potentially carcinogenic and mutagenic (Atkinson and Arey, 1994). In the atmosphere, PAHs are distributed between the gas and particulate phases. Polyaromatic compounds with less than four aromatic rings exist mainly in gaseous phase and they can undergo some photooxidation processes with the different atmospheric oxidants (Keyte et al., 2013). The main sources of PAHs are anthropogenic and represent a large fraction of the semi-volatile species from diesel exhaust or domestic emissions (residential heating). These compounds have been shown to be involved in the formation of oxygenated and nitro compounds with high molecular weights (Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010; Kleindienst et al., 2012). Thus, they can also partition into the particle phase and contribute to the SOA formation (Chan et al., 2009;

Shakya and Griffin, 2010). Moreover, products from oxidation in both gas and particulate phases can have large toxicity compared to parent hydrocarbons (Lin et al., 2005). Few studies have previously reported the importance of the naphthalene gas phase photooxidation in the SOA formation. Moreover, Riva et al. (2013a, b, c) recently reported the large reactivity of acenaphthene and acenaphthylene with chlorine atoms or nitrate radicals and the importance of acenaphthylene ozonolysis and demonstrated the role of these two PAHs as SOA precursors. Reisen and Arey (2002) and Zhou and Wenger (2013a, b) have also recently established the large reactivity of acenaphthene and acenaphthylene with hydroxyl radicals. Indeed, the high rate constants ( $(7.69 \pm 1.91) \times 10^{-11}$  and  $(1.14 \pm 0.08) \times 10^{-10}$ ) respectively in  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) measured in these two studies show the possible large impact of acenaphthene and acenaphthylene photooxidation in the gas phase chemistry of PAHs.

The reactivity of aromatic hydrocarbons is dominated by their reaction with the hydroxyl radicals (Calvert et al., 2002; Atkinson and Arey, 2007). Although the photooxidation of PAHs have been studied in many previous works, SOA formation and impact of  $\text{NO}_x$  are still poorly documented. Currently, only two studies on naphthalene photooxidation performed under high- and low- $\text{NO}_x$  concentrations, have been reported in the literature (Kautzman et al., 2010; Kleindienst et al., 2012). Reisen and Arey (2002) and Zhou and Wenger (2013a, b) have determined rate constants and oxidation products for the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene in the presence of nitrogen oxides. Moreover, Shakya and Griffin (2010) have, for the first time, calculated SOA formation yields arising from the atmospheric degradation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. Their results showed a propensity of both PAHs to form SOA. However, no SOA growth, or SOA formation mechanisms have been proposed so far. Aerosol formation yields from the photooxidation of monoaromatic hydrocarbons in the presence of nitrogen oxides have also been shown as highly sensitive. Globally, photooxidation occurring under low- $\text{NO}_x$  conditions produces higher concentration of SOA (Ng et al., 2007 a, b).

In this work, SOA formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene with OH radicals was investigated. The main goals of this study were to elucidate the  $\text{NO}_x$  dependence on SOA formation and to propose the global chemical mechanisms. Gaseous and particulate phase products were simultaneously identified on-line by PTR-TOF-MS and ATOF-MS to describe the chemical composition of both phases during two sets of experiments carried out with HONO and  $\text{H}_2\text{O}_2$  as OH radical precursors. SOA growth and

yields were determined in both cases to evaluate the importance of the acenaphthene and acenaphthylene photooxidations in SOA formation.

### ***Experimental section***

Experiments were performed at room temperature ( $293 \pm 2$  K) and atmospheric pressure in the 3910 L atmospheric simulation chamber at University College Cork which has been previously described in details elsewhere (Thüner et al., 2004). Briefly, it is a cylinder consisting of a Teflon FEP (fluorinated ethylene propylene) foil tube closed with aluminum plates covered with FEP foil. The chamber is surrounded by 16 lamps (Philips TL12, 40W) with an emission maximum at 310 nm and 12 lamps (Philips TL05, 40W) with an emission maximum at 360 nm. Before each experiment, the chamber was flushed with dried purified air, generated using an air purification system (Zander KMA 75), until the particle number concentration was below  $200 \text{ cm}^{-3}$ . The flushing reduced the  $\text{NO}_x$  and nonmethane hydrocarbons concentrations to less than 10 ppb. The temperature and water concentration in the chamber were monitored by a dew point meter (Vaisala DM70). The relative humidity in the chamber was typically less than 1% for the experiments with HONO and less than 5% for experiments carried out with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The chamber is equipped with fans to ensure rapid mixing of reactants before turning the lights on. Before each experiment, the chamber was cleaned by a large injection of ozone ( $\text{O}_3$ , around 1 ppm) and using all the lamps. Acenaphthylene (Sigma-Aldrich, 99%) and acenaphthene (Sigma-Aldrich, 99%) were introduced into the chamber by passing dry purified air over a heated Pyrex glass bulb containing a known amount of the solid compound. Ozone was generated for cleaning by flowing  $2.5 \text{ L min}^{-1}$  from an oxygen tank through an ozone generator.

Experiments were carried out in order to study the SOA formation in the presence and in the absence of  $\text{NO}_x$ . Firstly, the acenaphthene and acenaphthylene photooxidation studies were performed using nitrous acid (HONO) as OH precursor. HONO was prepared by adding 0.5 mL of 1 wt % aqueous sodium nitrite ( $\text{NaNO}_2$ , Sigma-Aldrich, 97%) dropwise into 30 mL of 30 wt % sulfuric acid (Sigma-Aldrich, 99.9%) in a glass bulb (Cox, 1974). Purified air passed through the bulb and HONO was sent into the chamber. The injection of HONO was stopped when the concentration of nitrogen dioxide reached about 200 ppb in the chamber. Secondly, experiments were carried out using hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sigma-Aldrich, 50 wt %) to

generate OH without NO<sub>x</sub>. 60 μL was injected into the glass bulb followed by slight heating. Purified air passed through the bulb to introduce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into the chamber.

During the experiments, the concentrations of PAHs and other gaseous compounds were monitored using a proton transfer reaction - time of flight - mass spectrometer (PTR-TOF-MS, KORE). Usually, the PAH concentrations were approximately 300 ppb. Gaseous products formed during the gas-phase oxidation of PAHs were also identified and monitored using the PTR-TOF-MS. Details of the instrument principle are given in Cappelin et al. (2012). Briefly, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> is produced in a hollow cathode ion source and reacts with VOCs which have a higher proton affinity (PA) than H<sub>2</sub>O in a reaction chamber. A positively charged ion is thus formed and is detected using a time of flight mass spectrometer. NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> analyzers (Thermo Model 42*i* and 49*i*, respectively) were used during the different experiments to measure the oxidant background in the chamber. The secondary organic aerosol formation was followed using a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3034): the aerosol size distribution, number and mass concentrations were measured in all the different experiments.

The particulate composition of SOA was investigated by online detection using an aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOFMS, TSI model 3800): which has been described in detail elsewhere (Gard et al., 1997). Briefly, single particles are sampled through critical orifice and focused into a tight beam in the aerodynamic lens before transmission to the sizing region. The velocity of the particles is measured using two continuous wave diode-pumped Nd:YAG lasers operating at 532 nm. The time between these two scattering events is used to obtain the aerodynamic size. The particle is focused in the ionization region of the instrument where desorption/ionization is performed by a Nd:YAG laser at 266 nm. For technical reasons only positive ions were produced and analyzed using a time-of-flight mass spectrometer. Note that PAH products are mainly ionized in positive mode. Usually, the laser is operated at energy around 1 mJ per pulse. However, as described elsewhere (Silva and Prather, 2000; Zimmermann et al., 2003), low pulse energies were used in this work to minimize the fragmentation.

Quantification of identified compounds was not possible due to the difficulty to obtain accurate concentrations of the different products in the gas phase during (because of their very low vapour pressures) the PTR-TOF-MS calibration.

The direct determination of the concentration of OH radicals was not possible in this study. In order to evaluate their concentration, an indirect method presented in details elsewhere was used (Barnet et al., 2012). Briefly, the OH radicals react with PAHs and the concentration of polyaromatics is monitored versus time by PTR-TOF-MS and can be expressed as:

$$\frac{d[PAH]}{dt} = -k [OH] [PAH] \quad (1)$$

where [PAH] and [OH] are the concentrations of PAHs and OH radicals respectively,  $t$  is the reaction time and  $k$  the second order rate constant.

In the case of constant OH concentration levels, equation (1) can be integrated. After plotting the natural logarithm (ln) of the PAH concentration versus time ( $t$ ), the slope is equal to  $-k [OH]$  yielding:

$$[OH] = \frac{-slope}{k} \quad (2)$$

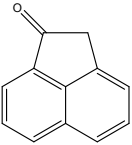
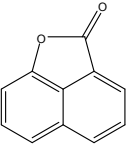
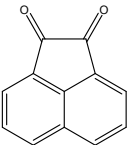
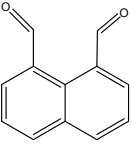
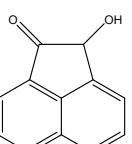
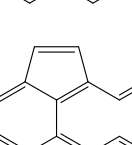
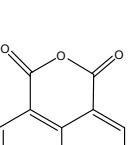
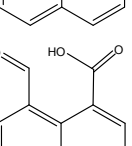
The different rate constants for the OH reaction with acenaphthene and acenaphthylene have already been determined and reported in the literature (Atkinson and Aschmann, 1988; Brubaker and Hites, 1998; Banceau et al., 2001; Reisen and Arey, 2002; Zhou and Wenger, 2013a, b). The average of the rate constants measured at room temperature in these previous works are as follows (unit:  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(7.69 \pm 1.91) \times 10^{-11}$  and  $(1.14 \pm 0.08) \times 10^{-10}$  for acenaphthene and acenaphthylene respectively. Using these rate constant values, the initial OH radical concentrations using  $\text{H}_2\text{O}_2$  and HONO as OH precursor are as follow (unit:  $\text{molecule cm}^{-3}$ ):  $(3.47 \pm 0.32) \times 10^6$  and  $(8.34 \pm 1.36) \times 10^6$  respectively.

## ***Results and discussion***

### **Acenaphthylene photooxidation**

A total of six products were identified in both gas and particulate phases during the acenaphthylene photooxidation under high- and low- $\text{NO}_x$  conditions. The different compounds identified are summarized in Table 1.

**Table 1:** Products identified in the gas and particulate phases during the acenaphthylene photooxidation under high- and low- $\text{NO}_x$  using PTR-TOF-MS and ATOF-MS (*s*, *m* and *l* denote observed products with small, medium and large intensity, respectively).

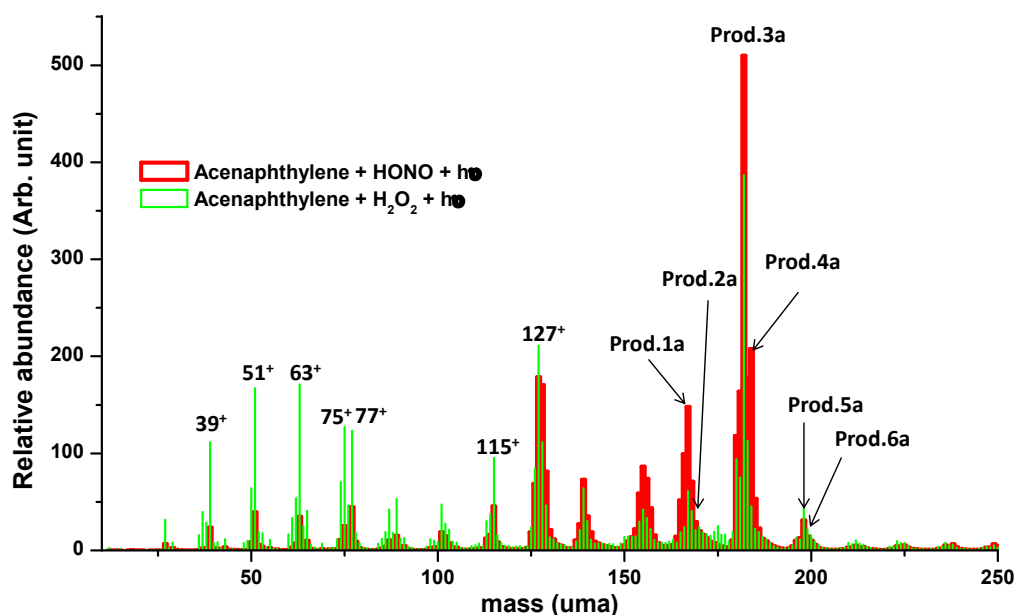
Compounds Name, Number	Molecular structure	Molecular weight & formula	PTR-TOF-MS		ATOF-MS	
			HONO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HONO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Product 1a</b> Acenaphthenone		168 C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>m</b>	<b>m</b>
<b>Product 2a</b> Oxaacenaphthylene-2-one		170 C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>s</b>	<b>m</b>	<b>s</b>	<b>m</b>
<b>Product 3a</b> Acenaphthenequinone		182 C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>l</b>	<b>l</b>
<b>Product 4a_1</b> Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde		184 C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>m</b>	<b>s</b>
<b>Product 4a_2</b> Hydroxyl-acenaphthenone						
<b>Product 4a_3</b> Dialdehyde						
<b>Product 5a</b> 1,8-Naphthalic anhydride		198 C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	<b>s</b>	<b>m</b>	<b>s</b>	<b>m</b>
<b>Product 6a</b> 1,8-Naphthalaldehydic acid		200 C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>s</b>	<b>s</b>

Most of the products are similar to those reported in previous studies or for reactions performed in the same chamber but using Cl atoms or ozone (Reisen and Arey, 2002; Riva et al., 2013a, b; Zhou and Wenger, 2013b). Note that the product distribution is whatever the  $\text{NO}_x$  conditions. Indeed, in the presence of nitrogen oxides, no nitro compounds were identified. However, Arey et al. (1989) reported the formation of nitro-products during the



photooxidation of acenaphthylene but with very low yields. This last observation could explain the absence of nitro-products in the different mass spectra in this work. Moreover, by comparison with other studies on PAH photooxidation (e.g. during the naphthalene photooxidation performed under high- and low-NO<sub>x</sub> conditions) low yields of naphthols have been reported (Sasaki et al., 1997; Kautzman et al., 2010). In this work, no acenaphthylenol was detected, neither in the previous works by Reisen and Arey (2002) and Zhou and Wenger (2013b).

Although the different compounds identified for each set of experiments were identical under high- or low-NO<sub>x</sub> conditions, their abundances were very different. As presented in Figure 1, the abundances of **Products 2a** and **5a** differ depending on the OH radical precursor. Moreover, the high signals of small fragments: m/z 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, m/z 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, m/z 63 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, m/z 75 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, m/z 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> and m/z 115 (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> denote the presence of ring-opening products in the particulate phase as demonstrated in previous studies using ATOF-MS at low laser energy (Silva and Prather, 2000; Healy et al., 2012; Riva et al., 2013a, b). Consequently, the high abundances of **Products 2a** and **5a** in both phases (Table 1) and the high signals of small fragments in ATOF-MS spectra (Figure 1) indicate that ring-opening products were favoured during acenaphthylene photooxidation under low-NO<sub>x</sub> conditions. This observation is in stark contrast with the situation where experiments were carried out in the presence of nitrogen oxides where ring-retaining species were this time favoured (higher signals for **Products 1a** and **3a**, Figure 1).



**Figure 1:** Average mass spectra (positive ion mode) from ATOF-MS using a laser pulse of 0.2 mJ corresponding to the photooxidation of acenaphthylene under high- (red) and low- $\text{NO}_x$  (green) conditions.

Ion  $m/z$  184 may have three different isomers (**Product 4a\_1**, **\_2**, **\_3**). Using a PTR-TOF-MS does not allow to separate different isomers. In the first studies on the photooxidation of acenaphthylene under high- $\text{NO}_x$  conditions (Reisen and Arey, 2002; Zhou and Wenger, 2013b), the authors identified by GC-MS two compounds for the ion  $m/z$  184: naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 4a\_1**) and a dialdehyde (**Product 4a\_3**). However, the formation of acenaphthenequinone (**Product 3a**) cannot only be explained by the reaction of acenaphthenone (**Product 1a**) as proposed in the previous paper by Zhou and Wenger (2013b). Indeed, the abundance of acenaphthenone (**Product 1a**) in the gas phase was too weak to further explain the large signal observed for acenaphthenequinone (**Product 3a**) in the particulate phase. Thus, it was proposed that its formation could proceed via an intermediate (**Product 4a\_2**) as presented in Figure 2.

The acenaphthylene photooxidation mechanism is governed by OH addition on the unsaturated cyclopenta-fused ring. By comparison with previous works on others gaseous PAH photooxidation, the OH reaction first step is mainly dominated by its addition on a double bond (Sasaki et al., 1997; Kautzman et al., 2010). Moreover, the unsaturated cyclopenta-fused ring is the preferential site for the reactions of acenaphthylene with many other oxidants as shown in several works (Zhou and Wenger, 2013b; Riva et al., 2013a, b, c).

Because of the absence of any nitro compounds in our experiments and the only very small yields measured in previous works under high-NO<sub>x</sub> conditions, the OH-adduct reacts preferentially with O<sub>2</sub> to form a peroxy radical (RO<sub>2</sub>). Alkoxy radicals (RO) are generated in a second step by the self- or cross-reactions of peroxy radicals or by their reaction with NO. Two different pathways are proposed for the fate of alkoxy radicals that appears NO<sub>x</sub> dependent. Firstly, the ring-retaining channel may produce **Product 4a\_2**, which may react in a second step with OH to form acenaphthenequinone (**Product 3a**). This pathway appears to be favoured in the presence of NO<sub>x</sub>. Indeed, as shown in Figure 1, ring-retaining products were dominant in the particulate phase (**Products 1a and 3a**) and were also more abundant in this case in the gas phase than under low-NO<sub>x</sub> conditions. Secondly, alkoxy radicals can proceed through the ring-opening pathway (favoured in low-NO<sub>x</sub> conditions) to produce naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 4a\_1**) and 1,8-naphthalaldehydic acid (**Product 6a**). **Product 4a\_1** can also react in a second time with OH radicals to form 1,8-naphthalic anhydride (**Product 5a**), as described in a previous study (Zhou and Wenger, 2013b). As proposed in a recent work on acenaphthylene ozonolysis by our group (Riva et al., 2013b), oxaacenaphthylene-2-one (**Product 2a**) could be formed by the fragmentation of the alkoxy radical. Note that oxaacenaphthylene-2-one (**Product 2a**) did not appear as an interference or produced by an impurity or from ozone reaction. Indeed, it was more abundant during the photooxidation under low-NO<sub>x</sub> when the ozone concentration was negligible.

**Product 1a** (acenaphthenone) has been identified by Zhou and Wenger (2013b). Another possibility for the ion (m/z 168) could be acenaphthylene-oxide. However, considering the acenaphthylene photooxidation mechanism, where the addition channel was favoured on the unsaturated cyclopenta-fused ring, the epoxide formation appears difficult to explain and therefore to correspond to the important signals monitored in both phases in this study. Although acenaphthylene-oxide may be formed, its abundance was finally considered to be negligible.

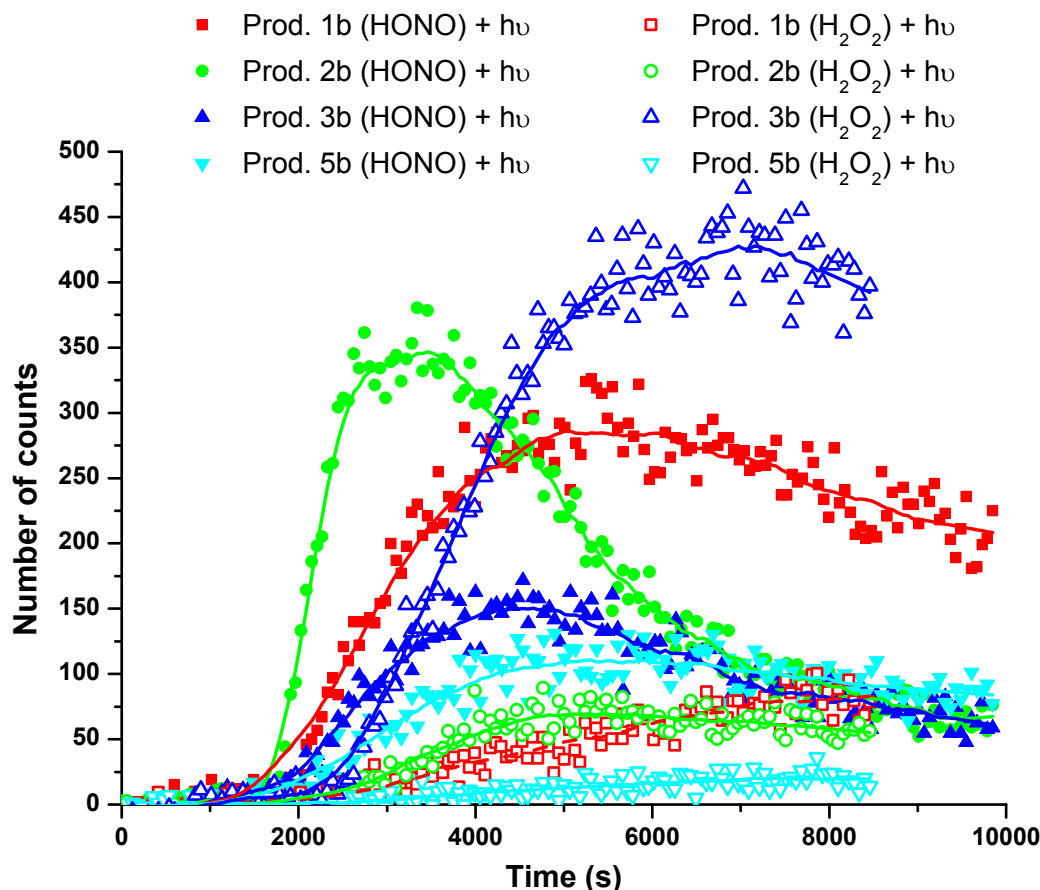


**Table 2:** Products identified in the gas and particulate phases during the acenaphthene photooxidation under high- and low- $\text{NO}_x$  conditions using PTR-TOF-MS and ATOF-MS (s,m and l denote observed products with small, medium and large intensity respectively and n.d. means non detected).

Compounds Name, Number	Molecular structure	OH precursor	Molecular weigh & formula	PTR-TOF-MS		ATOF-MS	
				HONO	$\text{H}_2\text{O}_2$	HONO	$\text{H}_2\text{O}_2$
<b>Product 1b</b> Indanone		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	132 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	l	s	n.d.	n.d.
<b>Product 2b</b> Indanone carbaldehyde		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	160 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	l	m	l	m
<b>Product 3b</b> Acenaphthenone		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	168 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$	m	l	s	l
<b>Product 4b</b> Acenaphthenol		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	170 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	m	s	m	s
<b>Product 5b</b> 3-oxoindan-4-carboxylic acid		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	176 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$	m	s	n.d.	n.d.
<b>Product 6b</b> Acenaphthenequinone		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	182 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$	n.d.	n.d.	m	m
<b>Product 7b</b> Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	184 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$	s	s	s	s
<b>Product 8b</b> Dialdehyde		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	186 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$	n.d.	n.d.	s	s
<b>Product 9b</b> 1,8-Naphthalic anhydride		HONO/ $\text{H}_2\text{O}_2$	198 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_3$	s	s	s	s
<b>Product 10b</b> Nitroacenaphthene		HONO	199 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$	s	n.d.	s	n.d.

The different products determined in this work are also similar to those identified in previous studies or during other experiments on acenaphthene performed in the same chamber but using Cl atoms as radical precursors (Reisen and Arey, 2002; Riva et al., 2013a; Zhou and Wenger, 2013a). As for acenaphthylene, the abundances of the different products were highly dependent of the  $\text{NO}_x$  concentrations. Indeed, as shown in Table 2 and presented in Figure 3,

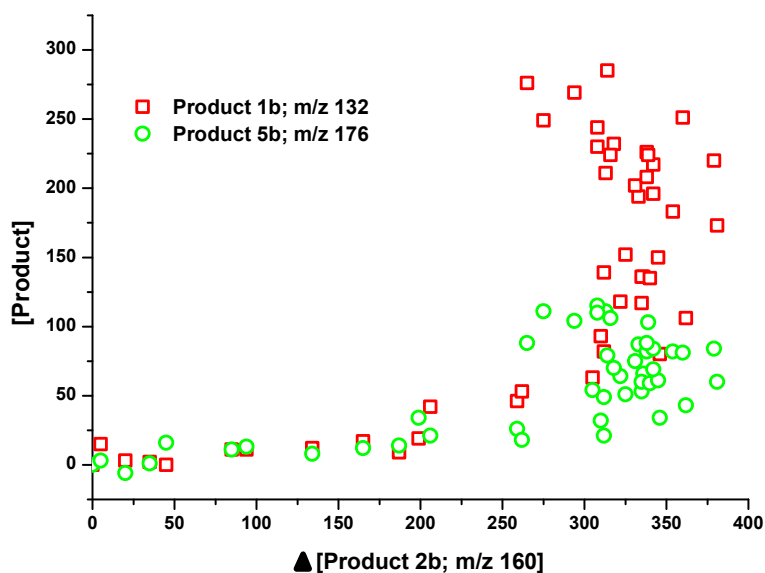
the profiles of the main compounds identified in the gas phase were very different. For example, the formation of **Products 1b** and **2b** during the acenaphthene photooxidation under high-NO<sub>x</sub> conditions were mainly favoured while their abundances were weaker in the absence of NO<sub>x</sub>. Moreover, the concentration of acenaphthenone (**Product 3b**) was relatively much higher in the experiments carried out in the absence of NO<sub>x</sub>. These observations suggest that different pathways or branching ratios depend on the NO<sub>x</sub> concentration.



**Figure 3:** Main gas-phase compounds identified during acenaphthene photooxidation using PTR-TOF-MS (open squares and full circles represent experiments performed under low- and high-NO<sub>x</sub> respectively).

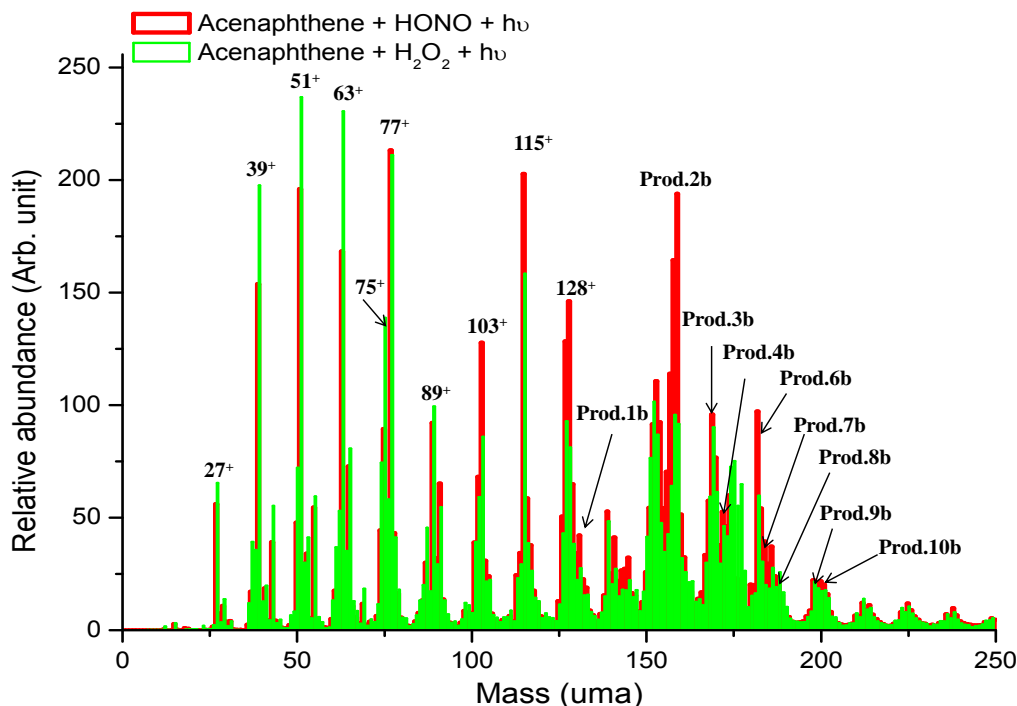
In previous studies on acenaphthene photooxidation in the presence of nitrogen oxides, **Product 2b** was reported to be the main compounds in both phases. Reisen and Arey (2002) determined its formation yield value at 14-37%. In this work, **Product 2b** was also the main compound observed in both phases. Its formation results from the primary oxidation of acenaphthene by addition of OH radicals on the aromatic rings. In previous work, no secondary product from the further photooxidation of **Product 2b** was found. However, as presented in Figure 3 (green full circles), this product is not stable along the reaction and may

react with OH under high-NO<sub>x</sub> conditions. Using PTR-TOF-MS, *Products 1b* and *5b* were identified as the two main products of the (*Product 2b* + OH) reaction. Indeed, by plotting formation of *Products 1b* and *5b* versus *Product 2b* consumption (Figure 4), it can be shown that their formations occurred when the precursor (*Product 2b*) was depleted.



**Figure 4:** Formation of Product 1b (open squares) and Product 5b (open circles) during the photooxidation of Product 2b under high-NO<sub>x</sub> conditions.

Contrary to the case of acenaphthylene, ATOF-MS spectra (Figure 5), recorded during the (acenaphthene + OH) reaction, present large abundances of small fragments and demonstrated the main contribution of ring-opening products in the particulate phase. Different species have been identified in this work, in both gas and particulate phases and corroborated the high abundances of ring-opening products as already shown in both previous studies. The formation of such ring-opened dicarbonyls occurred when OH radicals add to the aromatic ring followed in a second time by the reaction of the OH-adduct with O<sub>2</sub> and a further ring cleavage.



**Figure 5:** Average mass spectra (positive ion mode) from ATOF-MS using a laser pulse of 0.2 mJ during the photooxidation of acenaphthene under high- (red) and low- $\text{NO}_x$  (green) conditions.

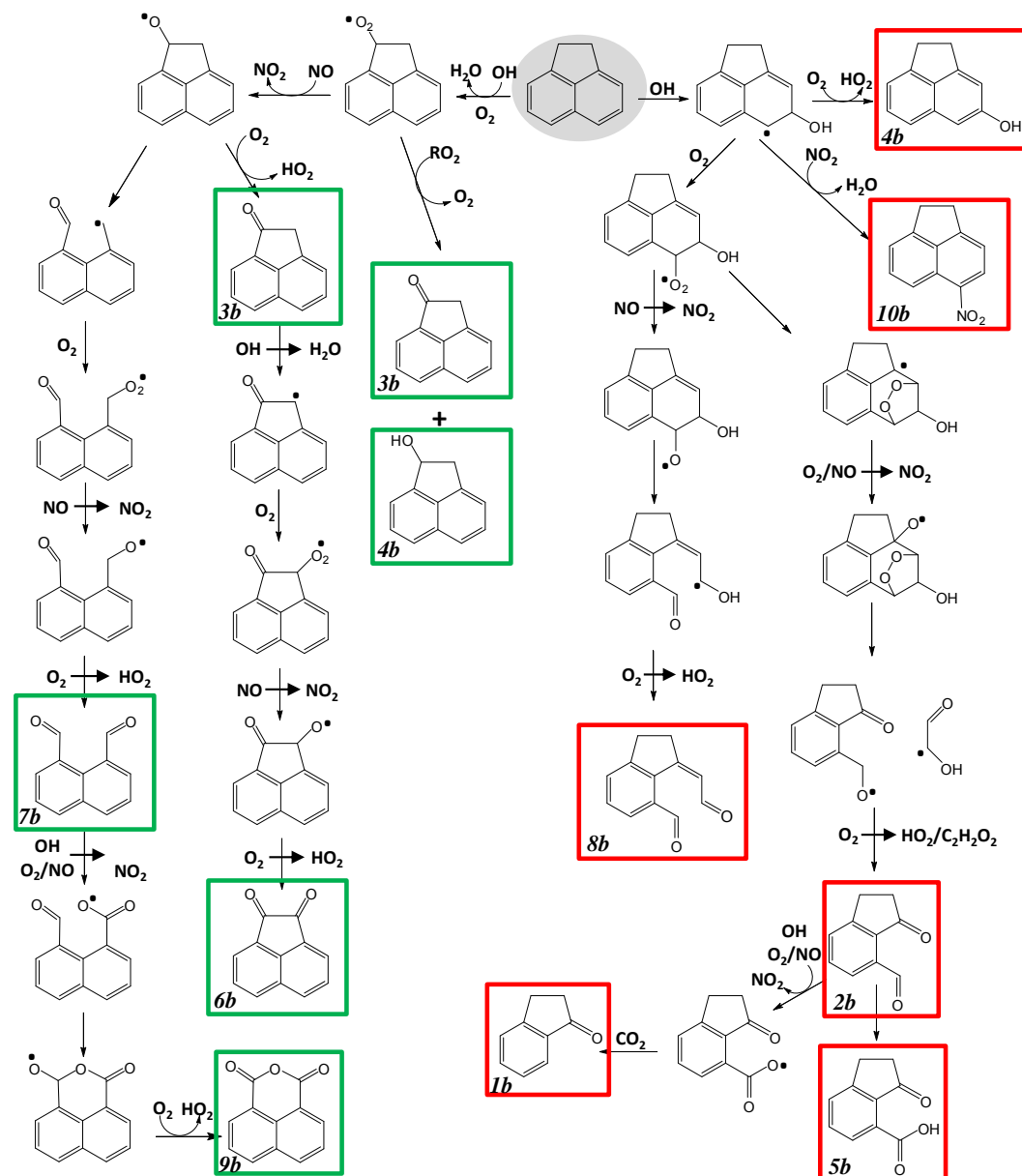
A detailed mechanism has already been proposed by Reisen and Arey (2002). Our proposition is presented in Figure 6. Different OH addition sites are possible and explain the identification of three different isomers in the work of Reisen and Arey (2002). In Figure 6, only one is proposed and lead to the **Product 8b** formation. OH addition to the aromatic rings can also lead to ring-retaining products. Indeed, the identification of nitroacenaphthene (**Product 10b**) in both gas and particulate phases showed the existence of this pathway in the mechanism. However, the large signal of small fragments observed with ATOF-MS during the experiments carried out under high- and low- $\text{NO}_x$  conditions indicates that ring-retaining species produced during acenaphthene photooxidation have a minor importance.

OH radical could also proceed by H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring of acenaphthene. The identification of acenaphthenone (**Product 3b**), acenaphthenequinone (**Product 6b**), naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 7b**) and 1,8-naphthalic anhydride (**product 9**) in the gas and particulate phases demonstrated the importance of this pathway. However, Reisen and Arey (2002) and Sauret-Szczepanski and Lane (2004) did not consider this channel and attributed the formation of **Products 6b, 7b** and **9b** as analytical artifacts or



from impurities from acenaphthylene. A recent work (Zhou and Wenger, 2013a) investigated the analytical artifacts described by Sauret-Szczepanski and Lane (2004) and demonstrated the formation of naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 7b**) during the acenaphthene photooxidation. Acenaphthenone (**Product 3b**), acenaphthenequinone (**Product 6b**), and 1,8-naphthalic anhydride (**Product 9b**) were also identified by Zhou and Wenger (2013a). Moreover, the abundances of the different products (**Products 6b, 7b** and **9b**) cannot be explained by the reactions of OH radicals or ozone with small amounts of acenaphthene impurity (e.g. acenaphthylene). Our results complete those obtained by Zhou and Wenger (2013a) demonstrating the actual competition between the OH addition to the aromatic rings and the H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring. However, considering the abundances of the different products identified in the gas and particulate phases, the OH addition is clearly favoured. A global mechanism is presented in Figure 6, showing the different possible pathways: red boxes correspond to the products from OH addition and green boxes from H-atom abstraction. The competition between these two pathways may be different depending on the NO<sub>x</sub> concentration. As shown above, the abundances of the gas phase products were very different. In the absence of NO<sub>x</sub>, **Product 3b** (acenaphthenone) was the main compounds formed while its contribution was minor in the presence of nitrogen oxides. Moreover, **Products 1b, 2b** and **5b** were also less abundant for experiments performed in the absence of NO<sub>x</sub>. All these different compounds were only further produced after the OH radical addition to the aromatic rings. The large signals measured for naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 7b**) and naphthalene anhydride (**Product 9b**) in both phases demonstrated one more time the larger importance of H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring channel during the acenaphthene photooxidation carried out in the absence of nitrogen oxide.

Although, the (acenaphthene + OH) reaction proceeds through two different pathways under low-NO<sub>x</sub> conditions, it is difficult to distinguish the one governing the global mechanism presented in Figure 6. However, many studies (Calvert et al., 2002; Atkinson and Arey, 2007) have evaluated the competition between OH addition to the aromatic ring and H-atom abstraction pathways: under atmospheric conditions the mechanism of reaction of OH radicals with aromatic hydrocarbons occurs mainly (i.e. > 90%) via addition to the aromatic ring. Thus, it seems reasonable to consider that acenaphthene photooxidation, performed under low-NO<sub>x</sub> conditions seem to be mainly dominated by OH addition to the aromatic rings as in the presence of NO<sub>x</sub>.



**Figure 6:** Proposed mechanism for acenaphthene photooxidation initiated by OH radicals under high- $\text{NO}_x$  conditions.

### Aerosol formation yields

Under high- $\text{NO}_x$  conditions, the photolysis of HONO generated relatively high concentrations of OH (i.e.  $8.4 \times 10^6$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ), leading to rapid acenaphthene or acenaphthylene consumptions. Under low- $\text{NO}_x$  conditions, aerosol growth was also observed immediately after the lights turned on. Nevertheless the PAH consumptions appeared to be slower than under high- $\text{NO}_x$  conditions, owing to the relatively low concentration of OH radicals produced by  $\text{H}_2\text{O}_2$  photolysis. Ozone formation was observed during the experiments carried out with HONO. Due to the large reactivity of acenaphthylene with ozone and its increasing

concentration over time (the maximum concentration of O<sub>3</sub> was around 20 ppb), ozone may participate to SOA formation processes. Based on the rate constants for (acenaphthylene + O<sub>3</sub>) ( $k = 3.99 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Zhou and Wenger, 2013b) and (acenaphthylene + OH) ( $k = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) reactions, it was estimated that a maximum of up to 20% of acenaphthylene could react with O<sub>3</sub> under high-NO<sub>x</sub> conditions.

Considering semi-empirical models for SOA formation based on the gas-particle partitioning equilibrium of semi volatile products (Odum et al., 1996 and 1997), it can be deduced that the concentration of SOA formed is dependent on the consumption of the parent hydrocarbons according to equation 3:

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC} \quad (3)$$

where  $\Delta M_0$  (mg m<sup>-3</sup>) is the SOA mass concentration formed after equilibrium reached of precursor,  $\Delta HC$  (mg m<sup>-3</sup>) that of the given parent compound and  $Y$  the aerosol yield. Table 3 reports the SOA formation yields and conditions used in the different experiments performed in this work.

**Table 3:** SOA formation yields following the acenaphthylene and acenaphthene photooxidation by OH radicals.

PAH	OH Precursor	[OH] <sup>a</sup>	[PAH] (mg m <sup>-3</sup> )	$\Delta HC$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	$\Delta M_0$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>b,c</sup>	Yield (Y) <sup>b,d</sup>
Acenaphthylene	HONO	$6.9 \times 10^6$	2.08	$1.59 \pm 0.10$	$0.73 \pm 0.02$	$0.46 \pm 0.03$
Acenaphthylene	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$3.4 \times 10^6$	2.08	$1.83 \pm 0.03$	$1.12 \pm 0.09$	$0.61 \pm 0.01$
Acenaphthene	HONO	$8.5 \times 10^6$	1.54	$1.45 \pm 0.02$	$0.81 \pm 0.04$	$0.55 \pm 0.07$
Acenaphthene	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$3.8 \times 10^6$	2.13	$1.90 \pm 0.02$	$1.27 \pm 0.04$	$0.68 \pm 0.06$

<sup>a</sup> Unit in molecule cm<sup>-3</sup>; <sup>b</sup> stated uncertainties (2σ) are from scatter in particle volume measurements; <sup>c</sup> assuming a SOA density of 1.4 g cm<sup>-3</sup>; <sup>d</sup> SOA yields from maximum growth only.

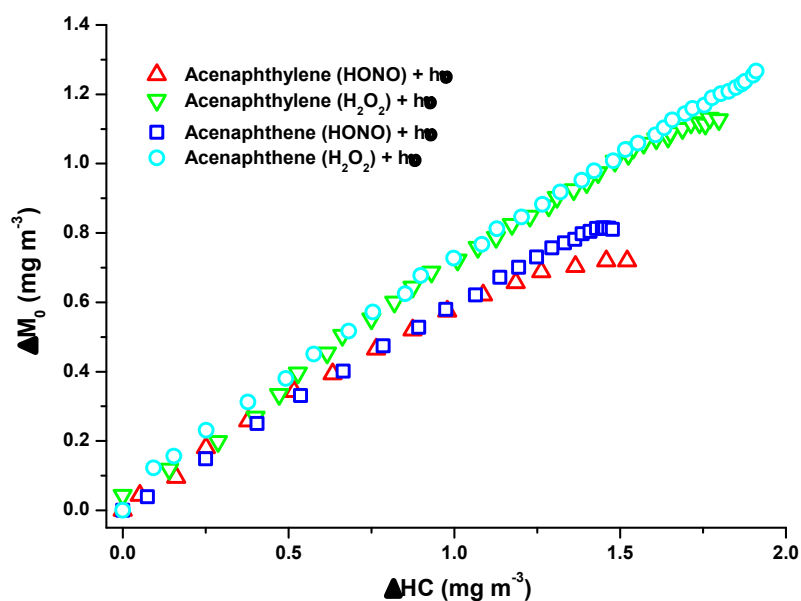
In this work, SOA formation yields calculated from the experiments performed under high- and low-NO<sub>x</sub> conditions are 0.46-0.55 and 0.61-0.68 for acenaphthylene and acenaphthene respectively. These results demonstrate that SOA formation was similar but less efficient

under high-NO<sub>x</sub> conditions. Previous works, especially on anthropogenic precursors such as naphthalene or monoaromatics, have shown similar trends (Ng et al., 2007b; Chan et al., 2009). By opposition with large hydrocarbons such as sesquiterpenes or long-chain alkanes where alkoxy radical isomerization channel appeared favoured, the evolution of alkoxy radicals from aromatic precursors is mainly dominated by the decomposition pathway (Lim and Ziemann, 2005; Ng et al., 2007a; Presto et al., 2010). Although PAHs have high molecular weights, isomerization is not possible due to the presence of aromatic rings. Thus, alkoxy radical decomposition dominates and produces more volatile compounds, this may explain the lower yield calculated for SOA produced in the presence of nitrogen oxides (Ng et al., 2007a).

The first study reporting SOA formation yields for the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene under high- and low-NO<sub>x</sub> conditions was proposed by Shakya and Griffin (2010). Their yields (0.04-0.13 and 0.03-0.11 for acenaphthylene and acenaphthene photooxidation respectively) are much lower than those proposed in this work. The same large discrepancy also exists between the values of SOA formation yields reported by Chan et al. (2009) and Shakya and Griffin (2010) for the naphthalene photooxidation. Indeed, Shakya and Griffin (2010) reported values in the range (0.08-0.16) while Chan et al. (2009) determined SOA formation yields of (0.19-0.74). Warren et al. (2008) have previously shown the importance of light intensity on the steady state concentration of OH and SOA mass yield for monoaromatics photooxidation. Thus, the SOA yield discrepancy observed during the PAH photooxidation may be explained by the major role of the light.

Figure 7 presents the time-dependent growth curves (i.e. the mass of organic aerosol generated, noted as  $\Delta Mo$ , as a function of that of reacted PAH,  $\Delta HC$ ) for acenaphthene and acenaphthylene reaction with OH under high- and low-NO<sub>x</sub> conditions. For all experiments, a constant increase of aerosol mass was observed and reached its maximum until acenaphthylene or acenaphthene was totally consumed. No clear difference was found between the high- and low-NO<sub>x</sub> conditions, indicating that all compounds produced during the oxidation could participate to the SOA growth. Similar trend has been observed during the photooxidation of biogenic or anthropogenic precursors (Ng et al., 2006; Chan et al., 2009). The fact that aerosol growth stops when precursor was consumed indicates that the first oxidation reaction is rate-determining step in SOA formation. In this case, the primary

products may directly condense, participating to the SOA formation and therefore contributing to aerosol growth.



**Figure 7:** Time-dependent growth curves for the reactions of OH with acenaphthylene and acenaphthene under high- and low- $\text{NO}_x$  conditions (where  $\Delta M_0$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) is the SOA mass concentration formed after equilibrium reached of precursor,  $\Delta \text{HC}$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) that of the given parent compound).

## Conclusions

In this work, we have reported a series of smog chamber experiments investigating the  $\text{NO}_x$  dependence on SOA formation from the photooxidation of acenaphthylene and acenaphthene initiated by OH radicals. Gaseous and particulate phases were investigated using two on-line techniques, allowing to propose chemical mechanisms tentatively lead to SOA formation. Indeed, previous works using off-line techniques already proposed partial mechanisms but did not investigate the effect of  $\text{NO}_x$  on the global mechanisms. For different conditions, it was shown that SOA growth is relatively linear and finished when the hydrocarbon is consumed. Such observations illustrate that SOA formation is mainly due to the first generation product proceeding to gas-to-particle conversion processes. SOA formation yields are higher under low- $\text{NO}_x$  conditions than with high- $\text{NO}_x$  and are comparable with previous studies on SOA formation from monoaromatic precursors.

The photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene under high- and low- $\text{NO}_x$  conditions is mainly governed by OH addition. The large presence of products such as acenaphthenequinone or 1,8-naphthalic anhydride in the acenaphthylene oxidation

demonstrates the preferential OH addition to the cyclopenta-fused ring. The photooxidation of acenaphthene is also starting by OH addition to the aromatic rings. However, in this case H-atom abstraction appears to be not negligible as it was stipulated in previous works, especially in the absence of nitrogen oxide, where the products from H-atom abstraction pathway, such as acenaphthenone, have a significant importance.

Further experimental works on SOA formation from the photooxidation of acenaphthylene and acenaphthene will be needed in order to evaluate the impact of the light on the different oxidation pathways. Moreover, only one nitro-product was identified during the different experiments. The abundance of nitro compounds being expected to increase with NO<sub>2</sub> concentration, more works on NO<sub>x</sub> impact will be needed to evaluate the nitro-compound potential formation. In previous works on the naphthalene photooxidation (Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010), the large presence of carboxylic acids in the particulate phase was demonstrated using off-line technique such as LC-MS. For instance HO<sub>2</sub> chemistry during the photooxidation of PAHs performed under low-NO<sub>x</sub> conditions is expected to have an important role in the formation of low volatility compounds. In this work, acid or hydroperoxyde-type compounds were difficult to measure using only ATOF-MS. Thus, more investigations using LC/MS could be helpful to demonstrate the presence of such compounds on SOA from PAHs.

### ***Acknowledgments***

Research at the University College of Cork was supported by the EU-FP7 ‘European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes’ (EUROCHAMP-2). The authors wish to thank the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) and the Aquitaine Region for their financial support.

### ***References***

Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Aschmann S.M. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1989, 21, 775-799.

Atkinson R., Aschmann S.M. Kinetics of the gas phase reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and NO<sub>3</sub> radicals, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1988, 20, 513-539.

Atkinson R., Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Persp.*, 1994, 102 (suppl. 4), 117-126.

Atkinson R., Arey J. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO<sub>3</sub> radicals. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2007, 27, 15-40.

Banceau C.E., Mihele C., Lane D.A., Bunce N.J. Reactions of methylated naphthalenes with hydroxyl radicals under simulated atmospheric conditions. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2001, 18, 415-425.

Barnet P., Dommen J., DeCarlo P.F., Tritscher T., Praplan A.P., Platt S.M., Prévôt A.S.H., Donahue N.M., Baltensperger U. OH clock determination by proton transfer reaction mass spectrometry at an environmental chamber. *Atmos. Meas. Tech.*, 2012, 5, 647-656.

Brubaker Jr. W.W., Hites R.A. OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 915-921.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J., Yarwood G. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. *Oxford university press*, 2002, pp. 556.

Cappelin L., Karl T., Probst M., Ismailova O., Winkler P.M., Soukoulis C., Aprea E., Märk T.D., Gasperi F., Biasioli F. On quantitative determination of volatile organic compound concentration using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 2283-2290.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crouse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 3049-3060.

Cox R.A. The photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulphur dioxide. *J. Photochem.*, 1974, 3, 291-304.

Galloway M.M., Chhabra P.S., Chan A.W.H., Surratt J.D., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Keutsch F.N. Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 3331-3345.

Gard E., Mayer J.E., Morrical B.D., Dienes T., Fergenson D.P., Prather K.A. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS. *Anal. Chem.*, 1997, 69, 4083-4091.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski R., Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5155-5236.

Healy R.M., Chen Y., Kourtchev I., Kalberer M., O'Shea D., Wenger J.C. Rapid formation of secondary organic aerosol from the photolysis of 1-nitronaphthalene: role of naphthoxy radical self-reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 11813-11820.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 913-934.

Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 21, 1-60.

Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J.H., Docherty K.S. The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxide. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12, 8711-8726.

Kroll J.H., Seinfeld J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 3593-3624.

Lee J.Y., Lane D.A. Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical. *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 4886-4893.

Lim Y.B., Ziemann P.J. Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of *n*-alkanes with OH radicals in the presence of NO<sub>x</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 9229-9236.



Lin P.-H., Pan W.-C., Kang Y.-W., Chen Y.-L., Lin C.-H., Lee M.-C., Chou Y.-H., Nakamura J. Effects of naphthalene quinonoids on the induction of oxidative DNA damage and cytotoxicity in calf thymus DNA and in human cultured cells. *Chem. Res. Toxicol.*, 2005, 18, 1262-1270.

Ng N.L., Kroll J.H., Keywood M.D., Bahreini R., Varutbangkul V., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Lee A., Goldstein A.H. Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 2283-2297.

Ng N.L., Kroll J.H., Chan A.W.H., Chhabra P.S., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007a, 7, 3909-3922.

Ng N.L., Chhabra P.S., Chan A.W.H., Surratt J.D., Kroll J.H., Kwan A.J., McCabe D.C., Wennberg P.O., Sorooshian A., Murphy S.M., Dalleska N.F., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007b, 7, 5159-5174.

Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C., Seinfeld J. H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 2580-2585.

Odum J.R., Jungkamp T. P.W., Griffin R. J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 1997, 276, 96-99.

Pope III C.A., Dockery D.W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2006, 56, 709-742.

Presto A.A., Miracolo M.A., Donahue N.M., Robinson A.L. Secondary organic aerosol formation from high-NO<sub>x</sub> photo-oxidation of low volatility precursors: *n*-alkanes. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 2029-2034.

Reisen F., Arey J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 4302-4311.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013a.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013b.

Riva M., Cirtog M., Berber F., Perraudin E., Picquet-Varrault B., Villenave E. Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by nitrate radical. Part 2: SOA formation and mechanistic study. *To be submitted to Environ. Sci. Technol.*, 2013c.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R., Arey J. Products of the gas-phase OH and NO<sub>3</sub> radical-initiated reactions of naphthalene. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 3173-3179.

Sauret-Szczepanski N., Lane D.A. Smog chamber study of acenaphthene: gas-particle partition measurements of the products formed by reaction with the OH radical. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2004, 24, 161-172.

Shakya K.M., Griffin R.J. Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 8134-8139.

Silva P.J., Prather K.A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 3553-3562.

Surratt J.D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A.W.H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T.E., Edney E.O., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 8345-8378.

Thüner L.P., Bardini P., Rea G.J., Wenger J.C. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with dimethylphenols. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 11019-11025.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M., Robinson A.L. Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 8773-8781.

Volkamer R., Jimenez J.L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Salcedo D., Molina L.T., Worsnop D.R., Molina M.J. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys. Res. Lett.*, 2006, 33, L17811.

Warren B., Song C., Cocker D.R. Light intensity and light source influence on secondary organic aerosol formation for the *m*-xylene/NO<sub>x</sub> photooxidation system. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 5461-5466.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013a, 72, 97-104.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013b, 75, 103-112.

Zimmermann R., Ferge T., Galli M., Karlsson R. Application of single-particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originating from an industrial combustion process. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, 17, 851--859.

## *Article n°5*

*Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical.*

*Part 1: Kinetic study*



### ***Résumé de l'article n°5 :***

L'étude de l'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène par le radical nitrate a été réalisée dans la chambre de simulation atmosphérique du Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques (LISA). Celle-ci s'est déroulée en deux étapes. Dans un premier temps, une étude cinétique a été effectuée et est présentée dans cet article afin de déterminer les constantes de vitesse des réactions du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène avec le radical  $\text{NO}_3$ . Dans un second temps (article 6), une étude mécanistique a été menée afin de proposer les différents mécanismes d'oxydation en phase gazeuse de ces différentes réactions. Les mesures par spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS) ainsi que par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont permis de suivre l'évolution de la concentration en HAP mais également celles des composés de référence utilisés afin de déterminer les constantes de vitesse de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène par la méthode de mesure relative. La constante de vitesse du naphthalène a été déterminée par la méthode de mesure absolue. La concentration des radicaux  $\text{NO}_3$  a été mesurée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Toutes les expériences ont été effectuées dans l'obscurité, à température ambiante et pression atmosphérique. Les différentes constantes de vitesse obtenues dans ce travail sont les suivantes (en  $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) :  $(3,34 \pm 1,17) \times 10^{-28} \times [\text{NO}_2]$  ;  $(5,30 \pm 0,30) \times 10^{-12}$  et  $(3,15 \pm 0,42) \times 10^{-13} + (2,50 \pm 0,25) \times 10^{-27} \times [\text{NO}_2]$  respectivement pour le naphthalène, l'acénaphthylène et l'acénaphthène. Le suivi de la concentration en dioxyde d'azote au cours de l'ensemble des expériences a permis de déterminer l'impact de  $\text{NO}_2$  sur les constantes de vitesse. Ainsi, il apparaît que la réaction (naphthalène +  $\text{NO}_3$ ) est majoritairement gouvernée par l'addition du  $\text{NO}_3$  alors que cette dernière est négligeable dans le cas de l'oxydation de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène en considérant un niveau ambiant de  $\text{NO}_2$  (de l'ordre de 100 ppb).



## Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 1: Kinetic study

M. Riva<sup>a,b</sup>, M. Cirtog<sup>c</sup>, F. Berber<sup>c</sup>, E. Perraudin<sup>a,b</sup>, B. Picquet-Varrault<sup>c\*</sup>, E. Villenave<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup> Univ. Paris Est Créteil (UPEC) and Univ. Paris Diderot (UPD), LISA, UMR 7583, F-94010 Créteil, France

*To be submitted to Environmental Science & Technology*

### **Abstract**

Experiments were carried out in atmospheric chamber at room temperature and atmospheric pressure in order to determine rate constant for the reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with nitrate radicals ( $\text{NO}_3$ ). Gas-phase species were monitored using proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer (PTR-TOF-MS) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). Rate constants were determined using both instruments and are as follows (unit:  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(3.34 \pm 1.17) \times 10^{-28} \times [\text{NO}_2]$ ,  $(5.30 \pm 0.30) \times 10^{-12}$  and  $(3.15 \pm 0.42) \times 10^{-13} + (2.50 \pm 0.25) \times 10^{-27} [\text{NO}_2]$  for the reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  respectively.  $\text{NO}_2$  concentration was measured during all experiments. (Naphthalene +  $\text{NO}_3$ ) reaction is dominated by the  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic ring and the evolution of  $\text{NO}_3$ -PAH adduct. Stability of the latter is governed by  $\text{NO}_2$  level. On the contrary, considering ambient  $\text{NO}_2$  level only two reactions can be occurred during oxidation of acenaphthylene and acenaphthene:  $\text{NO}_3$  addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring and H-atom abstraction from cyclopenta-fused ring respectively.

### **Introduction**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are emitted into the atmosphere from incomplete combustion processes and have been identified as major components in traffic and wood burning (Lammel et al., 2010; Keyte et al., 2013). Their ubiquitous presence in the environment is a major concern and especially, for air quality. Indeed, some of these



compounds are carcinogenic and or/mutagenic (Atkinson and Arey, 1994). PAHs with less than four aromatic rings such as naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene are mainly present in gas-phase and can undergo oxidation processes initiated by atmospheric oxidants (Keyte et al., 2013). Oxidation of these three PAHs in the presence of hydroxyl radicals have been studied many times and have shown a high reactivity leading to atmospheric lifetimes of few hours (Calvert et al., 2002; Atkinson and Arey, 2007). However, PAHs can also be oxidized by their reactions with ozone, chlorine atoms or nitrate radicals as presented in only few studies (Sasaki et al., 1997; Reisen and Arey, 2002; Riva et al., 2013a, b; Zhou and Wenger, 2013a, b). PAHs oxidation processes can produce large concentrations of nitro- and oxygenated-PAH products (Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010; Riva et al., 2013b, c) which are known to have adverse effects on human health (Atkinson and Arey, 1994) and are also involved in the formation of secondary organic aerosol (SOA) which could have large impact on the environment (Hallquist et al., 2009). Although some of the oxidation processes have been previously studied, especially with OH radicals, atmospheric degradation of PAHs with other oxidants are more weakly documented.

Different studies have shown the large reactivity of nitrate radicals ( $\text{NO}_3$ ) with volatile organic compounds (VOCs) especially with unsaturated species (Scarfogliero et al., 2006; Ziemann and Atkinson, 2012).  $\text{NO}_3$  radicals are also known to be the main oxidant of VOCs at night time (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Formation of nitro- and oxygenated-products has been identified during the oxidation of unsaturated compounds (Ng et al., 2008; Jaoui et al., 2013) and in the few studies of the reactions of PAHs with  $\text{NO}_3$  radicals (Sasaki et al., 1997; Zhou and Wenger, 2013 a, b). Moreover, during the oxidation of isoprene and terpenes in the presence of nitrate radicals, SOA formation has been measured (Ng et al., 2008; Jaoui et al., 2013).  $\text{NO}_3$  radical addition to the aromatic rings in the case of monoaromatic compounds is considered as negligible. Indeed, back decomposition of the  $\text{NO}_3$ -aromatic adduct is mainly favored and the reaction of this adduct with  $\text{O}_2$  or  $\text{NO}_2$  is not important (Ziemann and Atkinson, 2012). However, for PAHs, such as naphthalene, back decomposition is significantly slower than for monoaromatic precursors. So (naphthalene +  $\text{NO}_3$ ) reaction is observed and remains  $\text{NO}_2$  concentration dependent. Therefore, reactions of unsaturated species with  $\text{NO}_3$ , such as PAHs, can play an important role in air quality by the SOA formation and generation of nitro- and oxygenated-products in both phases.

In this work, gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene by  $\text{NO}_3$  has been thoroughly investigated. In a first part, the kinetic study is presented. Rate constant for the reaction of naphthalene in the presence of nitrate radicals has been determined using absolute rate technique at room temperature and atmospheric pressure while, relative rate technique has been used to determine rate constants for the reactions of acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$ . Impact of the concentration of  $\text{NO}_2$  was also investigated in order to discriminate the importance of  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings in the different studied reactions. In part 2 (Riva et al., 2013d), the detailed and time resolved characterization of gaseous phase has been carried out for the first time using an original association of two highly complementary online techniques. These results allowed to complete existing partial mechanism for these reactions. Hence, this present study improves our knowledge about the gas-phase oxidation of PAHs and SOA formation, and confirms their potential impact on the environment and air quality.

## ***Experimental Section***

### **Simulation chamber and associated instruments**

Experiments were performed in a 977 L cylindrical Pyrex chamber at room temperature and atmospheric pressure. The environmental chamber and spectroscopic devices have been previously described in details elsewhere (Doussin et al., 1997; Picquet-Varrault et al., 2005). Briefly, it is a large evacuable reactor (6 m length, 0.45 m diameter) which is coupled with a Fourier transform infrared (FTIR) and a UV-visible grating spectrometers. The chamber contains two multireflection White cells for each spectroscopies measurement device. For the FTIR channel, the pathlength used in this study was optimized at 180 meters. This cell is coupled with a FTIR spectrometer (Vertex 80, Bruker). Infrared spectra were acquired with a resolution of  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , between  $500$  and  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Acquisition time resolution was optimized for each PAH considering their sensitivity and reactivity. For absolute rate constant determination, nitrate radicals were monitored using UV-visible spectrometer at 662 nm. It consists in a source (high pressure xenon arc lamp, Osram XBO, 450W) and a White cell pathlength of 72 m and a monochromator (HR 320, Jobin-Yvon) coupled with a charge coupled device camera (CCD 300, Jobin-Yvon) used as detector. In addition to these optical instruments, a proton mass transfer-time of flight-mass-spectrometer (PTR-TOF-MS, KORE) was connected to the chamber. Details of the instrument principle are given in Cappelin et al. (2012). Briefly,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions are produced in a hollow cathode ion source and allowed to react

in a reaction chamber with VOCs, when they have higher proton affinity (PA) than H<sub>2</sub>O. A positively charged ions corresponding to VOCH<sup>+</sup> (protonated molecular ions) are thus formed and are detected using a time-of-flight mass-spectrometer. The temperature and water concentration in the chamber were also monitored by a dew point meter.

### Experimental conditions

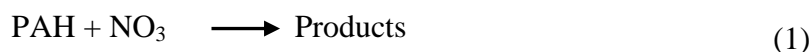
All experiments were performed in the dark at  $(296 \pm 3)$  K and at atmospheric pressure in synthetic air (80 % N<sub>2</sub> and 20 % O<sub>2</sub>). Before each experiment, the chamber was cleaned thoroughly by pumping down to around 10<sup>-2</sup> torr using primary and turbomolecular pumps. Moreover, during the cleaning, the lights of the chamber irradiation system were turned on to improve the cleaning. After filling with synthetic air, FTIR and PTR-TOF-MS analysis were performed in order to check the presence of residual organic species. Using FTIR, organic specie concentrations in background were checked to be lower than 10 ppb. Using PTR-TOF-MS, the background signals were negligible compared to the signals detected when reactions start.

In a first step, naphthalene (Aldrich, 99.0%), acenaphthene (Aldrich, 99.0%) or acenaphthylene (Aldrich, 99.0%) were injected into the chamber by passing recycled chamber air over a heated Pyrex glass bulb containing a known amount of the solid PAH. Liquid references were introduced in the chamber using a glass bulb filled with a known pressure of the products and flushed into the chamber using nitrogen. PAHs and reference compounds were monitored for approximately one hour to check the stability of the products in the chamber and to identify wall losses. Initial concentrations for naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene were as follow (molecule cm<sup>-3</sup>): [Naphthalene] =  $(2.5 - 2.7) \times 10^{13}$ ; [Acenaphthylene] =  $(0.5 - 1.2) \times 10^{13}$ ; [Acenaphthene] =  $(0.2 - 1.2) \times 10^{13}$ ; [2-methyl-2-butene] =  $(0.4 - 0.7) \times 10^{13}$ ; [Isoprene] =  $(0.2 - 0.8) \times 10^{13}$ . Note that isoprene and 2-methyl-2-butene react more quickly than acenaphthene and acenaphthylene, respectively and a smaller quantity of references were added to ensure that the relative loss of these compounds were similar to those of the PAHs corresponding. Rate constants of isoprene and 2-methyl-2-butene are as follow respectively (unit: cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>):  $7 \times 10^{-13}$  (IUPAC) and  $9.38 \times 10^{-12}$  (Atkinson et al., 1988). NO<sub>3</sub> radicals were generated by thermal decomposition of dinitrogen pentoxide (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $\rightleftharpoons$  NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub>), which was previously synthesized by the reaction of nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) with an excess of ozone (O<sub>3</sub>). The technique was already described in detail elsewhere (Scarfogliero et al., 2006; Kerdouci et al., 2012). N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was introduced by

stepwise injections in order to ensure measurable consumption of PAHs and references within a time scale of about 10 - 15 minutes. Depending on the initial concentrations of VOCs, up to 10 injections were performed. The homogeneous introduction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the chamber was ensured by a mixing pipe (a Pyrex line equipped with many small radial holes which is installed all across the simulation chamber). Ions m/z 129, m/z 153 and m/z 155 were monitored using PTR-TOF-MS for naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene respectively. For the different reference compounds, ions m/z 69 and m/z 71 were chosen to follow the concentrations of isoprene and 2-methyl-2-butene respectively. VOC compounds were also measured throughout the reactions using in situ FTIR spectroscopy. Analyses were carried out using selected absorption bands for PAHs and references: naphthalene (782 cm<sup>-1</sup>); acenaphthylene (725 cm<sup>-1</sup>; 773 cm<sup>-1</sup>); acenaphthene (784 cm<sup>-1</sup>); isoprene (893 cm<sup>-1</sup>; 906 cm<sup>-1</sup>) and 2-methyl-2-butene (891 cm<sup>-1</sup>; 2929 cm<sup>-1</sup>). Concentrations of NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HNO<sub>3</sub> were also measured during all the experiments using FTIR.

### Rate constant determination

Two techniques were used in the different measurements in order to determine rate constants for the reactions of PAHs with NO<sub>3</sub> radical. On the first hand, the rate constant for the reaction of (naphthalene + NO<sub>3</sub>) was obtained using the absolute rate technique. Note that (acenaphthylene + NO<sub>3</sub>) and (acenaphthene + NO<sub>3</sub>) reactions are too fast to determine their rate constants using absolute rate method in our experimental conditions. In general, the loss of naphthalene was assumed to be solely due to the reaction with nitrate radicals (1):



The second-order kinetic equation for the reaction (1) is:

$$-\frac{d[\text{PAH}]}{dt} = k_1 \times [\text{NO}_3] \times [\text{PAH}] \quad (a)$$

where [PAH] and [NO<sub>3</sub>] are PAH and nitrate radical concentrations respectively and k<sub>1</sub>, is the rate constant of reaction (1). For small time intervals, equation (a) can be approximated as follow (b):

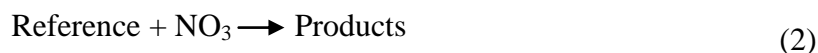
$$-\Delta[PAH] = k_1 \times [NO_3] \times [PAH] \times \Delta t \quad (b)$$

where  $-\Delta[PAH]$  corresponds to the depletion of PAH concentration during the time interval  $\Delta t$ ,  $[NO_3]$  and  $[PAH]$  are averaged concentrations during this interval. By plotting  $-\Delta[PAH]$  vs  $[NO_3] \times [PAH] \times \Delta t$ , a linear plot whose slope corresponds to  $k_1$ , is obtained.

On the other hand, relative rate technique was used to determine rate constants for the reactions of acenaphthylene and acenaphthene with nitrate radicals. It is a well-established method to measure rate constant in atmospheric simulation chamber. They were determined by comparing the rates of reactant decay with those of selected reference compounds. 2-methyl-2-butene and isoprene are used as reference compounds during the oxidation of acenaphthylene and acenaphthene respectively. The decay of compounds and references are plotted using the following relationship (c):

$$\ln\left(\frac{[PAH]_{t0}}{[PAH]_t}\right) = \frac{k_1}{k_2} \times \ln\left(\frac{[Reference]_{t0}}{[Reference]_t}\right) \quad (c)$$

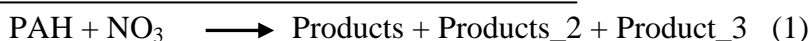
Where  $[PAH]_{t0}$  and  $[Reference]_{t0}$  are the initial concentrations of aromatic compound and reference respectively;  $[PAH]_t$  and  $[Reference]_t$  are the corresponding concentrations at time  $t$ ;  $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants for the reactions (1) and (2) respectively:



Plots of  $\ln([PAH]_{t0}/[PAH]_t)$  versus  $\ln([Reference]_{t0}/[Reference]_t)$  should be linear and intercept origin. The slope is then equal to  $k_1/k_2$  ratio.

Nevertheless, as stipulated in previous works (Atkinson and Arey, 2007; Ziemann and Atkinson, 2012), the kinetic determination for the reactions of (PAH +  $NO_3$ ) is more complicated than for those of VOCs, such as alkenes. The formed products by the reaction (1) are dependent on the stability of the adduct formed by these reactions. Indeed, rate constants can be dependent on  $NO_2$  concentration (Atkinson and Aschmann, 1988; Wang et al., 2009; Zhou and Wenger, 2013a). Nitrate radicals oxidation can proceed by different pathways and different elementary reactions have to be considered in the global kinetic approach (1). In the general case, such as for naphthalene,  $NO_3$  addition to the aromatic rings is favored (3a).

Then, NO<sub>3</sub>-PAH adduct can evolve by back-decomposition (4) and reform the reactants or react with NO<sub>2</sub> (5) and/or O<sub>2</sub> (6) to give different products. However for some specific cases, such as acenaphthylene or acenaphthene, NO<sub>3</sub> addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring (3b) or H-atom abstraction (3c) respectively can also occur.



It should be noted that for NO<sub>2</sub> concentration larger than 80 ppb, (Adduct + NO<sub>2</sub>) reaction was shown to be favored for naphthalene and some alkylnaphthalenes and thus, (Adduct + O<sub>2</sub>) reaction remains negligible (Phousongphouang and Arey, 2003; Wang et al., 2009). Based on these different equations and using NO<sub>2</sub> concentration, measured rate constant (k<sub>1</sub>) for the reaction of PAHs with NO<sub>3</sub> radicals can be determined as follow:

$$k_1 = (k_{3a} (k_5 [\text{NO}_2]) / k_4) + k_{3b} + k_{3c} \quad (d)$$

Where k<sub>1</sub> is the measured rate constant of (PAH + NO<sub>3</sub>) reaction; k<sub>3a</sub>, k<sub>3b</sub>, k<sub>3c</sub>, k<sub>4</sub> and k<sub>5</sub> are the rate constants of reaction (3a), (3b), (3c), (4) and (5) respectively; [NO<sub>2</sub>] is the concentration of nitrogen dioxide measured by FTIR. In the case of naphthalene, reactions k<sub>3b</sub> is not possible due to the absence of non aromatic double bounds. Moreover, H-atom abstraction (3c) during the reaction of naphthalene with NO<sub>3</sub> remains negligible. Thus, k<sub>1</sub> could be simplified as follow: k<sub>1</sub> = k<sub>3a</sub> (k<sub>5</sub> [NO<sub>2</sub>]) / k<sub>4</sub> for the (naphthalene + NO<sub>3</sub>) reaction, where the oxidation is mainly governed by the NO<sub>3</sub> addition to the aromatic rings and the concentration of NO<sub>2</sub>.

Due to the specific structure of acenaphthylene, the addition of NO<sub>3</sub> radical occurred mainly on the unsaturated cyclopenta-fused ring and not on the aromatic ring (Zhou and Wenger, 2013b). In the case of acenaphthene, H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring is the main pathway (Arey et al., 1989; Zhou and Wenger 2013a). Thus, the overall measured rate

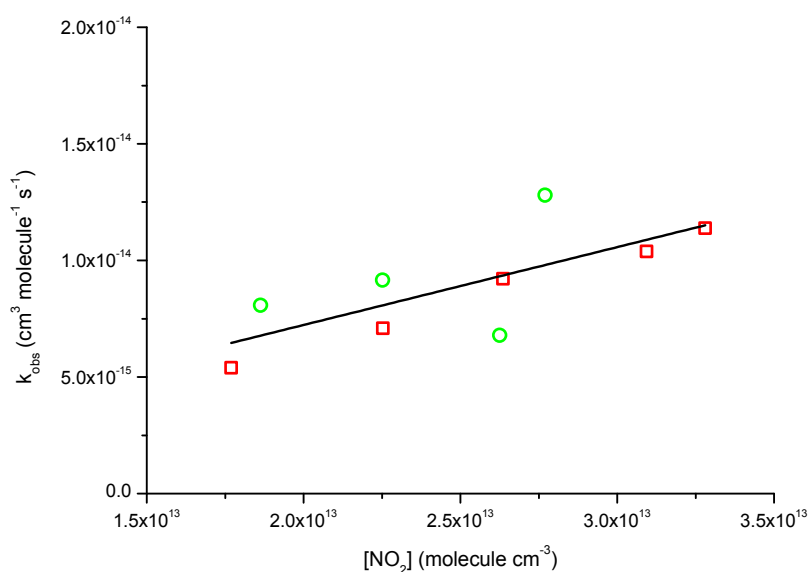
constants,  $k_1$ , are as follow for the oxidation of acenaphthylene ( $k_1 = (k_{3a} (k_5 [\text{NO}_2]) / k_4) + k_{3b}$ ) and acenaphthene ( $k_1 = (k_{3a} (k_5 [\text{NO}_2]) / k_4) + k_{3c}$ ).

In the different cases,  $k_1$  is determined using absolute or relative rate technique. The plot of  $k_1$  versus  $[\text{NO}_2]$  is expected to be linear. The slopes of these plots ( $k_{3a}k_5/k_4$ ) can illustrate the impact of  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings for acenaphthylene and acenaphthene oxidations. The intercept is hence equal to  $k_{3b}$  and  $k_{3c}$  for acenaphthylene and acenaphthene respectively. The reported uncertainties on the rate constants are  $2\sigma$ , where  $\sigma$  corresponds to the standard deviation from the linear regression analysis.

## Results and discussion

### Naphthalene oxidation initiated by $\text{NO}_3$ radicals

Two sets of experiments were performed for the rate constant determination. As reported in previous works,  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic ring of naphthalene is favored.  $\text{NO}_3$ -naphthalene adduct is not stable and back decomposition was observed under  $\text{NO}_2$  concentration of 80 ppb (Sasaki et al., 1997; Phousongphouang and Arey, 2003). In the case of this study,  $\text{NO}_2$  concentration was greater than 100 ppb and thus,  $\text{NO}_3$ -naphthalene adduct reacted mainly with  $\text{NO}_2$ . Then,  $k_1$  was plotted versus the measured  $\text{NO}_2$  mixing ratio in order to confirm that no other reaction occurred, such as (adduct +  $\text{O}_2$ ) reaction, during the oxidation of naphthalene.



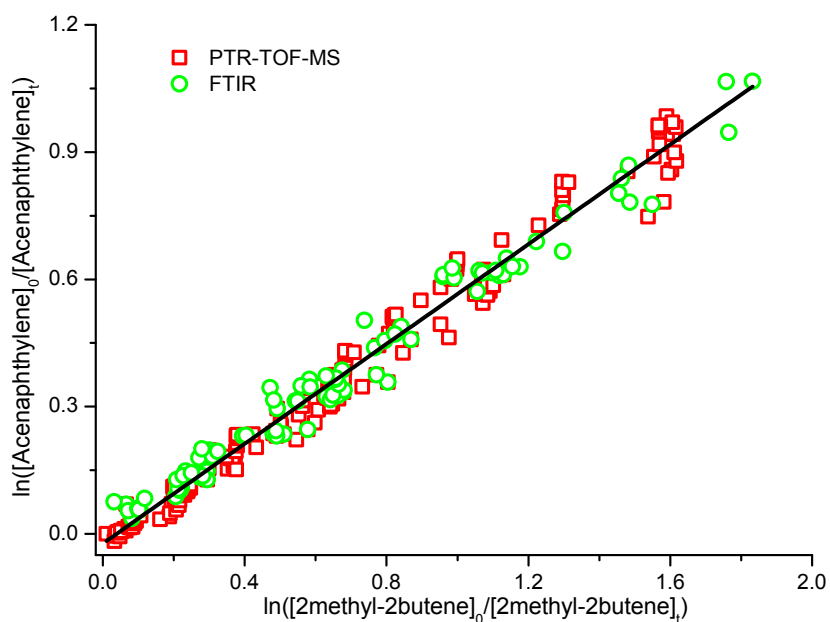
**Figure 1:** Influence of  $\text{NO}_2$  concentration on the observed kinetic rate constant for the gas phase reaction of  $\text{NO}_3$  radicals with naphthalene.

Rate constant determined from the plot obtained in Figure 1 is as follow (in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(3.34 \pm 1.17) \times 10^{-28} \times [\text{NO}_2]$ . This result indicates that (naphthalene +  $\text{NO}_3$ ) reaction under typical  $\text{NO}_2$  level is mainly dependant on the concentration of  $\text{NO}_2$ . The uncertainty on the intercept calculated from the linear regression was found to be larger than the intercept value, showing that in our conditions H-atom abstraction (3c) or (Adduct +  $\text{O}_2$ ) reaction (6) are minor pathways. Therefore, it was not possible to determine the contribution of these 2 reactions in the naphthalene oxidation. The rate constant value obtained in this work is in excellent agreement with previous work from Atkinson group who obtained a rate constant of:  $3.65 \times 10^{-28} \times [\text{NO}_2]$  (in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Calvert et al., 2002; Phouongphouang and Arey, 2003) and confirm that the reaction of naphthalene with  $\text{NO}_3$  is governed by  $\text{NO}_2$  addition to the  $\text{NO}_3$ -adduct.

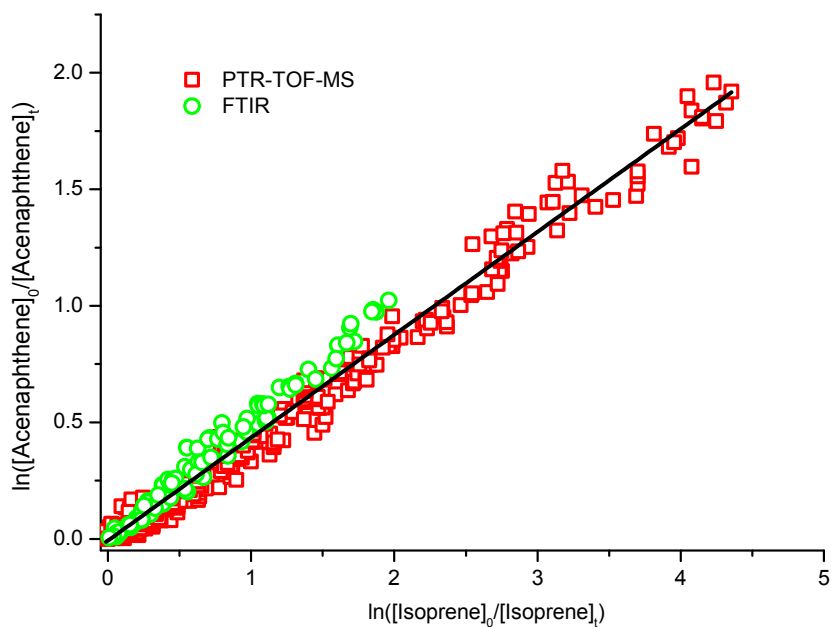
### **Acenaphthylene and acenaphthene oxidation initiated by $\text{NO}_3$ radicals**

The kinetic data obtained for the reactions of nitrate radicals with acenaphthylene and acenaphthene were plotted following the relative rate constant approach, according to equation (c). The different plots are presented in Figure 2 and Figure 3. Four different experiments were performed for each reaction and were monitored using PTR-TOF-MS and FTIR. The results indicate good linearity and both analytical techniques are in very good agreement. The following rate constant ratios ( $k_1/k_2$ ) were obtained by least squares analysis of the data for acenaphthylene and acenaphthene reactions. The rate constants  $k_1$  for the reactions of acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  radicals were determined using 2-methyl-2-butene and isoprene as reference compounds, respectively. The slopes and rate constants measured using both analytical techniques are presented in Table 1. It should be pointed out that indicated errors do not include uncertainties in the rate coefficients for the references ( $k_2$ ).





**Figure 2:** Relative rate constant plots for the reaction of acenaphthylene with  $\text{NO}_3$  radicals, 2-methyl-2butene being the reference compound with  $\text{NO}_2$  concentration ranging from 200 ppb to 1 ppm (circles and squares represent data from FTIR and PTR-TOF-MS respectively).



**Figure 3:** Relative rate constant plots for the reaction of  $\text{NO}_3$  radicals with acenaphthene, isoprene being the reference compound with  $\text{NO}_2$  concentration ranging from 200 ppb to 1 ppm (circles and squares represent data from FTIR and PTR-TOF-MS respectively).

**Table 1:** Rate constants determined from the reactions of acenaphthylene and acenaphthene initiated by nitrate radicals (with  $\text{NO}_2$  concentration ranging from 200 ppb to 1 ppm).

Compound	Technique	Slope	$k_{\text{Reference}}^a$	$k_1^a$
Acenaphthylene	PTR-TOF-MS	$0.60 \pm 0.03$	$k_{\text{2-methyl 2-butene}}^b$ $9.38 \times 10^{-12}$	$k_{\text{Acenaphthylene}}$ $(5.96 \pm 0.26) \times 10^{-12}$
Acenaphthylene	FTIR	$0.55 \pm 0.03$	$k_{\text{2-methyl 2-butene}}^b$ $9.38 \times 10^{-12}$	$k_{\text{Acenaphthylene}}$ $(5.20 \pm 0.25) \times 10^{-12}$
Acenaphthene	PTR-TOF-MS	$0.43 \pm 0.02$	$k_{\text{Isoprene}}^c$ $7.0 \times 10^{-13}$	$k_{\text{Acenaphthene}}$ $(3.03 \pm 0.16) \times 10^{-13}$
Acenaphthene	FTIR	$0.53 \pm 0.05$	$k_{\text{Isoprene}}^c$ $7.0 \times 10^{-13}$	$k_{\text{Acenaphthene}}$ $(3.69 \pm 0.34) \times 10^{-13}$

<sup>a</sup> At room temperature; in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

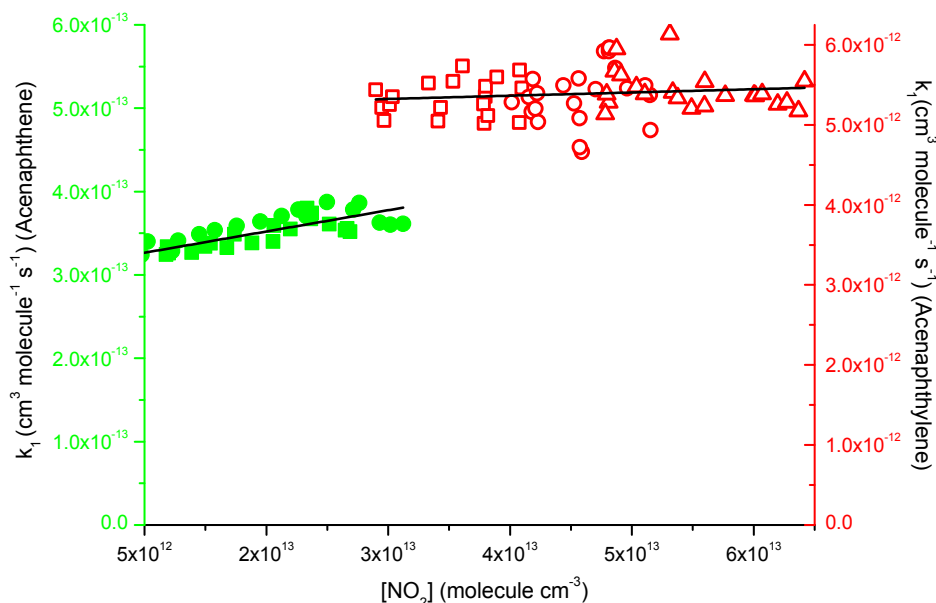
<sup>b</sup> IUPAC

<sup>c</sup> Atkinson et al., 1988

The rate constants obtained using both analytical techniques are in excellent agreement. The average values (obtained from FTIR and PTR-TOF-MS) for the reactions of acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  at room temperature are as follow (in unit of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(5.30 \pm 0.30) \times 10^{-12}$  and  $(3.36 \pm 0.42) \times 10^{-13}$ , respectively. Considering that  $\text{NO}_3$  initiated oxidation of the reference compounds are not dependent on  $\text{NO}_2$  concentrations, the good linearity of the relative rate constant regression illustrates that the reactions of acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  seem to be weakly dependent on  $\text{NO}_2$  concentration on the range of used  $\text{NO}_2$  level.

Recently, Zhou and Wenger (2013a) have reported a small dependence to  $\text{NO}_2$  concentration for (acenaphthene +  $\text{NO}_3$ ) reaction. Thus, these authors proposed the following rate constant to illustrate this dependence (in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(4.16 \pm 0.70) \times 10^{-13} + (3.46 \pm 1.70) \times 10^{-27} \times [\text{NO}_2]$ . This is explained by the addition of  $\text{NO}_3$  to the aromatic rings to form  $\text{NO}_3$ -PAH adducts, which is stabilized by a large concentration of  $\text{NO}_2$ . Due to the specific structure of acenaphthylene and acenaphthene, nitrate radicals are assumed to proceed by addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring (reaction 3b) and H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring (reaction 3c) respectively. In order to elucidate the impact of the  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings in the global mechanism (meaning the influence of the different elementary reactions proposed in the global kinetic pathway, reactions 3 to 6), respective values of  $k_1$  were plotted versus the measured  $\text{NO}_2$  concentration (Figure 4). This figure only includes values when  $\text{NO}_2$  concentration was greater than 500 ppb and so, when

the  $\text{NO}_3$ -adduct formation could be important. It should be also pointed out that acenaphthylene experiments were performed with an initial concentration of  $\text{NO}_2$  in order to investigate the effect of its presence on rate constant determination and to slow down dinitrogen pentoxide thermal decomposition.



**Figure 4:** Influence of  $\text{NO}_2$  concentration on the observed kinetic rate constant for the gas phase reactions of acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  radicals (red open and green full markers correspond to acenaphthylene and acenaphthene experiments respectively).

The best fits through the values for acenaphthylene and acenaphthene oxidation initiated by  $\text{NO}_3$  radicals are as follow (in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(5.20 \pm 0.17) \times 10^{-12} + (4.06 \pm 2.02) \times 10^{-27} \times [\text{NO}_2]$  and  $(3.15 \pm 0.04) \times 10^{-13} + (2.5 \pm 0.25) \times 10^{-27} \times [\text{NO}_2]$  respectively. The different rate constants determined using partial data are in excellent agreement with rate constants obtained in Table 1. Two other studies have previously determined rate constants for these reactions. The values obtained in this work for (acenaphthylene +  $\text{NO}_3$ ) reaction is in excellent agreement with previous works (in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(4.42 \pm 0.42) \times 10^{-12}$  (Zhou and Wenger, 2013b) and  $(5.4 \pm 0.8) \times 10^{-12}$  (Atkinson and Aschmann, 1988). In the case of the reaction of acenaphthene with  $\text{NO}_3$ , the results are also in a reasonable level of agreement (in units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $(4.16 \pm 0.70) \times 10^{-13} + (3.46 \pm 1.70) \times 10^{-27} \times [\text{NO}_2]$  (Zhou and Wenger, 2013a) and  $(4.59 \pm 2.46) \times 10^{-13}$  (Atkinson and Aschmann, 1988).

The results obtained in this work demonstrate that under most of ambient conditions, the reactivity of acenaphthylene and acenaphthene is mainly governed by the  $\text{NO}_3$  addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring (reaction 3b) and H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring (reaction 3c). Indeed, even in highly polluted atmosphere, where the  $\text{NO}_2$  concentration can reach several hundreds of ppb,  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings appears negligible (reaction 3a). For example, using a concentration of 500 ppb of  $\text{NO}_2$ , the impact of this pathway on the global mechanism is less than 1% and 10% during the reaction of acenaphthylene and acenaphthene, respectively. Therefore, the first step of acenaphthylene oxidation is thus comparable to other alkenes (Zhou and Wenger, 2013b), the (acenaphthylene +  $\text{NO}_3$ ) reaction can be considered as an elementary reaction involving addition of the nitrate radical to the double bond of the unsaturated cyclopenta-fused ring to form an adduct which is not decomposed to reactant.

### ***Conclusion***

Rate constant for (naphthalene +  $\text{NO}_3$ ) reaction have been determined using absolute rate technique while relative rate method was used for (acenaphthylene +  $\text{NO}_3$ ) and (acenaphthene +  $\text{NO}_3$ ) reactions. The rate constants obtained in this study are in good agreement with those previously reported in the literature. Moreover, both analytical systems (PTR-TOF-MS and FTIR) used in association have demonstrated a very good correlation for the determination of the rate constants for the reactions of acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  radicals. Depending of these rate constants,  $\text{NO}_2$  mixing ratio was characterize and thus, the main oxidation pathways can be suggested. Indeed, as stipulated previously, (naphthalene +  $\text{NO}_3$ ) reaction occurred mainly by  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings. The impact of  $\text{NO}_2$  concentration on the rate constants for acenaphthylene and acenaphthene oxidations initiated by nitrate radical was less weakly documented. The results obtained in this work, indicate that  $\text{NO}_2$  concentration appeared negligible in the case of acenaphthylene showing that  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings is negligible compared to  $\text{NO}_3$  addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring. In the case of acenaphthene, the competition between  $\text{NO}_3$  addition on the aromatic rings and H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring is more pronounced. However, under typical  $\text{NO}_2$  ambient level (several tens of ppb),  $\text{NO}_3$  addition remains minor. In a companion paper (part 2; Riva et al., 2013d), the identified products in gas phase during the oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene by the

nitrate radicals confirm the observations, derived from this kinetic study and mechanisms are proposed for the first time.

### ***Acknowledgments***

The authors wish to thank the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME), the Aquitaine Region and EU-FP7 'European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes' (EUROCHAMP-2) for their financial support.

### ***References***

Atkinson R., Aschmann S.M., Pitts Jr. J.N. Rate constants for the gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with a series of organic compounds at 296 ± 2 K. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 3454-3457.

Atkinson R., Aschmann S.M. Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and NO<sub>3</sub> radical, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1988, 20, 513-539.

Atkinson R., Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.*, 1994, 102, 117-126.

Atkinson R., Arey J. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO<sub>3</sub> radicals. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2007, 27, 15-40.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J., Yarwood G. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. Oxford university press, 2002, pp. 556.

Cappelin L., Karl T., Probst M., Ismailova O., Winkler P.M., Soukoulis C., Aprea E., Märk T.D., Gasperi F., Biasioli F. On quantitative determination of volatile organic compound concentration using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 2283-2290.

Doussin J.-F., Ritz D., Durand-Jolibois R., Monod A., Flaud J.-M. Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry: new developments in the analytical device. *Analysis*, 1997, 25, 236-242.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts Jr J.N. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. *Academic Press Inc.*, 2000, pp. 969.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski R., Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5155-5236.

IUPAC. Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation, Evaluated Kinetic Data, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.

Jaoui M., Kleindienst T.E., Docherty K.S., Lewandowski M., Offenberg J.H. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a series of sesquiterpenes:  $\alpha$ -cedene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\alpha$ -humulene and  $\alpha$ -farnesene with O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub> radicals. *Environ. Chem.*, 2013, 10, 178-193.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 913-934.

Kerdouci J., Picquet-Varrault B., Durand-Jolibois R., Gaimoz C., Doussin J.-F. An experimental study of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with a series of unsaturated aldehydes: trans-2-hexenal, trans-2-heptenal, and trans-2-octenal. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 10135-10142.

Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 21, 1-60.

Lammel G., Klanova J., Ilic P., Kohoutek J., Gasic B., Kovacic I., Skrdlikova L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales - II. Mass size distributions and gas-particle partitioning. *Atmos. Environ.*, 2010, 44, 5022-5027.

Lee J.Y., Lane D.A. Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical. *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 4886-4893.

Ng N.L., Kwan A.J., Surratt J.D., Chan A.W.H., Chhabra P.S., Sorooshian A., Pye H.O.T., Crouse J.D., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO<sub>3</sub>). *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 8, 4117-4140.

Phouongphouang P.T., Arey J. Rate constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the nitrate radical. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 308-313.

Picquet-Varrault B., Orphal J., Doussin J.-F., Carlier P., Flaud J.-M. Laboratory intercomparison of the ozone adsorption coefficients in the mid-infrared (10 microm) and ultraviolet (300 – 350nm) spectral regions. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 1008-1014.

Reisen F., Arey J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 4302-4311.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Composition of gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013a.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *To be submitted to Atmos. Chem. Phys.*, 2013b.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013c.

Riva M., Cirtog M., Berber F., Perraudin E., Picquet-Varrault B., Villenave E. Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 2: SOA formation and mechanistic study. *To be submitted to Environ. Sci. Technol.*, 2013d.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R., Arey J. Products of the gas-phase OH and NO<sub>3</sub> radical-initiated reactions of naphthalene. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 3173-3179.

Scarfogliero M., Picquet-Varrault B., Salce J., Durand-Jolibois R., Doussin J.-F. Kinetic and mechanistic study of the gas-phase reactions of a series of vinyl ethers with the nitrate radical. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 11074-11081.

Wang L., Aschmann S.M., Atkinson R., Arey J. Effect of NO<sub>2</sub> concentration of product yields of the gas-phase NO<sub>3</sub> radical-initiated reaction of ethyl- and dimethyl-naphthalenes. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 2766-2772.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013a, 72, 97-104.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013b, 75, 103-112.

Ziemann P.J., Atkinson R. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chem Soc. Rev.*, 2012, 41, 6582-6605.





## *Article n°6*

*Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and  
acenaphthene initiated by the nitrate radical.  
Part 2: SOA formation and mechanistic study*



### *Résumé de l'article n°6*

Des études récentes ont montré la formation importante d'aérosols organiques secondaires (AOS) suite à l'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et notamment lors de la photooxydation du naphthalène. La réactivité des HAP en phase gazeuse avec le radical nitrate est plus faiblement documentée et est suspectée d'induire la formation d'AOS. L'objectif de ce travail est donc de caractériser la composition chimique de la phase gazeuse lors de la réaction du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène avec le radical nitrate afin de proposer des mécanismes d'oxydation. La formation d'AOS a été suivie afin de déterminer pour la première fois les rendements de formation d'AOS. Les expériences se sont déroulées dans la chambre de simulation atmosphérique du Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques (LISA), dans l'obscurité, à température ambiante et pression atmosphérique. La caractérisation chimique de la phase gazeuse a été réalisée par spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS) et spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR). Les rendements de formation d'AOS calculés pour les différentes expériences effectuées dans cette étude montrent la propension des HAP à former des AOS suite à leur oxydation par le radical nitrate. De plus, s'appuyant sur l'étude cinétique réalisée dans l'article 5 et l'identification des produits dans cet article, les mécanismes d'oxydation ont été proposés. L'oxydation du naphthalène est induite par l'addition du radical nitrate sur une double liaison des noyaux aromatiques. L'adduit ainsi formé réagit majoritairement avec  $\text{NO}_2$ . Cependant, l'identification de nitrate et de peroxy-nitrate mais également du formylcinnamaldéhyde montre que la réaction (adduit +  $\text{O}_2$ ) a également été observée et indique l'existence d'une compétition entre ces deux réactions. Dans le cas de l'oxydation de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène, les radicaux nitrates réagissent respectivement principalement via l'addition sur la double liaison non aromatique et par l'arrachement d'un atome d'hydrogène du cycle à cinq carbones. Cependant, l'identification de la nitroacénaphthylène et de la nitroacénaphthène montre que l'addition du radical nitrate sur les cycles benzéniques est également possible.



# Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical.

## Part 2: SOA formation and mechanistic study

M. Riva<sup>a,b</sup>, M. Cirtog<sup>c</sup>, F. Berber<sup>c</sup>, E. Perraudin<sup>a,b</sup>, B. Picquet-Varrault<sup>c\*</sup>, E. Villenave<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup> Univ. Paris Est Créteil (UPEC) and Univ. Paris Diderot (UPD), LISA, UMR 7583, F-94010 Créteil, France

*To be submitted to Environmental Science & Technology*

### **Abstract**

The study of gas-phase reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene was investigated in order to characterize, for the first time, SOA formation and propose a mechanism for these reactions. Experiments were carried out in atmospheric chamber at room temperature and atmospheric pressure. Gas-phase composition was characterized using proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer (PTR-TOF-MS) and Fourier transform infrared (FTIR). SOA yields determined in this work ranged from 0.18 to 0.28 for naphthalene, 0.23 to 0.56 for acenaphthylene and 0.17 to 0.59 for acenaphthene. Formation of peroxy nitrates and nitrates was observed for the first time. Several oxygenated compounds were also identified in the gas-phase. Based on these observed products, mechanisms for the reaction of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene were proposed. Naphthalene oxidation proceeds by NO<sub>3</sub> addition to the aromatic rings. Then, the formed adduct reacts mainly with NO<sub>2</sub>. (Adduct + O<sub>2</sub>) reaction was also observed during the different experiments and demonstrate the existence of a competitive pathway. In the case of acenaphthylene and acenaphthene oxidations, NO<sub>3</sub> radicals occurred mainly by addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring and H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring respectively. However, NO<sub>3</sub> addition to the aromatic ring was also observed during the oxidation of these two PAHs.

## ***Introduction***

Secondary organic aerosol (SOA) is produced in the atmosphere by the reaction of volatile organic compounds (VOCs) with OH radicals, ozone, NO<sub>3</sub> radicals or Cl atoms. Products formed by the different oxidative processes are less volatile than parent compounds and can subsequently partition into the particulate phase. Globally, a large fraction of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>, aerosol with aerodynamic diameter less than 2.5 μm) is organic (up to 90 % in some areas) and is dominated by SOA (Kroll and Seinfeld, 2008). Organic aerosol plays a key role in air quality and climate change and is associated with damaging effects on human health (Pope and Dockery, 2006; Hallquist et al., 2009). Currently, despite great improvements, mass models predict less SOA mass than typically observed (Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009). A large part of this underestimation is due to the partial consideration or the absence of some SOA precursors. In the models, the anthropogenic contribution in the global SOA formation is estimated to be small, actually around 10% (Kroll and Seinfeld, 2008). However, SOA formation from anthropogenic sources is suggested to be higher than currently modeled (Volkamer et al., 2006; Hallquist et al., 2009). Aromatic compounds represent around 20% of the global anthropogenic emissions (Ziemann and Atkinson, 2012). Different studies have demonstrated the large formation of SOA during the gas-phase oxidation of monoaromatic compounds (Ng et al., 2007; Song et al., 2007) and a few studies have pointed out the importance of the gas-phase reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with OH radicals, ozone and Cl atoms (Chan et al., 2009; Riva et al., 2013a, b, c) in SOA formation. As presented in companion article (Part 1; Riva et al., 2013d), PAHs are emitted into the atmosphere from incomplete combustion and are involved in atmospheric oxidation processes with the different atmospheric oxidants (Calvert et al., 2002; Keyte et al., 2013). Products formed during these processes could be potentially carcinogenic and mutagenic (Atkinson and Arey, 1994). Although gas-phase reactivity of PAHs with OH radicals and ozone was currently well established, reaction with nitrate radicals or Cl atoms is weakly documented.

Nitrate radicals are known to be the main oxidants of VOCs at night time (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Different studies have demonstrated their important reactivity with a large panel of VOCs (Kerdouci et al., 2010; Ziemann and Atkinson, 2012). Indeed, reaction rate constants of species with unsaturated bond such as alkenes are higher with OH and NO<sub>3</sub> radicals than those of O<sub>3</sub>. Moreover, nitrate radicals are much more abundant during the night than OH

radicals during the day ( $[\text{OH}]_{12\text{h}} = 2 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ ,  $[\text{NO}_3] = 5 \times 10^8 \text{ molecule cm}^{-3}$ ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Therefore, atmospheric lifetimes to  $\text{NO}_3$  radicals oxidation are shorter than both OH and  $\text{O}_3$  lifetimes from typical atmospheric concentrations for many VOCs such as acenaphthylene, isoprene or terpenes (Fry et al., 2009; Ziemann and Atkinson, 2012; Riva et al., 2013e). Moreover, large SOA formation has been identified during the oxidation of VOCs initiated by nitrate radicals, such as isoprene or terpenes (Bonn and Moortgat, 2002; Ng et al., 2008; Fry et al., 2009). However, SOA formation from the gas-phase oxidation of VOCs by  $\text{NO}_3$  radicals is far less documented than those with OH radicals or ozone.

In this study, the main objective was to describe the composition of the gas-phase in order to propose mechanisms for the reaction of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  radicals. Gas phase products were tentatively identified using an association of 2 highly complementary online analytical techniques: PTR-TOF-MS and FTIR. SOA formation from these reactions was also investigated in order to shown the potential of these oxidation processes in SOA formation.

### ***Experimental Methods***

Experiments were performed, as described in companion article (Part 1; Riva et al., 2013d), in 977 L Pyrex cylinder atmospheric simulation chamber. In situ gas-phase measurements were carried out by Fourier transform infrared (FTIR). In addition to this spectroscopy device, a proton mass transfer-time of-flight-mass spectrometer (PTR-TOF-MS, KORE) was connected to the chamber to obtain also the chemical characterization of the gas-phase from mass spectrometry. Details of different instruments and chamber were presented in companion article (Part 1; Riva et al., 2013d). Moreover, in order to identify SOA formation, a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3936) was used to determine the aerosol size distribution, number and mass concentrations during the different experiments. The aerosol mass was calculated using volume concentrations measured by SMPS and assuming a particle density of  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$ . This value was used in the previous studies reporting SOA formation from PAH oxidation (Chan et al., 2009; Kautzman et al., 2010; Shakya and Griffin, 2010; Riva et al., 2013a, b, c). Quantification of identified components was not possible due to the difficulty to obtain accurate concentrations of the different products in the gas phase for PTR-TOF-MS and FTIR calibrations.



All experiments were performed in the dark at room temperature ( $296 \pm 3$  K) and atmospheric pressure in synthetic air (80% N<sub>2</sub> and 20% O<sub>2</sub>). Before each experiment, the chamber was cleaned by pumping down to  $10^{-2}$  torr using primary and turbomolecular pumps. Moreover, during the cleaning time, the lights of the chamber irradiation system were turned on to improve the cleaning. After filling with synthetic air, FTIR, PTR-TOF-MS and SMPS analyses were performed in order to check the presence of residual organic species or particles. Typical mass particle background into the chamber was  $10^{-1}$   $\mu\text{g m}^{-3}$ , using PTR-TOF-MS the background signals were negligible compared to the signals detected when reactions start.

The studied aromatic precursors, their providers and purities are as follow: naphthalene (Sigma-Aldrich, 99%), acenaphthylene (Sigma-Aldrich, 99%) and acenaphthene (Sigma-Aldrich, 99%). SOA precursors were introduced into the chamber by passing recycled chamber air over a heated Pyrex glass bulb containing a known amount of the solid compound. Initial concentrations of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene were as follow (molecule  $\text{cm}^{-3}$ ): [Naphthalene] =  $(2.5 - 2.7) \times 10^{13}$ ; [Acenaphthylene] =  $(0.7 - 1.2) \times 10^{13}$ ; [Acenaphthene] =  $(0.1 - 3) \times 10^{13}$ . NO<sub>3</sub> radicals were generated by thermal decomposition of dinitrogen pentoxide ( $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ ), which was previously synthesized by the reaction of nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) in the presence of an excess of ozone (O<sub>3</sub>). This technique was described in detail elsewhere (Scarfogliero et al., 2006; Kerdouci et al., 2012). The homogeneous introduction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the chamber was ensured by a mixing pipe (a Pyrex line equipped with many small radial holes which is installed all across the simulation chamber). These experimental conditions are based on relatively high concentration of reactants in order to get access to a detail description of the gas-phase chemical composition and to determine the NO<sub>3</sub>-initiated oxidation mechanisms. Due to these experimental conditions the SOA formation yields were given for informative on the SOA formation potential for PAH oxidation by NO<sub>3</sub> radicals.

## Results and Discussion

### Aerosol formation and yields

Considering semi-empirical models for SOA formation based on the gas-particle partitioning equilibrium of semi volatile products (Odum et al., 1996 and 1997), it can be deduced that the concentration of formed SOA is dependent of the consumption of the parent hydrocarbons according to equation (1):

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC} \quad (1)$$

where  $\Delta M_0$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) is the SOA mass concentration formed after the consumption of precursors,  $\Delta HC$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ) that of the given parent and  $Y$  is the aerosol yield. Table 1 reports the yields and conditions used in the different experiments. Various PAHs and thus  $\text{N}_2\text{O}_5$  concentrations were tested in order to study the SOA formation.

**Table 1:** Experimental conditions and yields determined during the reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with nitrate radicals.

Compound	[PAH] <sup>a</sup>	$\Delta HC$ <sup>a,b</sup>	$\Delta M_0$ <sup>c</sup>	Yield (Y) <sup>d</sup>
Naphthalene	6.14	$2.06 \pm 0.08$	0.36	0.18
Naphthalene	6.35	$2.00 \pm 0.03$	0.56	0.28
Acenaphthylene	1.94	$1.81 \pm 0.01$	0.81	0.45
Acenaphthylene	1.94	$1.73 \pm 0.01$	0.62	0.36
Acenaphthylene	3.38	$2.72 \pm 0.01$	0.65	0.23
Acenaphthylene	3.17	$2.84 \pm 0.01$	0.80	0.28
Acenaphthene	0.92	$0.46 \pm 0.01$	0.26	0.56
Acenaphthene	2.87	$2.43 \pm 0.02$	1.46	0.59
Acenaphthene	0.26	$0.10 \pm 0.01$	0.030	0.32
Acenaphthene	7.98	$4.11 \pm 0.06$	0.68	0.17

<sup>a</sup> Unit :  $\text{mg m}^{-3}$

<sup>b</sup> Stated uncertainties ( $2\sigma$ ) are from scatter in particle volume measurements.

<sup>c</sup> Assuming an SOA density of  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$ .

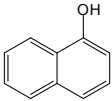
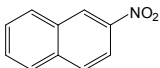
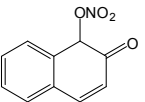
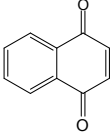
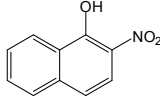
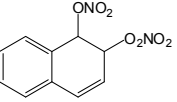
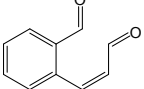
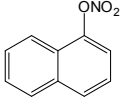
<sup>d</sup> SOA yields from maximum growth only.

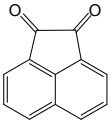
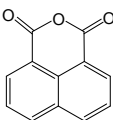
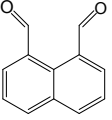
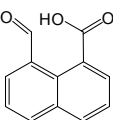
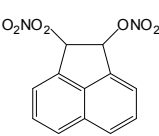
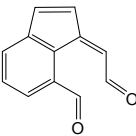
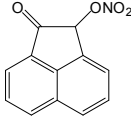
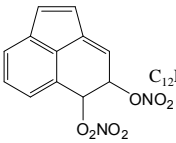
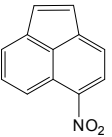
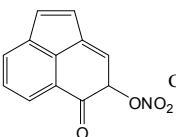
To the best of the authors' knowledge, it is the first report of SOA yields after the gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene by  $\text{NO}_3$  radicals. Despite important wall losses especially for naphthalene and acenaphthylene experiments SOA yields were determined in all cases. These values should be considered as first estimation SOA yields from  $\text{NO}_3$  initiated PAH oxidation and should be taken with caution. Nevertheless, they demonstrate the potential for these reactions to be involved in SOA formation. Moreover, gas-phase reactions of these three PAHs with  $\text{NO}_3$  radicals are of the same order as the other oxidations performed in the presence of ozone or OH radicals (Chan et al., 2009; Riva et al., 2013a, b) and confirm the high potential of gaseous PAHs to be involved in SOA formation especially in urban areas.

### Identified products

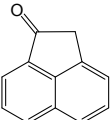
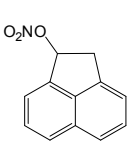
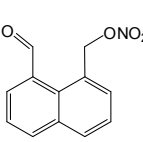
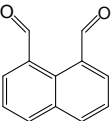
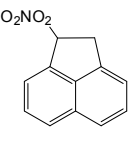
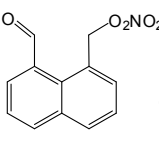
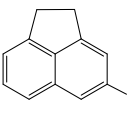
Gas-phase composition was characterized using simultaneous and complementary analytical techniques (PTR-TOF-MS and FTIR). 7, 11 and 7 products were identified during the reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  radicals and are proposed in Table 2. Main products in the gas phase for the different experiments appeared to be oxygenated and have been identified by PTR-TOF-MS. Thus, accurate molecular mass have been determined and proposed structure are reported in Table 2. It should be pointed out that possible isomers could exist and it was not possible to discriminate them (e.g. *Products 2b\_1* vs *2b\_2*).

**Table 2:** Proposed structures of identified products in gas phase using PTR-TOF-MS and FTIR during the reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with  $\text{NO}_3$  radicals.

Naphthalene + $\text{NO}_3$					
	<b>Product 1a</b> Naphthol $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ ( $m = 144 \text{ g mol}^{-1}$ )		<b>Product 4a</b> Nitronaphthalene $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ ( $m = 173 \text{ g mol}^{-1}$ )		<b>Product 7a</b> Oxygenated nitrate
	<b>Product 2a</b> Naphthoquinone $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$ ( $m = 158 \text{ g mol}^{-1}$ )		<b>Product 5a</b> Hydroxyl-nitronaphthalene $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ ( $m = 189 \text{ g mol}^{-1}$ )		<b>Product 8a</b> Peroxynitrate
	<b>Product 3a</b> Formylcinnamaldehyde $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ ( $m = 160 \text{ g mol}^{-1}$ )		<b>Product 6a</b> Nitrate $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ ( $m = 189 \text{ g mol}^{-1}$ )		

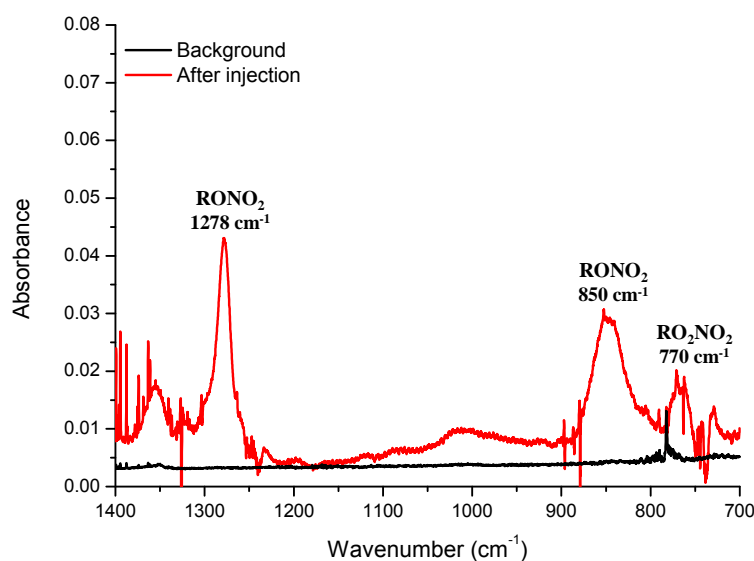
<b>Acenaphthylene + NO<sub>3</sub></b>					
	<b>Product 1b</b> Acenaphthenequinone C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (m = 182 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 4b</b> 1,8-Naphthalic anhydride C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (m = 198 g mol <sup>-1</sup> )	<i>No structure</i>	<b>Product 7b</b> (m = 246 g mol <sup>-1</sup> )
	<b>Product 2b_1</b> Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 184 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 5b</b> 1,8-Naphthalaldehydic acid C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (m = 200 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 8b_1</b> Peroxynitrate C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (m = 292 g mol <sup>-1</sup> )
	<b>Product 2b_2</b> Dialdehyde C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 184 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 6b_1</b> Oxygenated nitrate C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> (m = 229 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 8b_2</b> Peroxynitrate C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (m = 292 g mol <sup>-1</sup> )
	<b>Product 3b</b> Nitroacenaphthylene C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (m = 197 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 6b_2</b> Oxygenated nitrate C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> (m = 229 g mol <sup>-1</sup> )		

<b>Acenaphthene + NO<sub>3</sub></b>					
	<b>Product 1c</b> Acenaphthenone C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O (m = 168 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 4c</b> Nitrate		<b>Product 6c</b> Oxygenated nitrate
	<b>Product 2c</b> Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (m = 184 g mol <sup>-1</sup> )		<b>Product 5c</b> Peroxynitrate		<b>Product 7c</b> Oxygenated peroxynitrate
	<b>Product 3c</b> Nitroacenaphthene C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> (m = 199 g mol <sup>-1</sup> )				

Proposed structures for the nitrates and/or peroxynitrates observed during the (naphthalene + NO<sub>3</sub>) and (acenaphthylene + NO<sub>3</sub>) reactions have been determined from the possible reactions of peroxy and alkoxy radicals with NO<sub>2</sub> in global mechanisms. Based on previous works on the reactions of VOCs with nitrate radicals (Scarfogliero et al., 2006), specific bands of nitrate (RONO<sub>2</sub>) and peroxynitrate (RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) products have been used to prove the formation of these compounds during the reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with NO<sub>3</sub> radicals: 770 - 790 cm<sup>-1</sup> (RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), 820 - 850 cm<sup>-1</sup> and 1280 cm<sup>-1</sup> (RONO<sub>2</sub>). It should be noted that organic nitrates and peroxynitrates were not identified by PTR-TOF-MS but only by FTIR during the oxidations of naphthalene and acenaphthene. For example, Figure 1 presents two IR spectra from 500 to 1400 cm<sup>-1</sup> obtained during the oxidation of naphthalene. To the best authors' knowledge, nitrate and peroxynitrate formation is reported for the first time during the reactions of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene with NO<sub>3</sub>. No

standard spectrum is available for these compounds and thus, it was not possible to propose exact chemical structure or quantification.



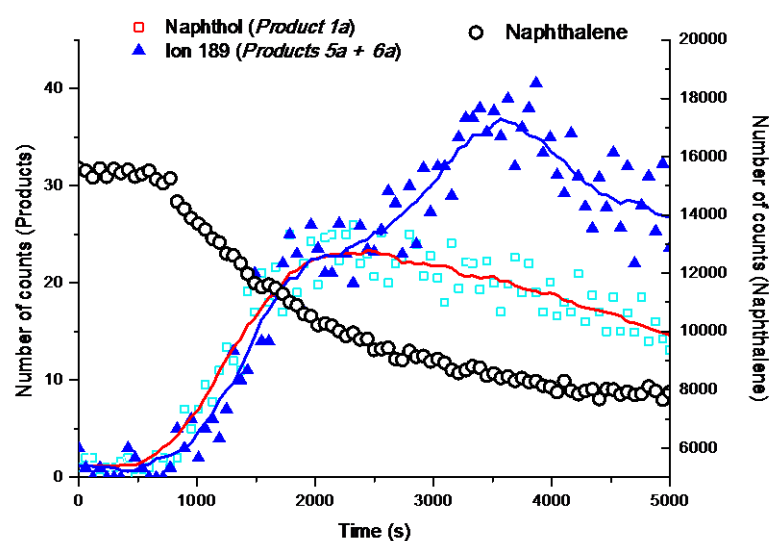
**Figure 1:** IR spectra from 700 to 1400  $\text{cm}^{-1}$  obtained during the reaction of naphthalene with  $\text{NO}_3$  radicals. In black, background spectrum after subtraction of naphthalene and in red, spectrum measured after  $\text{NO}_3$  injection ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  and naphthalene spectra have been subtracted).

### Mechanistic study

#### Naphthalene

As stipulated in companion article (Part 1; Riva et al., 2013d) and in previous works (Sasaki et al., 1997; Atkinson and Arey, 2007), the main pathway during the reaction of naphthalene with nitrate radicals occurred by  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings following by addition of  $\text{NO}_2$  on  $\text{NO}_3$ -adduct. Then, the formation of nitronaphthalene (*product 4a*) is favored and this compound has already been identified as main product (Sasaki et al., 1997). In this study, nitronaphthalene has been also identified as the major compound during the (naphthalene +  $\text{NO}_3$ ) reaction. Moreover, formations of naphthol (*product 1a*) and ion 189 identified as the hydroxyl-nitronaphthalene (*product 5a*) by Sasaki et al. (1997) have been monitored in the gaseous phase during the oxidation of naphthalene (Figure 2). Although the formation of naphthol (*product 1*), is already proposed in previous work (Sasaki et al., 1997), the formation of hydroxyl-nitronaphthalene (*product 5a*) appears here more discussed. Indeed, Sasaki et al. (1997) identified ion 189 as hydroxyl-nitronaphthalene (*product 5a*) in both gas and particulate phases. However, as presented in Figure 2, ion 189 appeared to be produced by primary pathway at the same time as naphthol (*product 1a*). Sasaki et al. (1997) proposed the

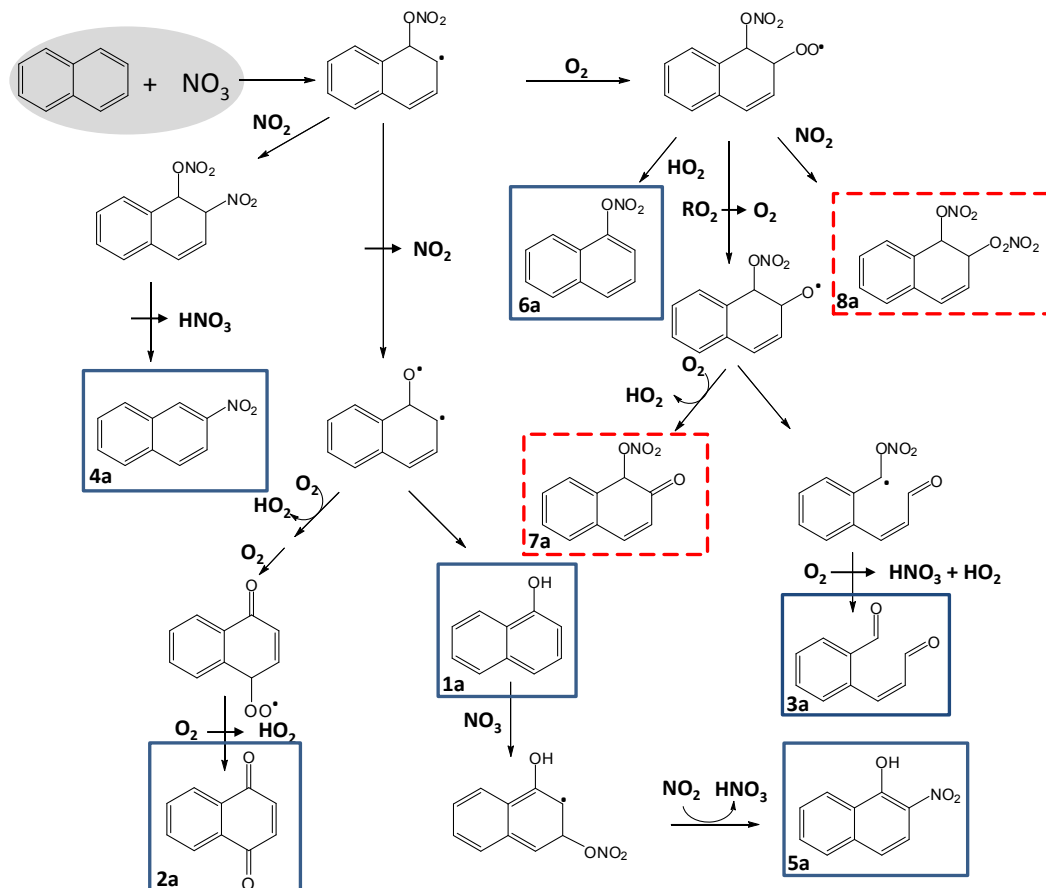
formation of ion 189 (*product 5a*) by the oxidation of naphthol (*product 1a*). Our observations were not consistent in a first approach with their study. Nevertheless, by looking in more detail the evolution of ion 189, two steps can be distinguished. When the naphthol formation was done, a slight decrease of naphthol signal is observed and demonstrates its reaction with  $\text{NO}_3$  radicals (Figure 2). In the same time, the curve of ion 189 after a short step, increases again showing the possible contribution of a secondary product with  $m/z$  189, assuming to come from the oxidation of naphthol. Consequently, two species are expected to participate to the signal of ion 189: one primary product (*product 6a*) and one secondary product identified as hydroxyl-nitronaphthalene (*product 5a*).



**Figure 2:** Time resolved naphthol and ion  $m/z$  189 signal monitored in the gas phase during the reaction of naphthalene with  $\text{NO}_3$  radicals using a PTR-TOF-MS.

As proposed in a global mechanism (Figure 3), the primary product with  $m/z$  189 (*product 6a*), can be attributed to a nitrate identified using FTIR. Indeed, *product 6a* (Table 2) has the same molecular weight as hydroxyl-nitronaphthalene (*product 5a*) and is proposed as primary product (Figure 3). This pathway results from the  $\text{O}_2$  addition to the  $\text{NO}_3$ -naphthalene adduct leading to the formation of peroxy radicals ( $\text{RO}_2$ ) which then may undergo an H-atom abstraction and lead to nitrate formation (*product 6a*).  $\text{RO}_2$  radicals can also react with  $\text{NO}_2$  to produce peroxyxynitrate observed in FTIR spectra and was attributed to *product 8a*. Alkoxy radicals ( $\text{RO}$ ) can finally be formed by self- and cross-reactions of  $\text{RO}_2$  radicals. Then,  $\text{RO}$  radicals can also react with  $\text{O}_2$  yielding to the formation of formylcinnamaldehyde (*product 3a*) and an oxygenated nitrate (*product 7a*). It is the first observation of products from the addition of  $\text{O}_2$  to  $\text{NO}_3$ -naphthalene adduct, nevertheless this pathway appeared to be minor.

Indeed, the kinetic study (Part 1; Riva et al., 2013d) and the identification of nitronaphthalene, as main product of the gas-phase, gave evidence that the oxidation of naphthalene by  $\text{NO}_3$  radicals is mainly governed by the addition of  $\text{NO}_2$  to the  $\text{NO}_3$ -naphthalene adduct.



**Figure 3:** Proposed mechanism for the reaction of naphthalene with  $\text{NO}_3$  radicals. Blue boxes correspond to compounds identified using both analytical techniques and red boxes (dotted line) to proposed structure for nitrate and peroxy nitrate identified in FTIR spectra.

### Acenaphthylene

The main gaseous products detected in the present study were different from those identified in the previous work on the oxidation of acenaphthylene by  $\text{NO}_3$  radicals (Zhou and Wenger, 2013b). Acenaphthenone, acenaphthenequinone (*product 1b*) and 1,8-naphthalic anhydride (*product 4b*) were the most prominent compounds in the work of Zhou and Wenger (2013b) while naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (*product 2b\_1*) was the main product in this work. Acenaphthenequinone (*product 1b*) and 1,8-naphthalic anhydride (*product 4b*) were also identified in this study, nevertheless, with a signal of lesser intensity. Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (*product 2b*) was formed directly after  $\text{N}_2\text{O}_5$  injection and reacted in a second time with  $\text{NO}_3$  radicals by H-atom abstraction from the aldehydic function. As proposed in the

study of Zhou and Wenger (2013b), 1,8-naphthalic anhydride (*product 4b*) is the main product of this reaction. Formations of nitrates and peroxy nitrates have been identified in gas-phase using PTR-TOF-MS and FTIR. Although they were expected in previous work (Zhou and Wenger, 2013b), their formation had not been demonstrated at that time. Ions with high molecular mass have also been monitored during the oxidation of acenaphthylene and thus, chemical structures of one nitrate (ions  $m/z$  230, *product 6b\_1*, *6b\_2*) and one peroxy nitrate (ions  $m/z$  293, *product 8b\_1*, *8b\_2*) have been proposed (Table 2). It should be noted that one ion with  $m/z$  247 has been also identified but no structure could be proposed. Nevertheless, due to its high molecular mass and its evolution (similar to those of other  $\text{RONO}_2$  and  $\text{RO}_2\text{NO}_2$ ), it is assumed that the molecular structure could be an organic nitrate or peroxy nitrate product. Figure 4 presents the global mechanism of the (acenaphthylene +  $\text{NO}_3$ ) reaction.

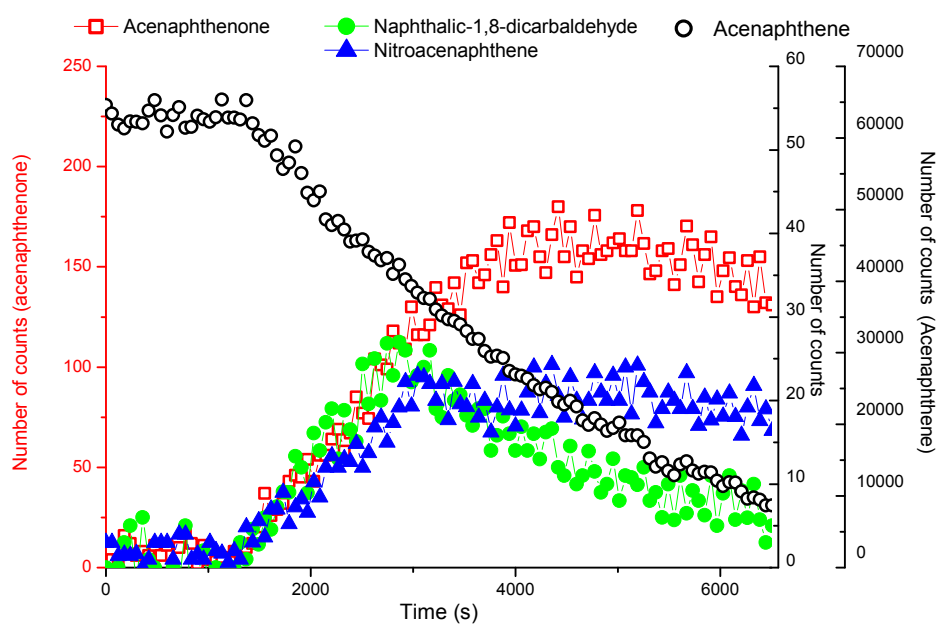
Based on the kinetic study detailed in companion article (Part 1; Riva et al., 2013d) and previous works (Arey et al., 1989; Zhou and Wenger, 2013b), the addition of nitrate radicals to the aromatic rings is negligible and the principal pathway occurs by  $\text{NO}_3$  addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring. However, the identification of nitroacenaphthylene (*product 3b*) indicates that  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings is also possible. Moreover, in their recent paper Zhou and Wenger (2013b) identified dialdehyde compound (*product 2b\_2*) in both gas and particulate phases. Formation of these products is associated with  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings and formation of  $\text{NO}_3$ -acenaphthylene adduct. This latter can react with  $\text{NO}_2$  to form nitronaphthalene (*product 3b*) or with  $\text{O}_2$  to produce peroxy radicals as presented in Figure 4.  $\text{RO}_2$  radicals can then react with  $\text{NO}_2$  to form a peroxy nitrate (*product 8b\_2*) or can be involved in  $\text{RO}_2$  self- and cross-reaction of peroxy radicals to produce alkoxy radicals. The formation of dialdehyde (*product 2b\_2*) and nitrate (*product 6b\_2*) was explained by the production of alkoxy radical reaction as presented in Figure 4. Products from  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings, except for nitroacenaphthylene (*product 3b*), are isomers of products formed by  $\text{NO}_3$  addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring. Therefore, due to the analytical techniques used in this work, it was not possible to determine the importance of the  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic ring pathway. However, based on the (naphthalene +  $\text{NO}_3$ ) reaction, the reactivity of  $\text{NO}_3$ -PAH adduct is dominated by the addition of  $\text{NO}_2$  at nitrogen dioxide concentration greater than 80 ppb (Sasaki et al., 1997; Phouongphouang and Arey, 2003). However, directly after  $\text{N}_2\text{O}_5$  injection,  $\text{NO}_2$  concentration was greater than around 100 ppb. Thus,  $\text{NO}_3$ -acenaphthylene adduct should





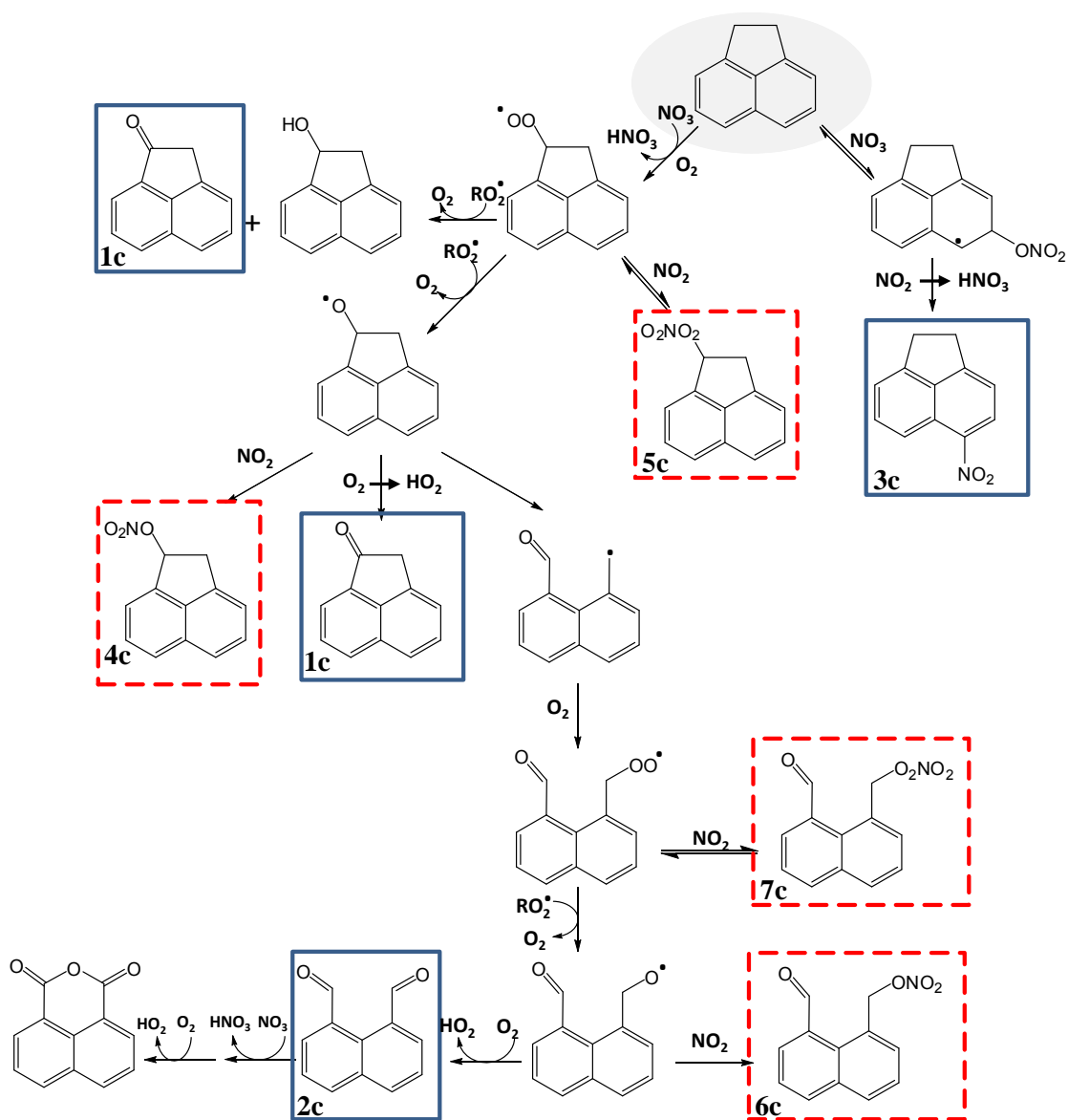
Zhou and Wenger, 2013a). For example,  $\text{NO}_2$  concentration during the experiment performed by Zhou and Wenger (2013a) was ranging from 100 ppb to 1 ppm. Therefore, large presence of nitroacenaphthene is consistent with kinetic study where the  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic ring could be more important in a large presence of  $\text{NO}_2$ . Results obtained from kinetic study (companion article part 1; Riva et al., 2013d) showed that  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic rings was significantly slower than H-atom abstraction from cyclopenta-fused ring and the latter reaction was expected to dominate under most of atmospheric conditions. However, under high  $\text{NO}_2$  level conditions,  $\text{NO}_3$  addition to the aromatic ring can occur (Zhou and Wenger, 2013a; Riva et al., 2013d). Nevertheless, under conditions employed in this study, where  $\text{NO}_2$  concentration was less than 500 ppb, the addition pathway is expected to contribute for approximately 10% and explains the low signal of nitroacenaphthene (*product 3c*) measured in gas-phase (Figure 5).

Zhou and Wenger (2013a) have also identified in the gas-phase three different oxygenated products with a medium intensity signals (acenaphthenone, *product 1c*; acenaphthenol and oxaacenaphthylene-2-one) and another last compound (naphthalene-1,8-dicarbaldehyde, *product 2c*) was observed in trace amounts. In this work, only acenaphthenone (*product 1c*) and naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (*product 2c*) were identified (Figure 5).



**Figure 5:** Gaseous compounds identified during the reaction of acenaphthene with  $\text{NO}_3$  radicals by PTR-TOF-MS.

Formation of acenaphthenone (*product 1c*) and naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (*product 2c*) was induced by H-atom abstraction from cyclopenta-fused ring following by the formation of peroxy radical. This latter can react by (RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>) reaction or with NO<sub>2</sub> to form a peroxy nitrate (*product 5c*) as presented in Figure 6. (RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>) reaction can form alkoxy radicals or acenaphthenone (*product 1c*) and acenaphthenol. Although this latter product has been identified by Zhou and Wenger (2013a), acenaphthenol was not measured during the different experiments performed in this work. Thus, alkoxy radical formation is expected to be the main pathway during the (RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>) reaction. RO radical can react with NO<sub>2</sub> to form a nitrate (*product 4c*) as proposed previously in the case of acenaphthylene or can be involved in (RO + O<sub>2</sub>) reaction. Acenaphthenone (*product 1c*) appeared as the main product of this reaction as presented in Figure 5. Indeed, signal corresponding to naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (*product 2c*) was small in the different experiments and was observed in trace amounts in the study of Zhou and Wenger (2013a). However, as proposed during the acenaphthylene oxidation by NO<sub>3</sub> radicals, naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (*product 2c*) can react with NO<sub>3</sub>. This latter reaction can be observed in Figure 5. Fast consumption of this product was identified during the different experiments and the expected product of this reaction is 1,8-naphthalic anhydride as proposed by Zhou and Wenger (2013a). However, contrary to (acenaphthylene + NO<sub>3</sub>) reaction, it was not observed during the oxidation of acenaphthene by nitrate radicals.



**Figure 6:** Proposed mechanism for (acenaphthene +  $\text{NO}_3$ ) reaction. Blue boxed correspond to compounds identified using both analytical techniques and red boxed (dotted line) compounds are proposed structure for nitrate and peroxyxynitrate identified in FTIR spectra.

Although identified products of the (acenaphthene +  $\text{NO}_3$ ) and (acenaphthylene +  $\text{NO}_3$ ) reactions bear similar functional groups, their concentrations in the gas-phase were highly different in the two sets of experiments. Generally, the abundances of products from the reaction of acenaphthene with  $\text{NO}_3$  were about 10 times lower than those of naphthalene and acenaphthylene oxidation, despite the same quantities of PAHs reacted in the different experiments (Table 1). For example, the concentration of naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (product 2c) was very low and 1,8-naphthalic anhydride was not observed during the oxidation of acenaphthene while these two products were monitored during the reaction of

acenaphthylene with  $\text{NO}_3$  radicals. Acenaphthenone and naphthalene-1,8-dicarbaldehyde were the main products of the reactions of (acenaphthene +  $\text{NO}_3$ ) and (acenaphthylene +  $\text{NO}_3$ ) respectively. Due to its single carbonyl functional group, acenaphthenone should have higher vapor pressure than naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (for acenaphthylene). However, the concentration of acenaphthenone in the gas-phase appears much weaker during the oxidation of acenaphthene than this of naphthalene-1,8-dicarbaldehyde and this cannot reasonably be explained by the experimental conditions ( $\text{N}_2\text{O}_5$  and PAHs concentrations) between both set of reactions. One possible explanation for the differences could be due to the physical properties of the particle and especially its viscosity, i.e. SOA formed from acenaphthene is assumed to be more viscous than the 2 other SOA, and trap more efficiently gaseous oxidized species (Saleh et al., 2013). This particular behavior might be induced to a larger and earlier formation of  $\text{HNO}_3$  during the oxidation of acenaphthene by  $\text{NO}_3$  radicals.

## ***Conclusion***

In this work we report a series of smog chamber experiments investigating the detailed mechanism of PAHs oxidation initiated by  $\text{NO}_3$  radicals. Indeed, previous works using off-line techniques proposed solely partial mechanisms. Chemical composition of the gas-phase was described using two on-line techniques (PTR-TOF-MS and FTIR). In addition to several oxygenated products, organic nitrates and peroxy nitrates were observed for the first time. Their proposed structures were determined by possible reaction of peroxy and alkoxy radicals during the naphthalene and acenaphthene oxidation. Moreover, in the case of acenaphthylene, nitrates and peroxy nitrates have been identified using both analytical techniques. This study provides significant information on the chemical mechanisms and also evaluated the large potential to SOA formation from these reactions. Moreover, this work coupled with kinetic study in companion article (Part 1; Riva et al., 2013d) allowed to determine the main pathways involved during the oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene in the presence of nitrate radicals. Identification of nitrate, peroxy nitrate and formylcinnamaldehyde during the reaction of naphthalene with  $\text{NO}_3$  illustrate that  $\text{NO}_3$ -naphthalene adduct could react with  $\text{O}_2$  even if  $\text{NO}_2$  concentration is greater than several hundred of ppb. Although this latter pathway remains minor, it does participate to the global mechanism and hence possibly to SOA formation. Oxidation of acenaphthylene and acenaphthene was mainly governed by  $\text{NO}_3$  addition to the unsaturated cyclopenta-fused ring and H-atom abstraction from the cyclopenta-fused ring respectively. However,  $\text{NO}_3$  addition

to the aromatic rings was also shown to be a minor pathway, nevertheless it appears to be involved in the oxidation mechanism yielding to SOA formation. Indeed, the identification of nitroacenaphthylene and nitroacenaphthene in the gas-phase highlights the existence of these pathways which remain minor as demonstrated during the kinetic study.

In this work no information was obtained for the chemical composition of the particulate phase. For example, previous study on the oxidation of isoprene by  $\text{NO}_3$  radicals calculated a large yield of nitrate (up to 80 %) and demonstrated that  $\text{NO}_3$  addition to the unsaturated bond is favoured (Kwan et al., 2012). Thus, further experimental works on the chemical composition and evolution of SOA formed from the oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene should be highly interesting and complementary to this study. Off-line analysis should also help to validate molecular structures of the different products, especially for isomers and peroxy nitrates or organic nitrates identified by FTIR. Thus, the quantification of products in both gas and particulate phases could also help to propose branching ratio for the different pathways presented in this work.

### ***Acknowledgments***

The authors wish to thank the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME), the Aquitaine Region and EU-FP7 'European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes' (EUROCHAMP-2) for their financial support.

### ***References***

- Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Aschmann S.M. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and  $\text{N}_2\text{O}_5$ . *Int. J. Chem. Kinet.*, 1989, 21, 775-799.
- Atkinson R., Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Persp.*, 1994, 102 (suppl. 4), 117-126.
- Atkinson R., Arey J. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and  $\text{NO}_3$  radicals. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 2007, 27, 15-40.

Bonn B., Moortgat G.K. New particle formation during  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene oxidation by  $O_3$ , OH and  $NO_3$ , and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 2002, 2, 183-196.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J., Yarwood G. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. Oxford university press, 2002, pp. 556.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crouse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 3049-3060.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts Jr J.N. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. *Academic Press Inc.*, 2000, pp. 969.

Fry J.L., Kiendler-Scharr A., Rollins A.W., Wooldridge P.J., Brown S.S., Fuchs H., Dube W., Mensah A., dal Maso M., Tillmann R., Dorn H.-P., Brauers T., Cohen R.C. Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from  $NO_3$  oxidation of  $\beta$ -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 1431-1449.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski R., Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5155-5236.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 913-934.

Kerdouci J., Picquet-Varrault B., Doussin J.-F. Prediction of rate constants for gas-phase reactions of nitrate radical with organic compounds: a new structure-activity relationship. *Chem. Phys. Chem.*, 2010, 11, 3909-3920.

Kerdouci J., Picquet-Varrault B., Durand-Jolibois R., Gaimoz C., Doussin J.-F. An experimental study of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with a series of unsaturated aldehydes: trans-2-hexenal, trans-2-heptenal, and trans-2-octenal. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 10135-10142.

Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 21, 1-60.

Kroll J.H., Seinfeld J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 3593-3624.

Kwan A.J., Chan A.W.H., Kjaergaard H.G., Seinfeld J.H., Wennberg P.O. Peroxy radical chemistry and OH radical production during the NO<sub>3</sub>-initiated oxidation of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12, 7499-7515.

Ng N.L., Kroll J.H., Chan A.W.H., Chhabra P.S., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 3909-3922.

Ng N.L., Kwan A.J., Surratt J.D., Chan A.W.H., Chhabra P.S., Sorooshian A., Pye H.O.T., Crouse J.D., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO<sub>3</sub>). *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 8, 4117-4140.

Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C., Seinfeld J. H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 2580-2585.

Odum J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R. J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 1997, 276, 96-99.

Phouongphouang P.T., Arey J. Rate constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the nitrate radical. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 308-313.

Pope III C.A., Dockery D.W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2006, 56, 709-742.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Composition of gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013a.



Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013b.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *To be submitted to Atmos. Chem. Phys.*, 2013c.

Riva M., Cirtog M., Berber F., Perraudin E., Picquet-Varrault B., Villenave E. Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 1: Kinetic study. *To be submitted to Environ. Sci. Technol.*, 2013d.

Riva M., Healy R., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J., Villenave E. Kinetics of gas phase reactions of chlorine atoms with three PAHs: naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene. *To be submitted to J. Phys. Chem. A*, 2013e.

Saleh R., Donahue N.M., Robinson A.L. Time scales for gas-particle partitioning equilibration of secondary organic aerosol formed from alpha-pinene ozonolysis. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 5588-5594.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R., Arey J. Products of the gas-phase OH and NO<sub>3</sub> radical-initiated reactions of naphthalene. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 3173-3179.

Scarfogliero M., Picquet-Varrault B., Salce J., Durand-Jolibois R., Doussin J.-F. Kinetic and mechanistic study of the gas-phase reactions of a series of vinyl ethers with the nitrate radical. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 11074-11081.

Shakya K.M., Griffin R.J. Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 8134-8139.

Song C., Na K., Warren B., Malloy Q., Cocker III D.R. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of p- and o-xylene. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 7403-7408.

Volkamer R., Jimenez J.L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Salcedo D., Molina L.T., Worsnop D.R., Molina M.J. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys. Res. Lett.*, 2006, 33, L17811.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013a, 72, 97-104.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013b, 75, 103-112.

Ziemann P.J., Atkinson R. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chem Soc. Rev.*, 2012, 41, 6582-6605.



## *Article n°7*

*Photochemical aging of secondary organic aerosols  
generated from the photooxidation of polycyclic aromatic  
hydrocarbons in the gas-phase*



## Résumé de l'article n°7

L'évolution de l'aérosol organique, et en particulier la formation de l'aérosol organique oxygéné (OOA), est maintenant principalement attribuée aux processus de vieillissement de l'aérosol organique secondaire (AOS). Bien que les principaux processus oxydatifs expliquant les concentrations importantes d'OOA dans l'atmosphère aient été identifiés, certains processus chimiques apparaissent encore aujourd'hui non documentés. Dans ce travail, le vieillissement lié aux processus photochimiques a été étudié en chambre de simulation atmosphérique sur des aérosols issus de l'oxydation en phase gazeuse du naphthalène et de l'acénaphthylène. Les AOS ont été formés suite à l'oxydation du naphthalène initiée par le radical hydroxyle et au cours de l'ozonolyse de l'acénaphthylène. La composition chimique de la phase particulaire a pu être déterminée au cours des différents processus oxydatifs en utilisant un spectromètre de masse à aérosol à haute résolution (HR-AMS). L'étude du diagramme de van Krevelen, en utilisant les rapports O/C et H/C, ainsi que les rapports massiques des ions  $m/z$  43 et  $m/z$  44 ( $f_{43}$  et  $f_{44}$ ) obtenus à l'aide de l'HR-AMS, ont permis de décrire l'évolution de la composition chimique au cours des processus de vieillissement. De par la structure particulière des HAP ou de leurs produits d'oxydation, une spéciation chimique a pu être effectuée au sein de la phase particulaire. 21 et 8 produits de réaction ont été identifiés lors de la formation d'AOS initiée par l'oxydation respective du naphthalène et de l'acénaphthylène. L'évolution de ces produits a été suivie au cours de différents processus oxydatifs. L'impact de la photolyse et de la présence de radicaux hydroxyles a notamment été étudié. Les résultats démontrent l'importance des propriétés de la phase condensée de l'aérosol. Du fait de la forte viscosité de l'aérosol formé, l'oxydation de la phase particulaire au cours du vieillissement est fortement limitée. Dans le cas de l'oxydation de l'acénaphthylène, des réactions de fonctionnalisation de la phase particulaire sont favorisées en présence de lumière et de radicaux hydroxyles. Bien que les différentes conditions expérimentales soient extrêmes (avec de fortes concentrations en oxydants), l'aérosol formé dans la chambre de simulation apparaît moins oxydé que l'OOA mesuré in situ dans l'atmosphère.



## Photochemical aging of secondary organic aerosols generated from the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the gas-phase

M. Riva<sup>a,b</sup>, E.S. Robinson<sup>c</sup>, E. Perraudin<sup>a,b</sup>, N.M. Donahue<sup>c\*</sup>, E. Villenave<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup> CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup> Center for Atmospheric Particles Studies, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA

*To be submitted to Atmospheric Chemistry and Physics*

### **Abstract**

Evolution of organic aerosol and particularly the formation of oxygenated organic aerosol (OOA) are assigned to aging processes of secondary organic aerosol. Although they have been proposed to explain the high concentration of oxygenated compounds in the aerosol, the chemical processes involved remain unclear. In this study, photochemical aging of SOA produced by the gas-phase oxidation of naphthalene and acenaphthylene, initiated by hydroxyl radicals and ozone has been investigated respectively. The global composition of SOA was monitored using high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-AMS). A van Krevelen diagram was proposed using O/C and H/C ratios obtained by HR-AMS to describe the evolution of organic products on SOA. The determination of  $f_{44}$  and  $f_{43}$  (mass fractions of the signal of organics recorded at  $m/z$  44 and  $m/z$  43 normalized by the total fraction of organics) was proposed using triangle plots. Due to the specific structure of PAHs and of their oxidation products, most of them were identified: twenty-one in the case of naphthalene oxidation initiated by OH radicals and nine compounds for the acenaphthylene ozonolysis. SOA aging was performed using different conditions: UV photolysis, OH radicals in the presence of light or under darkness conditions. In the case of naphthalene, the results showed the formation of glassy aerosols in all studied conditions. Therefore, due to the high viscosity of the aerosol, the reactivity observed with the different oxidants was limited. However, the organic composition of the particulate phase appears to be rich in carboxylic acids. For the acenaphthylene, functionalization reactions dominated during the aging processes and were initiated by the cumulative effect of light and OH radicals. Although high



concentration of oxidants were used, SOA formed in smog chamber was less oxidized than ambient OOA.

### ***Introduction***

Atmospheric fine particulate matter (PM) plays a key role in air quality and climate change, and is associated with damaging effects on human health (Pope and Dockery, 2006; Hallquist et al., 2009). The organic mass fraction has been recognized as the major component of PM. Indeed, up to 90% of the mass come from organic compounds. In urban areas, organic aerosol is dominated by secondary organic aerosol (SOA). SOA mainly results from the formation of products presenting low-vapor pressures, arising from the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) (Hallquist et al., 2009). The last years, different field measurements have measured large concentrations of oxygenated organic aerosols (OOA) (Zhang et al., 2007). Up to now, chemistry transport models cannot well reproduce the measured concentration values of OOA. At the same time, a large number of studies were carried out on SOA formation to elucidate the different chemical pathways and to determine chemical composition of both gas and particulate phases. Nevertheless, whatever the improvements, SOA formed in smog chamber are still less oxidized than ambient OOA. In order to explain such a discrepancy, ambient OOA is assumed to be aged (Rudich et al., 2007; Chhabra et al., 2010; Heald et al., 2010). To elucidate the chemical processes involved in SOA aging, a large number of studies has been produced these last years (Kroll et al., 2009; Henry and Donahue, 2012; Lambe et al., 2012; Sato et al., 2012).

Different chemical processes could be involved in aging reactions: heterogeneous oxidation in the presence of hydroxyl radicals (OH) or ozone (O<sub>3</sub>), for example: photolysis or multiphase reactions should impact the global composition of organic aerosol. All such chemical processes are comparable with those occurring during gas-phase oxidation of organic matters. Functionalization, fragmentation or accretion pathways have been previously identified in the particulate phase (Chacon-Madrid and Donahue, 2011). However, branching ratio leading to different pathways may be quite different (Kroll and Seinfeld, 2008) mostly depending on experimental conditions. During aging processes, the chemical composition of SOA may be affected and thus impact the physico-chemical properties of organic aerosols like, for example, their volatility, hygroscopicity, toxicity, viscosity and optical properties (Tritscher et al., 2011; Salo et al., 2011). Understanding SOA aging at a molecular level is necessary to improve our knowledge of the impact of OOA and of the chemical processes involved in their

formation to implement chemistry transport models. Indeed, most of the 0D chemical models are based on parameterizations from smog chamber data where experiments are performed for only few hours or considering only one oxidant (excluding potential cocktail effects) inducing a gap between atmospheric reality and experiments. Therefore, the aging processes such as multioxidation steps are still not implemented. Recently, some works have demonstrated the importance of different processes on the SOA composition and mass such as photolysis of particle matter or OH radical oxidations of organic vapors (Donahue et al., 2012; Henry and Donahue, 2012). Moreover, current models still predict also less SOA than typically observed during field measurements (Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009). A large part of this underestimation is due to the lack of consideration of some SOA precursors as intermediate volatility organic compounds (IVOC), such as alkanes or polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Tkacik et al., 2012). Much of the current efforts in the research community are focused on identifying this missing or misrepresented source of SOA.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are mainly emitted into the atmosphere from anthropogenic sources and are potentially carcinogenic and mutagenic (Atkinson and Arey, 1994). Few studies have recently determined the SOA formation yields arising from the oxidation of PAHs by different atmospheric oxidants (Chan et al., 2009; Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010; Kleindienst et al., 2012; Riva et al., 2013 a,b,c,d). In parallel, different works focusing on the aging of monoaromatic-based aerosols demonstrated the large concentration of carboxylic acids or hydrocarbonyl compounds present in the particulate phase (Chhabra et al., 2011; Sato et al., 2012). Although they demonstrated an increase of the O/C ratio, the SOA formed in smog chamber was again less oxidized than ambient OOA.

This work is focused on the aging of SOA generated from gaseous PAH (here naphthalene and acenaphthylene) oxidation. Naphthalene is among the most emitted gaseous PAH in the atmosphere and is also often used as a model for anthropogenic precursors in smog chamber experiments (Chhabra et al., 2011; Saukko et al., 2012). The SOA formation yields reported in the literature demonstrated the role of PAHs on SOA budget, especially in urban areas (Chan et al., 2009; Pye and Pouliot, 2012). Acenaphthylene is mainly emitted in the atmosphere in the gas phase and due to its structure, it presents a specific reactivity with the different atmospheric oxidants (Keyte et al., 2013). Indeed, its reaction kinetics with ozone or nitrate radicals is very fast (Zhou and Wenger, 2013). Recently, Riva et al. (2013 a, d) have shown the large formation of SOA from the oxidation of acenaphthylene. SOA yields,

chemical composition in both gaseous and particulate phases have also been proposed in the studies on the photooxidation (by OH) and the ozonolysis of naphthalene and acenaphthylene respectively (Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010; Zhou and Wenger, 2013; Riva et al., 2013a).

The objective of this work was to investigate different chemical processes impacting the evolution of the particulate phase during the aging of SOA arising from the oxidation of naphthalene and acenaphthylene (photolysis, OH radical reactions). The impact of light on the chemical composition and on aging processes has also been studied during SOA formation.

### ***Experimental section***

#### **General conditions of experiments in smog chamber & analytical setup**

Experiments were performed in the environmental smog chambers of Center for Atmospheric Particles Studies (CAPS) at Carnegie Mellon University. The experimental setup and analysis techniques used in this work were described in details in previous studies (Hildebrandt et al., 2009). Briefly, experiments were carried out in two Teflon bags hanging from a temperature controlled rooms of 10 m<sup>3</sup> and 12 m<sup>3</sup>. UV lights (General Electric Model 10526) were used during the photooxidation experiments to create hydroxyl radicals or to induce photolysis processes. These lights have maximum peak intensity at 350 nm. The temperature was maintained at (295 ± 1 K) and relative humidity was below 5% during all the experiments. Prior to each experiment, the smog chamber was flushed with clean and dry air. Air lab passed through silica gel and activated-carbon filters to remove organic compounds in gaseous and particulate phases and water. Coupled to the flushing, the chamber was heated at high temperature (318 – 323 K) and UV lights were turned on to ensure a complete cleaning. The mass concentration background of particles was less than 10<sup>-2</sup> µg m<sup>-3</sup>. All the experiments were performed using ammonium sulfate seed particles ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99.99%) which were formed by passing ammonium sulfate solution 1 M through an atomizer (TSI) and a drier-neutralizer before entering into the smog chamber. Initial ammonium sulfate number concentrations were typically 2 -3 × 10<sup>4</sup> particles cm<sup>-3</sup> with a particle median diameter of approximately 300 nm.

Naphthalene (Sigma-Aldrich, 99%) or acenaphthylene (Sigma-Aldrich, 99%), was introduced into the chamber by passing dry purified air over a heated Pyrex glass bulb containing a

known amount of solid compound. Typical used concentrations were 50 ppb and 40 ppb for naphthalene and acenaphthylene, respectively.

In order to characterize the particle phase composition and its evolution, a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer was used (HR-AMS, Aerodyne). This instrument was previously described in the literature (DeCarlo et al., 2006). Briefly, chamber air is sampled through a critical orifice into an aerodynamic lens. Expansion jet at the exit of the lens accelerates particles to the sizing region called “particle time of flight” (PToF). Particle size is determined by measuring flight time between two fixed points: zero time materialized by chopper and mass spectrometry detection. Particles were vaporized by impaction on a resistively heated surface ( $\sim 600^{\circ}\text{C}$ ) and ionized by electronic impact (70 eV). The created positive ions were then detected by time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). The vaporization and ionization system was efficient for all non-refractory species and no matrix effect was observed. Usually, organic material, nitrate and sulfate species are detected with high efficiency (DeCarlo et al., 2006). Two configurations exist and differ in the ion flight length. V- and W- modes provide both high sensitivity and high mass resolution data, the two modes switched every minute. The V-mode data were used to extract sulfate, ammonium and organic contribution. The W-mode data were used in order to determine the global chemical composition evolution and to characterize the products in the particulate phase.

### **SOA formation**

In the case of naphthalene, SOA formation was initiated by its reaction with hydroxyl radicals. In order to first isolate the contribution of light on SOA formation, OH radicals were formed from the ozonolysis of tetramethylethylene (TME, Matheson) under darkness conditions or further in the presence of light. As shown in many studies, TME ozonolysis is a convenient OH radical source for aging study (Lambe et al., 2007; Henry and Donahue, 2012). After naphthalene injection, ozone was introduced in large excess (2 ppm) in the chamber by flowing  $\text{O}_2$  from an oxygen tank through an ozone generator. The reactivity of naphthalene with ozone is too weak ( $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) to observe any reaction between these two species in our system (Atkinson et al., 1984). Continuous flow of TME ( $1 \times 10^9 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) was introduced in the chamber. Lambe et al. (2007) have previously calibrated OH production from TME ozonolysis. In these conditions, the concentration of OH radicals was calculated at  $4 - 8 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ . Directly after TME injection, naphthalene was oxidized and SOA were formed. Particle formation was monitored using

scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI 3936). Volume and number concentrations were measured for aerosols whose diameter is between 15 to 700 nm. After total depletion of SOA precursors, OH radical formation was stopped by switching off the TME injection.

In the case of acenaphthylene, the reaching system was different because of its specific structure. Therefore, acenaphthylene presents among PAH the largest reactivity in the gas phase in the presence of ozone (Zhou and Wenger, 2013; Riva et al., 2013a). Thus, SOA formation was directly initiated by acenaphthylene ozonolysis.

SOA formation operated during around two hours, this time being determined by the stabilization of SOA mass or number growth. In the case of naphthalene, TME injection was stopped and the system was kept without adding light or oxidant during two hours.

### **Aging experimental protocol**

In order to investigate the impacts of light and oxidants during aging processes, several experiments were carried out and are summarized in Table 1. Due to their specific structures, SOA formation from the oxidation of naphthalene and acenaphthylene were different as stipulated previously but the conditions of aging were similar.

To investigate the impact of various OH radical concentrations in different conditions, nitrous acid (HONO), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) or TME were used:

HONO was used as a source of OH radical and nitrous oxide (NO) in order to create high-NO<sub>x</sub> conditions. OH radical concentration during the first hour of HONO photolysis was  $1 - 2 \times 10^7$  molecule cm<sup>-3</sup>. After depletion of a large proportion of HONO, the OH concentration was maintained at around  $10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>.

In the case of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> experiments, OH concentration was around  $10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>. Hydrogen peroxide was used to investigate the impact of OH radicals and hydroperoxyl radical (HO<sub>2</sub>) in the absence of NO<sub>x</sub>.

TME was used again to separate the impact of OH radicals from that of light during SOA aging. OH radical concentrations were in this case  $4 - 8 \times 10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>.

Then, the different sources of OH were also studied in the presence of light to understand the impact of global photooxidation processes on SOA aging.

Finally, aging experiments were also performed only using light, to investigate impacts of photolysis on SOA composition.

**Table 1:** Experimental conditions for SOA formation and aging processes

Experiments	[PAH] (ppb)	Formation			Aging				
		[Ozone]	TME [OH] <sup>a</sup>	Light	HONO [OH] <sup>a</sup>	H2O2 [OH] <sup>a</sup>	TME [OH] <sup>a</sup>	Light	
Exp#N1	48.7 ± 1.4	2.1 ± 0.1	6 ± 2	OFF	15.0 ± 0.5	15.0 ± 0.5	6 ± 2	ON	
Exp#N2				ON				ON	
Exp#N3				OFF				6 ± 2	ON
Exp#N4				OFF				6 ± 2	ON
Exp#N5				ON				6 ± 2	ON
Exp#N6				OFF				15.0 ± 0.5	ON
Exp#N7				ON				15.0 ± 0.5	ON
Exp#N8				OFF				2 ± 2	ON
Exp#N9				ON				2 ± 2	ON
Exp#A1	38.5 ± 1.2	2.1 ± 0.1	0.04	OFF	15.0 ± 0.5	15.0 ± 0.5	6 ± 2	ON	
Exp#A2				OFF				6 ± 2	OFF
Exp#A3				OFF				6 ± 2	ON
Exp#A4				ON				6 ± 2	OFF
Exp#A5				ON				6 ± 2	ON
Exp#A6				OFF				15.0 ± 0.5	ON
Exp#A7				ON				15.0 ± 0.5	ON
Exp#A8				OFF				2 ± 2	ON
Exp#A9				ON				2 ± 2	ON
Exp#A10									

<sup>a</sup> Unit: 10<sup>6</sup> molecule cm<sup>-3</sup>

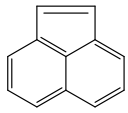
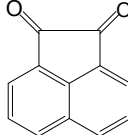
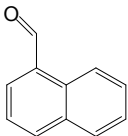
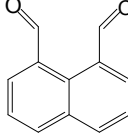
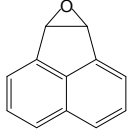
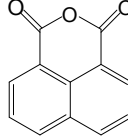
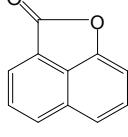
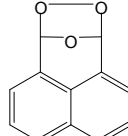
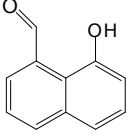
## Results and discussion

### SOA formation

It was assumed that both PAHs were depleted after two hours due the high concentration of oxidants in the different experiments. Actually, using two ppm of ozone, the lifetime of acenaphthylene was around five minutes, its reaction rate constant with ozone being as follow:  $4.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Zhou and Wenger, 2013). Although acenaphthylene ozonolysis conditions were somehow extreme, it was necessary to use high concentration of O<sub>3</sub> in order to prevent from potential side reactions like (TME + OH), OH being generated during SOA aging. Indeed, the competition between TME ozonolysis ( $k_{\text{O}_3} = 1.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Greene and Atkinson, 1992) and its oxidation by OH radicals ( $k_{\text{OH}} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Atkinson and Aschmann, 1984) may exist. But under our conditions this competition was negligible. In the case of naphthalene, this latter was depleted in less than two hours using an average OH radical concentration of  $6 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ . The rate constant of the reaction of naphthalene with OH is as follow:  $2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Calvert et al., 2002). As no information on the gas phase could be collected during the different experiments, complete depletion of naphthalene was assumed.

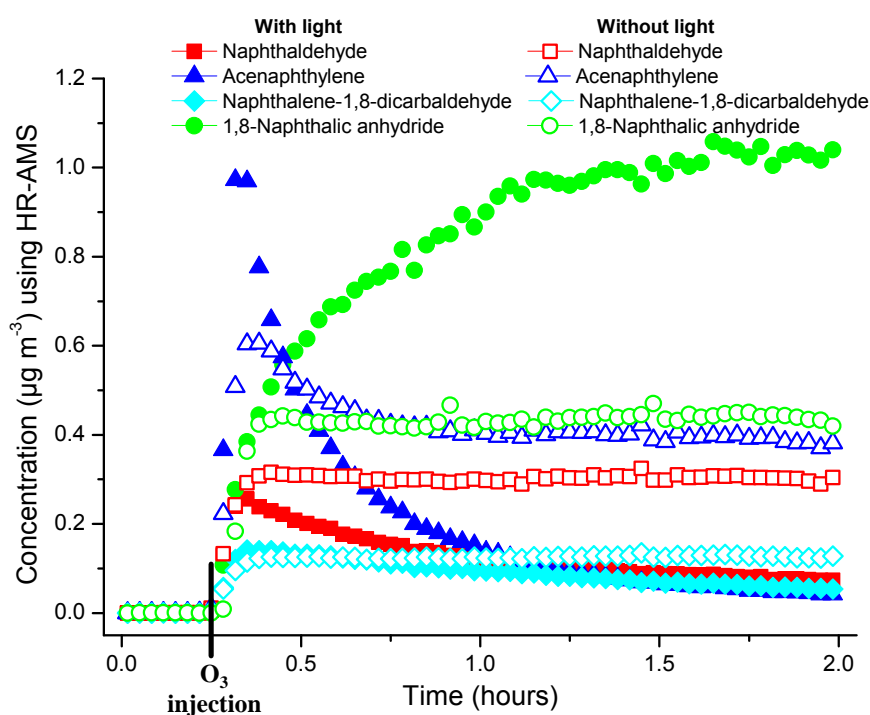
Different products were identified on particle phase using HR-AMS during acenaphthylene ozonolysis and the OH-initiated oxidation of naphthalene. Results for acenaphthylene are presented in Table 2 and for naphthalene in supplementary information S1. Most compounds have already been identified in previous works using different online and offline techniques and some chemical mechanisms have also been proposed (Lee and Lane, 2009; Kautzman et al., 2010; Zhou and Wenger, 2013; Riva et al., 2013 a, b).

**Table 2:** Main products identified during acenaphthylene ozonolysis using HR-AMS

Name	Structure	HR-AMS m/z +	Name	Structure	HR-AMS m/z +
<b>Product 1</b> Acenaphthylene		152	<b>Product 6</b> Acenaphthequinone		182
<b>Product 2</b> Naphthaldehyde		156	<b>Product 7</b> Naphthalene-1,8-dicarbaldehyde		184
<b>Product 3</b> Acenaphthylene-oxide		168	<b>Product 8</b> 1,8-Naphthalic anhydride		198
<b>Product 4</b> Oxaacenaphthylene-2-one		170	<b>Product 9</b> Secondary ozonide		200
<b>Product 5</b> Hydroxyl-naphthaldehyde		172			

In the case of acenaphthylene ozonolysis, the concentrations of the different identified products were depending on the different conditions (i.e. with or without light) during SOA formation. Before SOA generation, no organic compound was identified in the particulate phase indicating that no condensation of acenaphthylene occurred on seed particles. In the presence of light, a fast reactivity of ozone with acenaphthylene led to different products (**Products 3, 5, 7, 9**) presented in Figure 1. Naphthaldehyde (**Product 2**) and oxaacenaphthylene-2-one (**Product 4**) were also depleted as shown in Figure 1. However,

possible competition between formation resulting from their generation from the photooxidation of primary products (e.g. naphthalene-1,8-dicarbaldehyde) and depletion may exist for **Products 2** and **4** (Riva et al., 2013b). On the contrary, 1,8-naphthalic anhydride (**Product 8**) was continuously formed during SOA formation processes. Such observations have already been reported in a recent work by our group (Riva et al., 2013 a, b), allowing to tentatively propose a chemical mechanism describing the complexity of the reaction system. Light plays a major role on SOA composition and on the abundance of products in the particulate phase. Under darkness conditions, all the compounds formed during the acenaphthylene ozonolysis were stable after the end of the PAH reaction as presented in Figure 1.



**Figure 1:** Particulate phase profiles of naphthaldehyde (**Product 2**, red), acenaphthylene (**Product 1**, blue), naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 7**, cyan) and 1,8-naphthalic anhydride (**Product 8**, green) formed under darkness conditions (open markers) and in the presence of light (full markers).

The reactivity was initiated by photolysis. Various assumptions may explain the fate observed for the products. In the first approach, due to the constant increase of 1,8-naphthalic anhydride (**Product 8**), OH radicals seem to be involved in the formation of **Product 8**. Indeed, as demonstrated in previous works (Zhou and Wenger, 2013; Riva et al., 2013b), 1,8-naphthalic anhydride is a secondary product from the oxidation of naphthalene-1,8-dicarbaldehyde



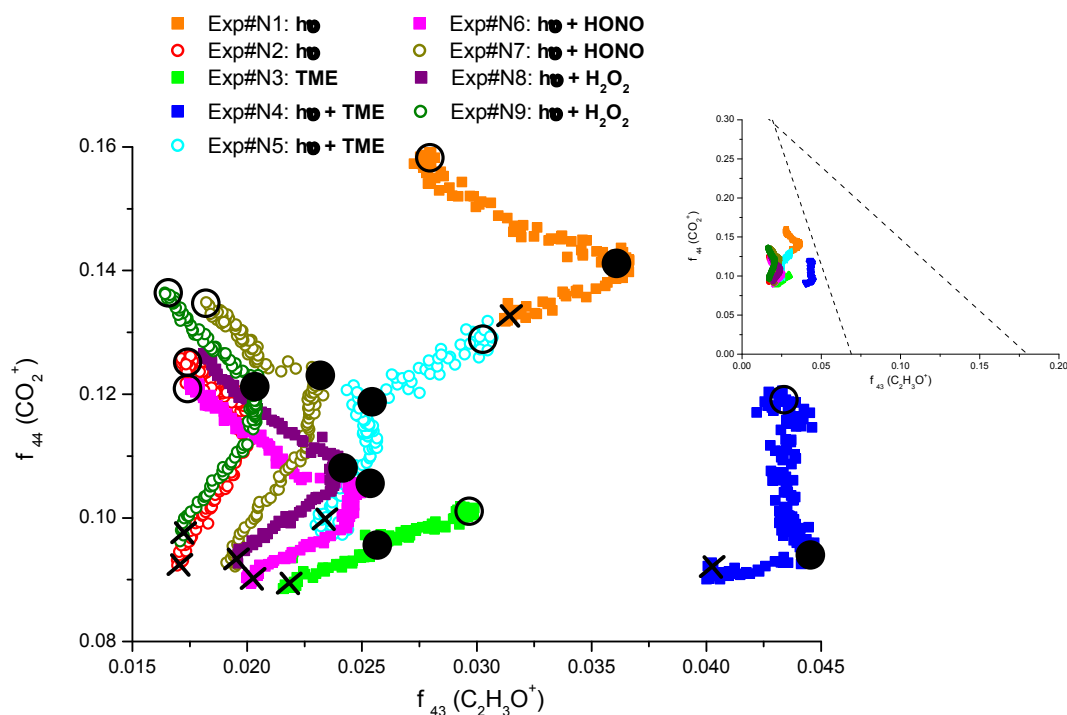
**(Product 7).** The reaction is initiated by the H-atom abstraction from the aldehyde functional group followed by a cyclization process. OH radicals present in the chamber may have various origins. For instance many works have reported no negligible ozone quantum yields for the production of O ( $^1D$ ) by ozone photolysis. Bauer et al. (2000) and Matsumi et al. (2002) proposed a O ( $^1D$ ) yield of  $(0.064 \pm 0.006)$  between 325 - 375 nm and  $(0.08 \pm 0.04)$  in the wavelength range of 329 - 340 nm, respectively. Although these yields are low, a large concentration of ozone was injected into the chamber involving that OH radical production from ozone may be not negligible under our experimental conditions. Moreover, the photolysis of carbonyl functional groups could also participate to the depletion of primary products and to the production of secondary products. For example, aldehyde functional group may be photodissociated according to different pathways. In the case of aliphatic aldehydes, one may involve C-H bond cleavage from the CHO group. Wang et al. (2006) reported a study on phthaldialdehyde photolysis ( $C_8H_6O_2$ , produced during naphthalene photooxidation) and they highlighted demonstrated the formation of phthalic anhydride ( $C_8H_4O_3$ ) as one of the main products involved the photolysis steps.

Globally, the formation of OH radicals by ozone photolysis seems to dominate and explains the observed reactivity. Indeed, the fast reaction of acenaphthylene cannot be explained by the only photolysis. In a previous group by our group no degradation was observed in the gas phase during the acenaphthylene photolysis in the absence of ozone (Riva et al., 2013a). By comparison with naphthalene, no photolysis processes of carbonyl products during SOA formation appeared and especially no phthaldialdehyde photolysis product has been identified. Although most of absorption cross sections of acenaphthylene products are unknown it is reasonable to assure that they may be at least as photosensitive as products arising from naphthalene oxidation but photolysis appears negligible.

### **Aging of SOA arising from naphthalene photooxidation**

A triangle plot (Ng et al., 2010) corresponding to the different naphthalene aging experiments is presented in Figure 2. Mass fraction  $f_{44}$  (defined as the organic particle signal at  $m/z$  44 normalized to the total organic particle mass) is mostly dominated by  $CO_2^+$  moiety. Previous studies have demonstrated that  $CO_2^+$  from AMS spectra is related to decarboxylation of organic acid groups (Ng et al., 2010). Mass fraction  $f_{43}$  (defined as the organic particle signal at  $m/z$  43 normalized to the total organic particle mass) is mainly dominated in the case of naphthalene by the  $C_2H_3O^+$  fragment and constituted by non-acid oxygenated compounds

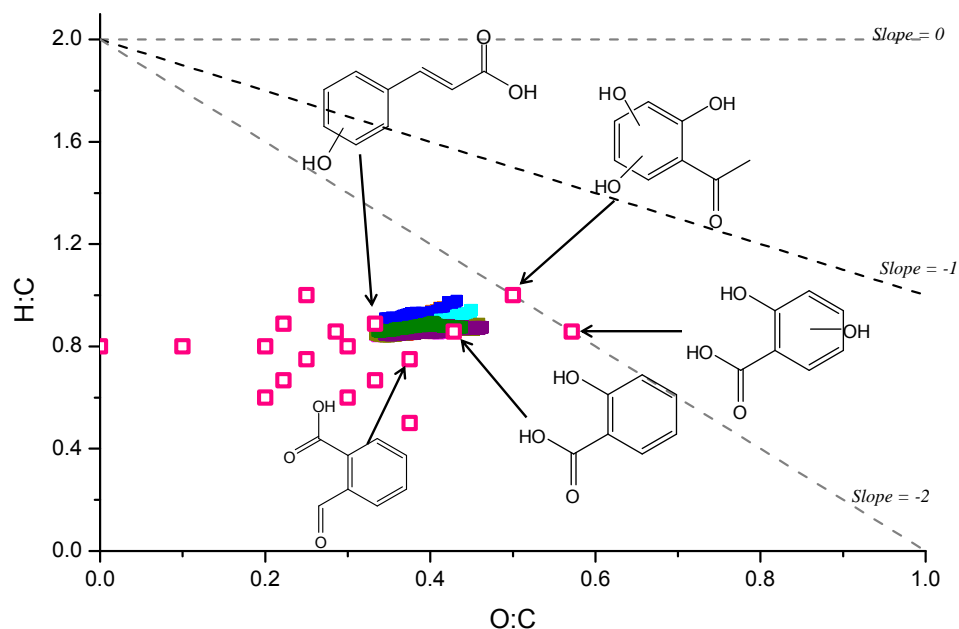
such as aldehydes, ketones or alcohols. Fragments  $m/z$  43 and  $m/z$  44 are the dominant ions in OOA spectra and represent different functional groups. A number of studies (Ng et al., 2011; Chhabra et al., 2011; Sato et al., 2012) have plotted  $f_{44}$  vs  $f_{43}$  (i.e. triangle plot) using data from smog chamber experiments in order to compare with triangle plots obtained from various specific sites (in the Northern Hemisphere) (Ng et al., 2010).



**Figure 2:** Triangle plot for SOA aging formed from naphthalene oxidation under different conditions. Cross, full and open circles indicate SOA formation, start and end of aging processes respectively (open and closed markers correspond to SOA formation performed with and without light respectively).

Triangle plot for SOA formed from naphthalene oxidation are all distributed on the left of the figure. This trend was also observed by Chhabra et al. (2011) for the oxidation of aromatic hydrocarbons. The oxidation of naphthalene initiated by OH radicals leads to the formation of ring-opening products (e.g. formylcinnamaldehyde) and organic acids (Kautzman et al., 2010). High concentrations of acid compounds in the particle phase could explain the shift observed in the case of naphthalene SOA formation (see supplementary information S1). During aging processes in the smog chamber, highly oxygenated products were formed, resulting in an increase of  $f_{44}$  ( $\text{CO}_2^+$ ) coupled with a decrease of  $f_{43}$  ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ). In particular, this trend was highly observed during aging reactions in the presence of light. The only presence of OH radicals in darkness conditions (Exp#N3) did not result in an increase of  $f_{44}$  during the aging process. The same tendency was observed during SOA aging with benzene as SOA precursor: highly oxidized compounds were produced during the aging processes.

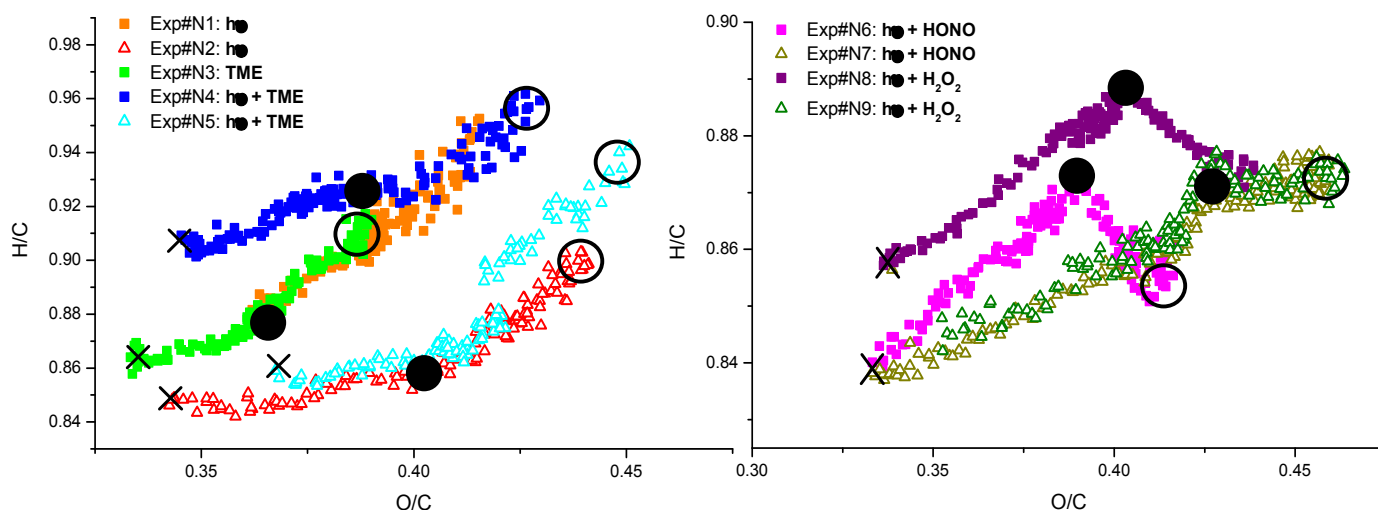
The authors demonstrated the large presence of carboxylic acids in the particulate phase (Sato et al., 2010; Chhabra et al., 2011). A van Krevelen diagram is proposed (Figure 3) in order to describe the evolution of particulate organic products during the SOA formation and aging (Heald et al., 2010). O/C ratio of SOA is commonly used as a tracer for atmospheric aging processes (Jimenez et al., 2009; Lambe et al., 2012). In this study, the reaction of naphthalene was complete for all different conditions. As presented in Figures 3 and 4, O/C ratio of organic compounds increased with time whereas H/C ratio seems to increase slightly. The increase of the O/C ratio for organic components shows continuous oxidation reactions during experiments. In Figure 3, the grey dotted straight horizontal line represents the evolution of the particulate phase composition leading to the formation of alcohols or peroxides compounds. The black dotted straight line (with a slope of -1) represents acid or hydroxycarbonyl constituents of SOA. Finally, a grey dotted straight line (with a slope of -2) corresponds to ketones or aldehydes (Heald et al., 2010; Ng et al., 2011). SOA formation results from the generation of ketones or aldehydes followed by oxidation processes of carbonyl moieties to produce acid compounds leading to more oxidized organic aerosol. Such results are in good agreement with those reported for the photooxidation of naphthalene in a previous study by Chhabra et al. (2011).



**Figure 3:** Van Krevelen diagram for aging of SOA from naphthalene oxidation under different conditions. Identified SOA products in the particulate phase (square) and some proposed structure for the main acids identified are reported.

According to the different aging processes, the global composition of the particulate phase was different (Figure 4). Globally, during SOA formation, no fragmentation appeared. As reported in the case of naphthalene (Kautzman et al., 2010), water may play a major role. Because of the presence of many acid compounds, hydration might be a dominant process (e.g. explaining the formation of phthalic acid). Hydration process appears on van Krevelen diagram (Figure 4) by a positive slope. No impact of light was observed during experiments (Exp#N1 to Exp#N5). Functionalization involves the addition of oxygenated functional groups to a molecule without modification of carbon number meaning that O/C ratio increases during such aging processes, (Chacon-Madrid and Donahue, 2011). Moreover, the increase of  $f_{44}$  and the decrease of  $f_{43}$  also indicate functionalization processes of the organic aerosol.

In the case of aging processes involving HONO (Exp#N6 and Exp#N7) and  $H_2O_2$  (Exp#N8 and Exp#N9) as OH precursors, the evolution of organic materials was different. When SOA was formed under darkness conditions, aging slopes were closed to -0.5 (-0.5 and -0.6 for Exp#N6 and Exp#N8 respectively) indicating the main formation of acids during the oxidation processes (Heald et al., 2010). On the contrary, when SOA was produced in the presence of light (Exp#N7 and Exp#N9), the oxidation of organic aerosol was dominated by alcohol or peroxide formation (with a slope close to zero).

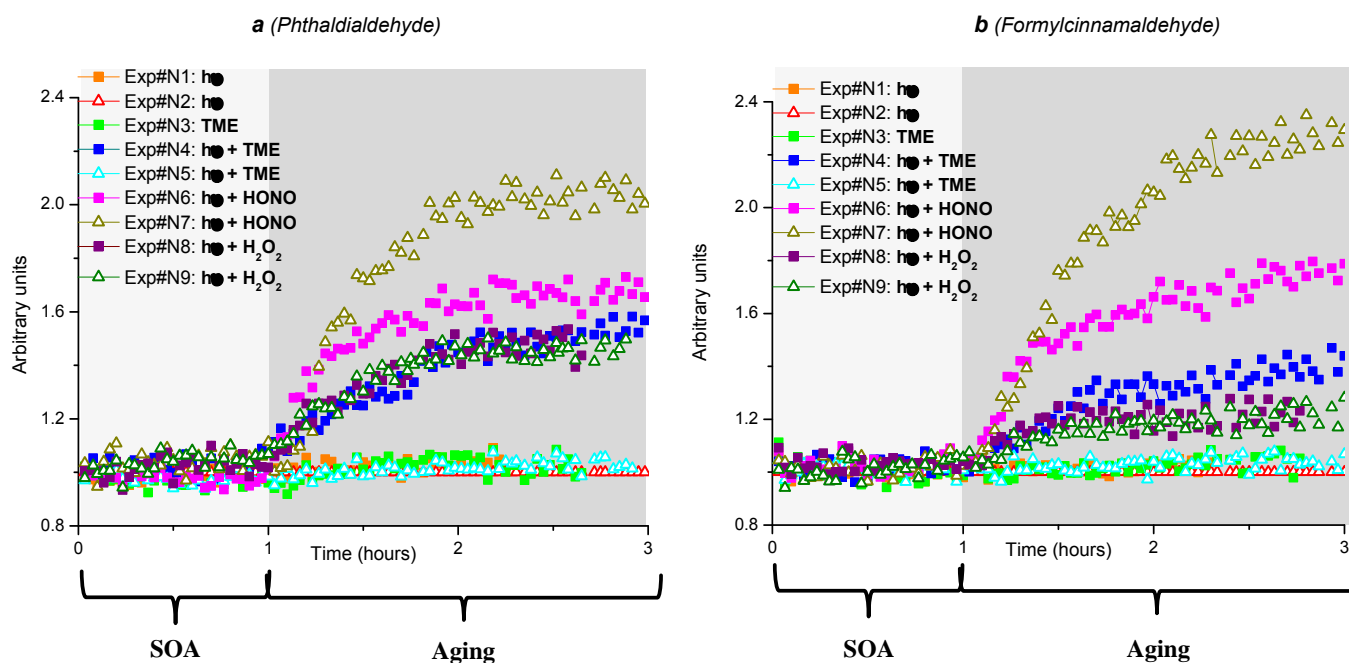


**Figure 4:** Zoom box of van Krevelen diagram (Figure 3). The initial period is likely governed by the condensation of early-generation semi-volatile products. Cross, full and open circles indicate SOA formation, start and end of aging processes respectively (open and closed markers correspond to SOA formation performed with and without light respectively).

Globally, the only presence of light or/and OH radicals do not seem to have a large impact on the global composition of organic aerosol. However, the presence of either HO<sub>2</sub> or NO<sub>x</sub> involved different oxidation pathways and may favor for instance the formation of carboxylic acids.

### Aging evolution of particulate oxidation products

Although HR-AMS is not always the best instrument to characterize the chemical composition of the particulate phase, it can monitor the particulate phase composition with a very short time resolution. As discussed previously, the specific structure of PAHs and of their by-products allows to well identify most products in the particulate phase. In this work, no further reaction was observed during the experiments “Exp#N1, N2, N3 and N5”. However, during experiments “Exp#N4, N6 and N9” in the presence of OH radicals and light, the formation of the different products reported in supplementary information S1 was measured. Figure 5 presents the evolution of phthaldialdehyde (a) and formylcinnamaldehyde (b) for the different aging processes. Signals are normalized to that obtained where no aging effect was identified (Exp#N2).



**Figure 5:** Evolutions of phthaldialdehyde (a) and formylcinnamaldehyde (b) for different aging processes under different conditions. Signals were normalized using Exp#N2; light or OH radical precursors started at  $t_0 = 1$  hour (open and closed markers correspond to SOA formation performed with and without light respectively).

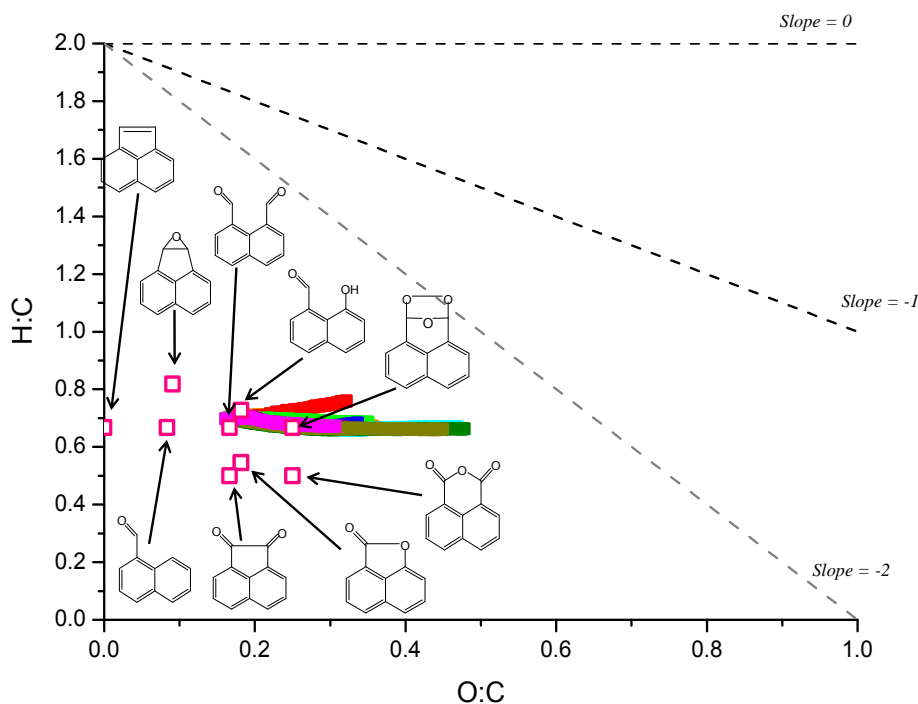
Studied on the reactivity of phthalaldehyde and formylcinnamaldehyde in gas phase with OH radicals, ozone or in the presence of light have already been reported in the literature (Nishino et al., 2009, Aschmann et al., 2013). For example, Atkinson's group has demonstrated the reactivity in the gas phase of formylcinnamaldehyde with ozone (yielding to  $1.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and its photolysis (Aschmann et al., 2013). Some ring-opening products from naphthalene oxidation (e.g. formylcinnamaldehyde) have double bonds and therefore may react with ozone. In this work, no ozonolysis reaction was observed in the heterogeneous phase. Due to the large concentration of ozone used in this study (i.e. 2 ppm), the absence of homogeneous or heterogeneous ozonation of products was surprising, as heterogeneous ozone oxidation being already demonstrated in many previous works (Perraudin et al., 2007; Miet et al., 2009). Such an observation may support the assumption of formation of glassy aerosols potentially explaining the lack of reactivity of the primary organic products reported in this study.

The formation of glassy aerosols involved some specific structure and physical properties enable to explain the discrepancy in heterogeneous reactivity studies using model particles. Indeed, due to the high viscosity of glassy aerosols, the diffusion coefficient of particles may be highly affected (Shiraiwa et al., 2011). Moreover, it was previously demonstrated that chemical aging of semisolid organic materials is likely to be limited by the rate of molecular diffusion in the particle. The diffusion coefficient is strongly affected by relative humidity and temperature. In the case of this study, the temperature was maintained constant and the relative humidity was below 5%. We assume that aging processes were annihilated by the formation of glassy aerosol with a very high viscosity. Moreover, deuterated naphthalene was injected in order to confirm the formation of glassy aerosol and to verify the gas-particle partitioning equilibrium. Theoretically, deuterated and undeuterated naphthalene, present in the particulate phase, should be in equilibrium and undeuterated naphthalene may rather go in the gas phase whereas deuterated should preferentially be on particles. However, no variation of undeuterated naphthalene and no deuterated naphthalene were observed in the particulate phase using HR-AMS. This latter observation supports the hypothesis of the glassy phase of aerosol in this work. It has been recently reported that the diffusion of molecules in glassy aerosol could be very slow and increased equilibration time scales to prevent SOA from reaching equilibrium (Saleh et al., 2013). Therefore, the evolution of each reaction product in the particulate phase might not be due to heterogeneous oxidation during aging processes but to the condensation of the products first oxidized in the gas phase.

Finally, SOA formed during naphthalene oxidation may be modified during aging processes by the only condensation of organic species oxidized in the gas phase. The product condensation was observed in this work by following the global signals of organic species during aging processes. As presented in supplementary information S2, the increase of organic mass of SOA was confirmed by the increase signal of identified products in the particulate phase. Therefore, ozone, OH radicals or photolysis do not seem to be involved in any further chemical processes in the particulate phase due to the physical properties of the glassy aerosol.

### SOA aging from acenaphthylene ozonolysis

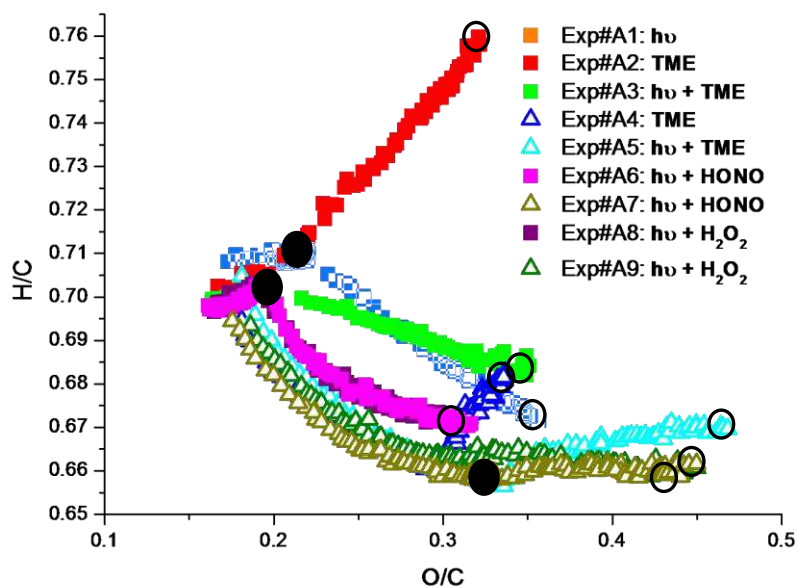
A van Krevelen diagram is also proposed to discuss the results obtained for the acenaphthylene ozonolysis, as presented in Figure 6. The evolution of the aerosol composition was slightly different than in the previous case (for naphthalene). Results shown an increase of the O/C ratio during aging processes coupled to a global decreased of the H/C ratio.



**Figure 6:** Van Krevelen diagram for aging of SOA generated by acenaphthylene ozonolysis under different conditions. Identified particulate products are reported on the diagram.

As previously, a zoom box of van Krevelen diagram is proposed Figure 7.

Firstly, the composition of SOA generated under light irradiation (Exp#A4, A5, A7, A9) differs from that obtained under darkness conditions. As shown in Figure 7, the presence of light induced fragmentation or functionalization processes and involved a decrease of the H/C ratio and an increase of the O/C increase. On its side, the composition of SOA formed under darkness conditions was considered stable before starting aging processes.



**Figure 7:** Zoom box of van Krevelen diagram (Figure 6). The initial period is likely governed by condensation of early-generation semi-volatile products. Light irradiation during SOA formation and aging involved fragmentation or functionalization processes. Full and open circles indicate the start and end of aging processes respectively (open and closed markers correspond to SOA formation performed with and without light respectively).

Secondly, according to different aging conditions (OH radical reaction, photolysis or both) impacts on SOA composition were very different. The only presence of OH radicals during experiments Exp#A2 and A4, involved the increase of both H/C and O/C ratios. The slight positive slope (+0.4 and +0.5 for Exp#A2 and A4 respectively) seems to indicate the formation of alcohols or hydroperoxyde-type compounds during aging processes (Heald et al., 2010; Ng et al., 2011). The only presence of light induced, as previously described, an important decrease of H/C and the increase of the O/C ratio (Exp#A1). The cumulated presence of OH radicals and light leads to similar observations as those previously described for naphthalene. However, in these cases slope values of experiments Exp#A1 and A3 were



different meaning that other organic functional groups were formed during photooxidation processes (OH radicals with light).

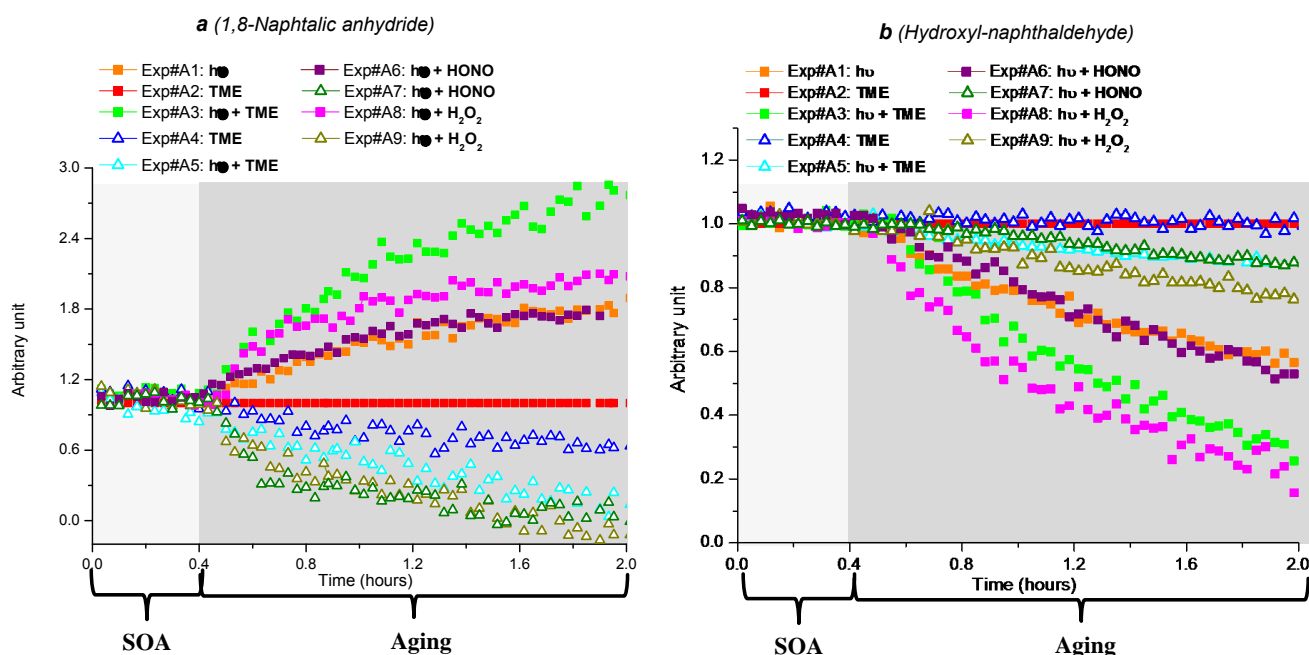
Functionalization pathways seem to be favored due to the specific structure of acenaphthylene (i.e. the unsaturated cyclopenta-fused ring). Indeed, due to the presence of stable aromatic rings, fragmentation appeared more difficult. The main products measured in the particulate phase such as 1,8-naphthalic anhydride (**Product 8**, Table 2) demonstrated the importance of functionalization during acenaphthylene oxidation. Moreover, from acenaphthylene ozonolysis aerosols present a low O/C ratio meaning that functionalization appeared as the most important oxidation pathway (Kroll et al., 2009). Fragmentation could further become important for more oxidized organics. In the case of naphthalene or acenaphthylene experiments, the final O/C ratio obtained was around 0.4 at the end of aging processes and represent a moderately oxidized aerosol (Kroll et al., 2009).

### **Evolution of particulate products from the acenaphthylene during different aging processes**

Products identified in Table 2 after acenaphthylene ozonolysis can be separated in two different groups. Firstly, the group 1 (**Products 2, 4 and 8**) brings together compounds presenting the same trend within time. The evolution of the relative concentration of 1,8-naphthalic anhydride (**Product 8**) is presented in Figure 8 and shows the different of SOA aging conditions on its fate. As previously discussed, some compounds were either consumed or generated when the light was turned on during both SOA formation and aging. During aging processes, products of group 1 were formed when SOA were produced under darkness conditions whereas the same products were depleted when SOA were generated in the presence of light.

For the group 2 (**Products 1, 2, 5, 6, 7 and 9**), the effect of photolysis during aging processes was proved in all the cases (i.e. SOA generated in the presence or in absence of lights). However, under darkness conditions during aging (Exp#A2 and A4), no degradation of products from group 2 was identified. For example, profiles of the fate of hydroxyl-naphthaldehyde (**Product 5**) presented in Figure 8b, shown such observation. The consumption of the different species was less effective when the SOA were generated in the presence of light. Indeed, as discussed in the previous part, products of group 2 were depleted during the oxidation of acenaphthylene in the presence of light. The concentrations of

products during aging were much lower and thus, the consumption of these compounds was smaller in the case of SOA formed under light (Exp#A5, A7, A9). In the case of SOA formed under darkness conditions, the degradation of primary products (from group 2) was larger. The depletion was even more pronounced when the OH radical concentration was high (using HONO or TME, in the presence of light).



**Figure 8:** Evolution of 1,8-naphthalic anhydride (a) and of hydroxyl-naphthaldehyde (b) for different aging processes. Signals were normalized using Exp#A2; light or OH radical precursors started at  $t_0 = 0.4$  hour (open and closed markers correspond to SOA formation performed with and without light respectively).

As discussed in the previous parts, the reactivity of the first generation particulate products was controlled by light. Although compounds from group 1 were directly produced during the acenaphthylene ozonolysis, they may also be generated as secondary products of the photooxidation of primary products by OH in the presence of light (Riva et al., 2013a, b; Zhou and Wenger, 2013). For example, oxaacenaphthylene-2-one (**Product 4**) and 1,8-naphthalic anhydride (**Product 8**) may be formed by the oxidation of naphthalene-1,8-dicarbaldehyde initiated by OH radicals. Contrary to the SOA formed along the oxidation of naphthalene, the viscosity of the organic aerosol seems to be reduced for acenaphthylene. Indeed, gaseous and particulate phase interactions appeared to be higher. For example, the correlated increase and decrease of products of group 1 and 2 respectively support such assumption. Therefore, aging pathways may this time occur in both homogeneous (as for the naphthalene) and heterogeneous phases.

Globally, when no real change on the concentration of identified particulate products was observed, it corresponds to an increase of H/C and O/C ratios (Figure 7). This trend observed for both Exp#A2 and Exp#A4 experiments may be explained by condensation of water or products from TME ozonolysis at the surface of the particle. The evolution of aerosol during aging was confirmed with the observation of different products. Functionalization processes seem to be the main oxidation pathways. The oxidation of naphthalene-1,8-dicarbaldehyde (**Product 7**) and the formation of 1,8-naphthalic anhydride (**Product 8**) illustrate the functionalization processes. If the aging processes may already be initiated by the only presence of light, an adding source of OH radicals seems to enhance the degradation of the different particulate products observed in this case.

### **Conclusion**

In this study, SOA formed from the oxidation of naphthalene by OH radicals and from acenaphthylene ozonolysis were monitored using SMPS and HR-AMS. Impact of light on SOA formation was investigated in both cases. In the case of naphthalene, no difference on the chemical composition of the particulate phase was seen. However, during aging processes, the photooxidation of products seems to be affected by the initial presence of light during the SOA formation. On the contrary, during acenaphthylene ozonolysis, the presence of light involved large modifications in the distribution and fate of particulate products and thus, in the global aerosol composition. Indeed, the photoinduced formation of OH radicals may itself impact and degrade oxidation products composing the SOA. Therefore, primary products from the ozonolysis may further react by photooxidation to produce secondary products such as 1,8-naphthalic anhydride. Physical properties of the aerosol formed by the oxidations of naphthalene and acenaphthylene are assumed to be very different. Indeed, SOA generated from naphthalene oxidation may possibly be glassy. The observation of the absence of reactivity of some oxidation products, such as formylcinnamaldehyde, particularly in the presence of large excess of ozone or by photolysis, supports this assumption of a high viscosity the particle. However, van Krevelen diagrams or triangle plots show the possible oxidation of primary products in the gas phase followed by condensation on the particle surface. The gaseous oxidation initiated by OH radicals of the different products identified in this work involves functionalization and an increase of acid compounds in the particulate phase by condensation. Such processes induce the growth of aerosol mass and have been observed to be dominant for high concentration of OH. In the case of acenaphthylene

ozonolysis, the viscosity of SOA is assumed to be smaller. A large reactivity has been identified by the photooxidation of primary products. This reactivity was initiated by photolysis and increased by the additional presence of OH radicals. The only presence of OH in the gas phase did not seem to affect the main particulate products. The increase of H/C and O/C ratios observed in van Krevelen diagrams seems to be related to the condensation of the TME ozonolysis products.

For both naphthalene and acenaphthylene, H/C ratios remain low due to the stability of the aromatic structure of PAHs. Results presented on triangle plots and on van Krevelen diagrams and the identified organic composition of particles demonstrate a continuous oxidation and formation of carboxylic acids or multi-functional species during aging processes.

Although high concentrations of oxidant were used, SOA produced from laboratory experiment are still less oxidized than ambient OOA. The dry condition in the chamber could explain the absence or the low multiphasic chemistry. The relative humidity may play an important role in SOA aging and involve new oxidation processes such as photochemical oxidation in the aqueous phase. This will have to be checked to complete this study on SOA aging.

### ***Acknowledgments***

The authors wish to thank the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) for their financial support. This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the Investments for the future Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45)

### ***References***

Aschmann S.M., Arey J., Atkinson R. Study of the atmospheric chemistry of 2-formylcinnamaldehyde. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 7876-7886.

Atkinson R., Aschmann S.M., Pitts J.N. Kinetics of the reactions of naphthalene and biphenyl with OH radicals and with O<sub>3</sub> at 294 ± 1 K. *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18, 110-113.

Atkinson R., Aschmann S.M. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1984, 16, 1175-1186.

Atkinson R., Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Persp.*, 1994, 102 (suppl. 4), 117-126.

Bauer D., D'Ottone L., Hynes A.J. O<sup>1</sup>D quantum yields from O<sub>3</sub> photolysis in the near UV region between 305 and 375 nm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 1421-1424.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J., Yarwood G. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. Oxford university press, 2002, pp. 556.

Chacon-Madrid H.J., Donahue N.M. Fragmentation vs. functionalization: chemical aging and organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 10553-10563.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crouse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 3049-3060.

Chhabra P.S., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Elemental analysis of chamber organic aerosol using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 4111-4131.

Chhabra P.S., Ng N.L., Canagaratna M.R., Corrigan A.L., Russell L.M., Worsnop D.R., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 8827-8845.

DeCarlo P.F., Kimmel J.R., Trimborn A., Northway M.J., Jayne J.T., Aiken A.C., Gonin M., Fuhrer K., Horvath T., Docherty K.S., Worsnop D.R., Jimenez J.L. Field-deployable, high resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 2006, 78, 8281-8289.

Donahue N.M., Henry K.M., Mentel T.F., Kiendler-Scharr A., Spindler C., Bohn B., Brauers T., Dorn H.P., Fuchs H., Tillmann R., Wahner A., Saathoff H., Naumann K.-H., Mohler O., Leisner T., Müller L., Reinnig M.-C., Hoffmann T., Salo K., Hallquist M., Frosch M., Bilde M., Tritscher T., Barmet P., Praplan A.P., DeCarlo P.F., Dommen J., Prévôt A.S.H., Baltensperger U. Aging of biogenic secondary organic aerosol via gas-phase OH radical reactions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2012, 109, 13503-13508.

Greene C.R., Atkinson R. Rate constant for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of alkenes at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1992, 24, 803-811.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski R., Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5155-5236.

Heald C.L., Kroll J.H., Jimenez J.L., Docherty K.S., DeCarlo P.F., Aiken A.C., Chen Q., Martin S.T., Farmer D.K., Artaxo P. A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 2010, 37, L08803.

Henry K.M., Donahue N.M. Photochemical aging of  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol: effects of OH radical sources and photolysis. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 5932-5940.

Hildebrandt L., Donahue N.M., Pandis S.N. High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 2973-2986.

Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Donahue N.M., Prévôt A.S.H., Zhang Q., Kroll J.H., DeCarlo P.F., Allan J.D., Coe H., Ng N.L., Aiken A.C., Docherty K.S., Ulbrich I.M., Grieshop A.P., Robinson A.L., Duplissy J., Smith J.D., Wilson K R., Lanz V.A., Hueglin C., Sun Y.L., Tian J., Laaksonen A., Raatikainen T., Rautiainen J., Vaattovaara P., Ehn M., Kulmala M., Tomlinson J.M., Collins D.R., Cubison M.J., Dunlea E.J., Huffman J.A., Onasch T.B., Alfarra M.R., Williams P.I., Bower K., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Salcedo D., Cottrell L., Griffin R., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S., Shimono A., Sun J.Y., Zhang Y.M., Dzepina K., Kimmel J.R., Sueper D., Jayne J.T., Herndon S.C., Trimborn A.M., Williams L.R., Wood E.C., Middlebrook A.M., Kolb C.E., Baltensperger U., Worsnop D.R. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 2009, 326, 1525–1529.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 913-934.

Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 21, 1-60.

Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J.H., Docherty K.S. The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxide. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12, 8711-8726.

Kroll J.H., Seinfeld J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 3593-3624.

Kroll J.H., Smith J.D., Che D.L., Kessler S.H., Worsnop D.R., Wilson K.R. Measurement of fragmentation and functionalization pathways in the heterogeneous oxidation of oxidized organic aerosol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 8005-8014.

Lambe A.T., Zhang J., Sage A.M., Donahue N.M. Controlled OH radical production via ozone-alkene reactions for use in aerosol aging studies. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 2357-2363.

Lambe A.T., Onasch T.B., Croasdale D.R., Wright J.P., Martin A.T., Franklin J.P., Massoli P., Kroll J.H., Canagaratna M.R., Brune W.H., Worsnop D.R., Davidovits P. Transitions from functionalization to fragmentation reactions of laboratory secondary organic aerosol (SOA) generated from the OH oxidation of alkane precursors. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 5430-5437.

Lee J.Y., Lane D.A. Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical. *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 4886-4893.

Matsumi Y., Comes F.J., Hancock G., Hofzumahaus A., Hynes A.J., Kawasaki M., Ravishankara A.R. Quantum yields for production of O(<sup>1</sup>D) in the ultraviolet photolysis of ozone: recommendation based on evaluation of laboratory data. *J. Geophys. Res.*, 2002, 107, D3, 4024.

Miet K., Budzinski H., Villenave E. Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 3699-3707.

Ng N.L., Canagaratna M.R., Zhang Q., Jimenez J.L., Tian J., Ulbrich I.M., Kroll J.H., Docherty K.S., Chhabra P.S., Bahreini R., Murphy S.M., Seinfeld J.H., Hildebrandt L., Donahue N.M., DeCarlo P.F., Lanz V.A., Prévôt A.S.H., Dinar E., Rudich Y., Worsnop D.R. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from aerosol mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 4625-4641.

Ng N.L., Canagaratna M.R., Jimenez J.L., Chhabra P.S., Seinfeld J.H., Worsnop D.R. Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 6465-6474.

Nishino N., Arey J., Atkinson R. Formation and reactions of 2-formylcinnamaldehyde in the OH radical-initiated reaction of naphthalene. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 1349-1353.

Perraudin E., Budzinski H., Villenave E. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *J. Atmos. Chem.*, 2007, 56, 57-82.

Pope III C.A., Dockery D.W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2006, 56, 709-742.

Pye H.O.T., Pouliot G.A. Modeling the role of alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and their oligomers in secondary organic aerosol formation. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 6041-6047.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Composition of gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013a.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *To be submitted to Atmos. Environ.*, 2013b.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C., Villenave E. Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *To be submitted to Atmos. Chem. Phys.*, 2013c.

Riva M., Cirtog M., Berber.F., Perraudin E., Picquet-Varrault B., Villenave E. Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 2. SOA formation and mechanistic study. *To be submitted to Environ. Sci. Technol.*, 2013d.

Rudich Y., Donahue N.M., Mentel T.F. Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58, 321-352.

Saleh R., Donahue N.M., Robinson A.L. Time scales for gas-particle partitioning equilibration of secondary organic aerosol formed from alpha-pinene ozonolysis. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 5588-5594.



Salo K., Hallquist M., Jonsson A.M., Saathoff H., Naumann K.-H., Spindler C., Tillmann R., Fuchs H., Bohn B., Rubach F., Mentel Th.F., Müller L., Reinig M., Hoffmann T., Donahue N.M. Volatility of secondary organic aerosol during OH radical induced ageing. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 11055-11067.

Saukko E., Lambe A.T., Massoli P., Koop T., Wright J.P., Croasdale D.R., Pedernera D.A., Onasch T.B., Laaksonen A., Davidovits P., Worsnop D.R., Virtanen A. Humidity-dependent phase state of SOA particles from biogenic and anthropogenic precursors. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12, 7517-7529.

Sato K., Takami A., Kato Y., Seta T., Fujitani Y., Hikida T., Shimono A., Imamura T. AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO<sub>x</sub>: effects of chemical structure on SOA aging. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12, 4667-4682.

Shiraiwa M., Ammann M., Koop T., Pöschl U. Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2011, 108, 11003-11008.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M., Robinson A.L. Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 8773-8781.

Tritscher T., Dommen J., DeCarlo P.F., Gysel M., Barmet P.B., Praplan A.P., Weingartner E., Prévôt A.S.H., Riipinen I., Donahue N.M., Baltensperger U. Volatility and hygroscopicity of aging secondary organic aerosol in a smog chamber. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 11477-11496.

Wang L., Arey J., Atkinson R. Kinetics and products of photolysis and reaction with OH radicals of a series of aromatic carbonyl compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 5465-5471.

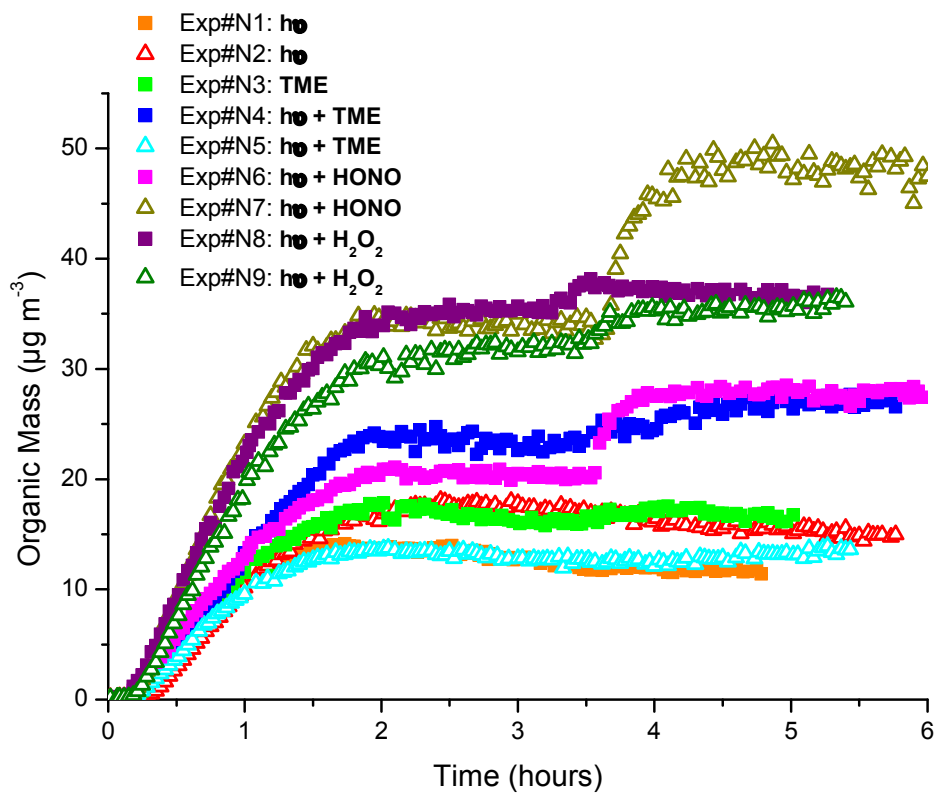
Zhang Q., Jimenez J.L., Canagaratna M.N., Allan J.D., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M.R., Takami A., Middlebrook A.M., Suni Y.L., Dzepina K., Dunlea E., Docherty K., DeCarlo P.F., Salcedo D., Onasch T., Jayne J., Miyoshi T., Shimono A., Hatakeyama S., Takegawa N., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R.J., Rautiainen J., Sun J.Y., Zhang Y.M. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically- influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.*, 2007, 34, L13801.

Zhou S., Wenger J.C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.*, 2013, 75, 103-112.

## Supplementary information

Figure S1: Main identified products during SOA formation arising from naphthalene oxidation initiated by OH radicals.

Name/ Formula	Structure	HR-AMS m/z +	Name/ Formula	Structure	HR-AMS m/z +	Name/ Formula	Structure	HR-AMS m/z +
Benzoic acid C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		122	Phthalic anhydride C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>		148	Formylcinnamaldehyde C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		160
Naphthalene C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		128	Cinnamic acid C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		148	Hydroxy-coumarin C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		162
Phthaldialdehyde C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		134	Formyl acid C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		150	Coumaric acid C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		164
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	—	136	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	—	153	Phthalic acid C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>		166
Salicylic acid C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		138	Dihydroxy benzoic acid C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>		154	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	—	168
Naphthol C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O		144	Naphthoquinone C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		158	Hydroxy-naphthoquinone C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		174
Coumarin C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		146	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	—	159	3-Benzoylacrylic acid C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		176

*Figure S2: Organic aerosol mass evolution during the different aging processes.*



# *Synthèse*



## *Partie IV. Synthèse*

### **IV.1 Contexte de l'étude**

Les aérosols organiques secondaires (AOS) présentent un intérêt majeur de par leurs impacts environnementaux et sanitaires. La connaissance de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs sources et de leur évolution est aujourd'hui encore limitée. Les différents modèles de simulation atmosphérique ne parviennent par exemple pas à reproduire correctement les concentrations d'AOS observées ni leur évolution dans l'atmosphère. L'impact de l'acide sulfurique dans les processus de formation des AOS, le rôle du glyoxal ou la non-prise en compte de certains précurseurs sont autant d'éléments, pour ne citer que ceux-ci, qui peuvent expliquer les différences observées entre les modèles de simulation atmosphérique et les données environnementales. Parmi les sources dites manquantes, les composés organiques de volatilité intermédiaire (IVOC) ont été proposés comme pouvant être des précurseurs importants d'AOS suite à leur oxydation en phase gazeuse. Par exemple, des travaux récents ont montré le fort potentiel des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à former des aérosols organiques secondaires. Les premières études ont en effet prouvé la propension du naphthalène à former des AOS. Celles-ci se sont en revanche essentiellement focalisées sur la réaction du naphthalène avec le radical hydroxyle. Or, comme démontré dans de multiples études portant sur la réactivité des HAP en phase gazeuse, l'oxydation des HAP entraîne la formation de composés de haut poids moléculaire, présentant de faibles pressions de vapeur saturante qui peuvent être impliqués dans la formation d'AOS.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de documenter la formation des aérosols organiques secondaires issus de l'oxydation en phase gazeuse des HAP avec les principaux oxydants atmosphériques. La détermination des rendements de formation d'AOS ainsi que la formation et l'évolution des différents produits composant les phases gazeuse et particulaire permettront à terme de mieux discerner l'impact des HAP dans le bilan global de formation des AOS.

Quatre HAP ont été choisis pour mener cette étude: le naphthalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène et le phénanthrène, qui sont parmi les HAP les plus émis en phase gazeuse dans l'atmosphère. Dans un premier temps, la détermination des constantes de vitesse des réactions d'oxydation de ces HAP (à l'exception du phénanthrène) par le chlore atomique et le radical nitrate a été entreprise. En effet, ces réactions n'ont été que peu, voire pas, renseignées dans la



littérature. Dans un second temps, la formation d'aérosols organiques secondaires suite à l'oxydation de ces composés polyaromatiques avec le radical hydroxyle (OH), l'ozone (O<sub>3</sub>), l'atome de chlore (Cl) et le radical nitrate (NO<sub>3</sub>) a été mise en évidence et caractérisée. Enfin, l'évolution de la composition chimique de l'aérosol organique issu de l'oxydation du naphthalène et de l'acénaphthylène a été étudiée au cours de différents processus de vieillissement.

## IV.2 Études cinétiques

Les mesures des constantes de vitesse de réactions du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène effectuées avec Cl et NO<sub>3</sub> ont été réalisées dans le cadre de deux collaborations originales pour le laboratoire:

- L'étude de la réactivité du chlore atomique a été entreprise dans le cadre du projet EU FP7 EUROCHAMP2 SOAP à l'University College Cork en collaboration avec l'équipe de John Wenger.
- L'étude de l'oxydation des HAP par le radical nitrate a été effectuée au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à l'Université de Paris-Est Créteil (UPEC) en collaboration avec Bénédicte Picquet-Varrault.

### IV.2.1 *Protocole expérimental*

Les deux études ont été menées dans des chambres de simulation atmosphérique à température ambiante et pression atmosphérique. La chambre de Cork est une enceinte réactionnelle cylindrique en Téflon de 3910 L alors que celle du LISA est une enceinte en Pyrex de 977 L. La méthode de mesure de cinétique relative a été utilisée dans les deux études. La détermination de la constante de vitesse de la réaction (naphthalène + NO<sub>3</sub>) a en revanche été effectuée de façon absolue. Dans les deux cas, les différents HAP ainsi que les composés de référence utilisés ont été suivis tout au long des expériences en utilisant le spectromètre de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS) de Bordeaux. Lors des expériences menées au LISA, un spectromètre d'absorption infrarouge (FTIR) a également été utilisé afin de suivre les différents réactifs et d'avoir ainsi une double mesure de

l'évolution des composés dans l'enceinte réactionnelle en fonction du temps. Lors des mesures de cinétique absolue conduites avec le naphthalène, le radical nitrate a été mesuré en utilisant un spectromètre d'absorption UV-visible (les différents systèmes expérimentaux sont décrits en détails dans la partie II de ce manuscrit).

Quatre composés ont été utilisés comme références pour la mesure de réactivité des HAP par le chlore : le méthanol et l'acétone dans le cas du naphthalène ; l'isoprène et le 1,3,5-triméthylbenzène pour l'acénaphthylène et l'acénaphène. L'isoprène a également été utilisé comme référence dans l'étude de la réaction de l'acénaphène avec le radical nitrate. Enfin, du fait de la plus grande réactivité de l'acénaphthylène avec  $\text{NO}_3$ , le 2-méthyl-2-butène a été préféré.

A Cork, les atomes de chlore ont été générés par photolyse du chlorure d'oxalyle ( $(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ) alors que les radicaux nitrates ont été formés dans la chambre de simulation du LISA par décomposition thermique de l'hémipentoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

#### ***IV.2.2 Étude cinétique des réactions (HAP + Cl)***

Comme indiqué précédemment, deux composés ont été utilisés comme références dans chaque expérience afin de valider le protocole développé pour la première fois dans le cadre de ce projet. En effet, le système analytique utilisé dans cette étude était entièrement nouveau pour nos deux équipes (un PTR-TOF-MS connecté à la chambre de simulation de Cork) et des artefacts liés aux prélèvements ou à l'inhomogénéité de la mesure auraient pu induire des biais. De plus, l'utilisation de chlore comme initiateur radicalaire n'avait jamais été effectuée auparavant dans des expériences conduites à Cork. La détermination des constantes de vitesse pour chaque référence et leur comparaison avec celles rapportées dans la littérature a donc permis de valider au préalable les différents résultats obtenus. Comme présenté dans le Tableau IV-1, les constantes de vitesse mesurées dans ce travail sont en bon accord avec celles recommandées dans la littérature.

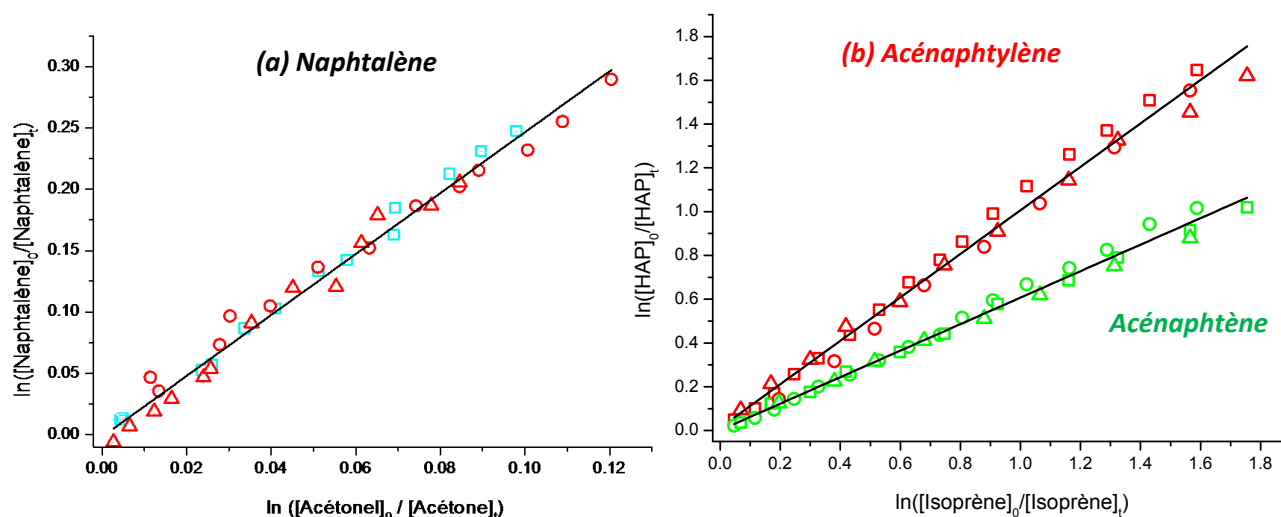
**Tableau IV-1** : Comparaison des constantes de vitesse des réactions du chlore atomique avec l'acétone, le méthanol, l'isoprène et le 1,3,5-triméthylbenzène (1,3,5-TMB) mesurées dans ce travail avec celles rapportées de la littérature.

Composé	Référence	Coefficient ( $k_{\text{COV}}/k_{\text{ref}}$ )	k (expérience) <sup>a,b</sup>	k (littérature) <sup>a,b</sup>
Acétone	Méthanol	$0,047 \pm 0,006$	$(2,59 \pm 0,33) \times 10^{-12}$	$(2,10 \pm 0,19) \times 10^{-12}$
Méthanol	Acétone	$21,10 \pm 2,55$	$(4,43 \pm 0,53) \times 10^{-11}$	$(5,50 \pm 0,07) \times 10^{-11}$
Isoprène	1,3,5-TMB	$2,28 \pm 0,01$	$(5,51 \pm 0,24) \times 10^{-10}$	$(4,30 \pm 0,60) \times 10^{-10}$
1,3,5-TMB	Isoprène	$0,45 \pm 0,03$	$(1,94 \pm 0,13) \times 10^{-10}$	$(2,42 \pm 0,17) \times 10^{-10}$

<sup>a</sup> A température ambiante, unité  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$

<sup>b</sup> Moyenne des coefficients et k (Cl + isoprène) =  $(4,3 \pm 0,6) \times 10^{-10}$ , Orlando et al., 2003 ; k (Cl + 1,3,5-TMB) =  $(2,42 \pm 0,17) \times 10^{-10}$ , Wang et al., 2005 ; k (Cl + acétone) =  $(2,10 \pm 0,19) \times 10^{-12}$ , Zhao et al., 2008 ; k (Cl + méthanol) =  $(5,50 \pm 0,07) \times 10^{-11}$ , Atkinson et al., 2001.

La mesure des constantes de vitesse d'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène a été entreprise suite à la validation de la méthode expérimentale déployée. La Figure IV-1 présente deux exemples de variation relative des concentrations en naphthalène en utilisant l'acétone comme référence (a) et en acénaphthylène et acénaphthène en utilisant l'isoprène comme référence (b). L'ensemble des résultats est présenté dans l'article 1 (Partie III).



**Figure IV-1** : Variations relatives des concentrations en HAP en fonction de celles du composé de référence utilisé lors des réactions (naphthalène + Cl) en utilisant l'acétone comme référence (a) et (acénaphthylène + Cl) et (acénaphthène + Cl) en utilisant l'isoprène comme référence (b) (les différents marqueurs: triangles, cercles et carrés représentent les différentes expériences).

Le Tableau IV-2 présente l'ensemble des constantes de vitesse mesurées associées aux différentes références. Il est à noter que lors de la réaction (naphtalène + Cl), du benzène a été injecté en grande quantité afin de limiter au maximum l'impact des radicaux hydroxyles présents dans le milieu et pouvant impacter la mesure des différentes cinétiques pendant l'oxydation du naphtalène par l'atome de chlore.

**Tableau IV-2** : Constantes de vitesse mesurées pour les réactions du naphtalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène avec le chlore atomique.

Composé	Référence	Coefficient ( $k_{\text{HAP}}/k_{\text{ref}}$ )	$k_{\text{référence}}^{\text{a,b}}$	$k_{\text{HAP}}^{\text{a}}$
Naphtalène	Méthanol	$0,12 \pm 0,01$	$(5,50 \pm 0,07) \times 10^{-11}$	$(6,60 \pm 0,55) \times 10^{-12}$
Naphtalène	Acétone	$2,80 \pm 0,26$	$(2,10 \pm 0,19) \times 10^{-12}$	$(5,90 \pm 0,54) \times 10^{-12}$
Acénaphthylène	Isoprène	$0,96 \pm 0,08$	$(4,30 \pm 0,60) \times 10^{-10}$	$(4,13 \pm 0,34) \times 10^{-10}$
Acénaphthylène	1,3,5-TMB	$2,17 \pm 0,34$	$(2,42 \pm 0,17) \times 10^{-10}$	$(5,25 \pm 0,82) \times 10^{-10}$
Acénaphthène	Isoprène	$0,61 \pm 0,10$	$(4,30 \pm 0,60) \times 10^{-10}$	$(2,62 \pm 0,43) \times 10^{-10}$
Acénaphthène	1,3,5-TMB	$1,40 \pm 0,34$	$(2,42 \pm 0,17) \times 10^{-10}$	$(3,39 \pm 0,82) \times 10^{-10}$

<sup>a</sup>A température ambiante, unité :  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ; <sup>b</sup>Valeurs recommandées dans la littérature

Les résultats obtenus ci-dessus avec différentes références sont en bon accord pour les trois HAP dans les gammes d'incertitude précisées. La validation du système expérimental, suite à l'étude simultanée de deux composés de référence, conforte les résultats obtenus au cours de ce travail. L'impact majoré de la présence des radicaux OH sur la mesure des cinétiques a été établi à 15 % et a été pris en compte dans la détermination de la constante de vitesse de la réaction (naphtalène + Cl) proposée dans le cadre de ce travail :  $(4,22 \pm 0,46) \times 10^{-12}$ . Cependant, la comparaison de cette constante de vitesse avec celle obtenue dans la seule étude actuellement disponible dans la littérature (Wang et al., 2005) laisse apparaître un désaccord conséquent. En effet, la constante mesurée dans ce travail est plus grande d'un facteur 4,5 environ. Plusieurs arguments sont proposés pour expliquer cette différence. Il est à noter que les mêmes proportions de benzène (utilisé comme « scavenger » des radicaux hydroxyles) ont été utilisées dans les deux études. De plus la constante de vitesse proposée ici, tient compte de l'impact des radicaux OH. De ce fait, la différence observée ne peut donc pas être attribuée à la présence de radicaux hydroxyles dans le cadre de notre étude. La formation importante d'aérosols a été mise en évidence dans ce travail et peut donc être éventuellement un puits

important pour le naphthalène, du fait de sa pression de vapeur saturante plus faible que celles des références utilisées. Bien que la formation de particules n'ait pas été mise en évidence, dans le travail de Wang et al. (2005), elle peut cependant être aussi raisonnablement suspectée. Cependant, des différences notables sont à souligner dans les deux études. Premièrement, l'utilisation de deux références dans ce travail apporte une certaine confiance dans ces résultats du fait du bon accord des constantes de vitesses mesurées pour les réactions des composés de référence avec celles de la littérature. Deuxièmement, l'utilisation d'un solvant tel que le dichlorométhane dans l'étude de Wang peut engendrer l'introduction d'impuretés importantes dans l'enceinte réactionnelle. Or, Wang et al. (2005) ont utilisé la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) pour suivre les différentes espèces en fonction du temps. Ainsi, des problèmes de co-élutions mal appréhendés peuvent éventuellement engendrer des biais dans les mesures cinétiques. Dans le cadre de ce travail, un spectromètre de masse à haute résolution a été utilisé et permet de s'affranchir de ce genre d'artefacts analytiques. Finalement, une étude non publiée dans la littérature (mais ayant fait l'objet de présentations à différents congrès internationaux et d'un rapport de master, Quant et Hewitt, 2004) rapporte une constante de vitesse plus en accord avec celle mesurée dans ce travail (i.e.  $3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

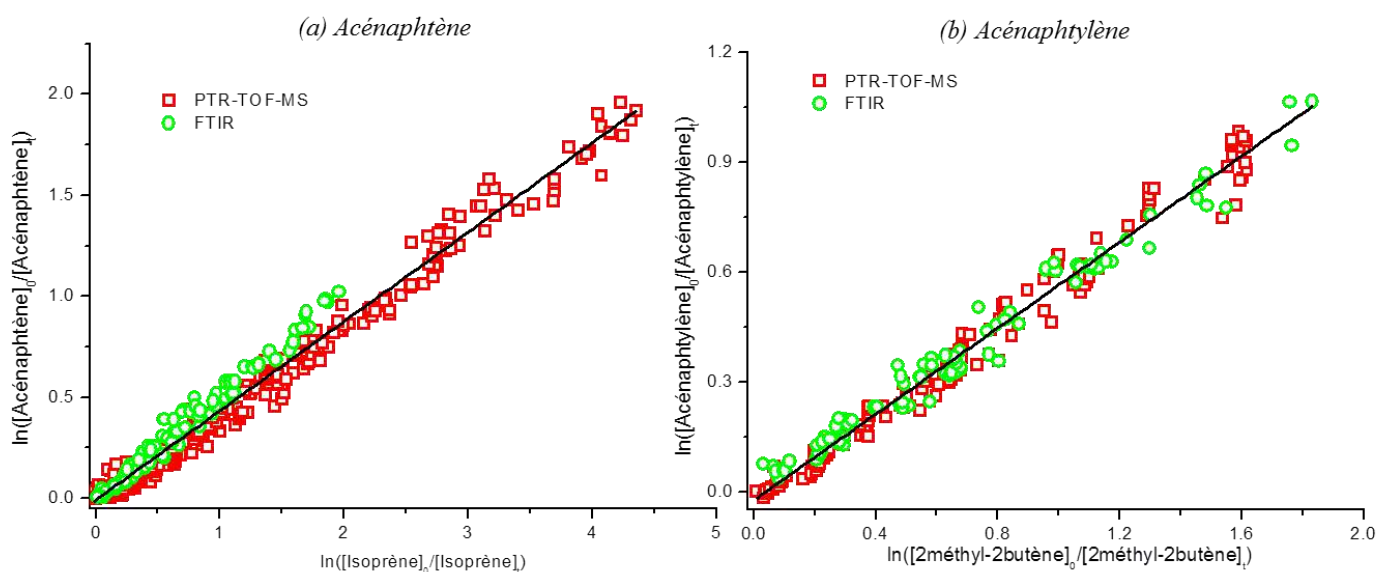
En conclusion, nous avons mesuré, à température ambiante, de nouvelles constantes de vitesse (unité:  $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) :  $(4,22 \pm 0,46) \times 10^{-12}$ ;  $(3,01 \pm 0,82) \times 10^{-10}$  et  $(4,69 \pm 0,82) \times 10^{-10}$  pour les réactions du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène avec le chlore atomique. Du fait de la formation importante d'aérosols dans le milieu réactionnel, ces constantes de vitesse sont à considérer comme des limites supérieures.

### ***IV.2.3 Étude cinétique de l'oxydation des HAP par le radical nitrate***

Parmi l'ensemble des HAP, celui dont la réactivité a été la plus documentée dans la littérature est le naphthalène. Bien que de nombreuses études soient parues à ce jour, seule l'équipe d'Atkinson s'est intéressée à la réaction (naphthalène +  $\text{NO}_3$ ). La constante de vitesse a été déterminée par mesure relative et s'avère dépendante de la concentration en dioxyde d'azote : la stabilité de l'adduit formé lors de l'addition de  $\text{NO}_3$  est en effet dépendante de la concentration de  $\text{NO}_2$ . Si l'adduit peut réagir avec  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}_2$ , la réaction (adduit +  $\text{NO}_2$ ) semble favorisée dans le cas du naphthalène et impacte donc directement la cinétique

d'oxydation de ce HAP par le radical nitrate. Ainsi la constante de vitesse proposée ( $3,65 \times 10^{-28} \times [\text{NO}_2]$ ) est dépendante de la concentration totale en  $\text{NO}_2$  dans le milieu réactionnel. Bien que cette réaction demeure négligeable dans le bilan d'oxydation du naphthalène, elle peut devenir importante en milieu fortement pollué, où les concentrations en oxydes d'azote sont importantes.

L'oxydation de l'acénaphtylène et de l'acénaphène a été peu documentée mais démontre une réactivité importante de ces deux HAP en présence de radicaux nitrates. La mesure des constantes de vitesse a donc, dans un premier temps, été conduite et est présentée dans l'article 5 (Partie III). Une double mesure en ligne par spectroscopie infrarouge (FTIR) et spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS) a permis de déterminer les constantes de vitesse de façon relative. Les différentes droites obtenues sont présentées Figure IV-2.



**Figure IV-2:** Variations relatives des concentrations en HAP en fonction de celles du composé de référence utilisé lors des réactions (acénaphène +  $\text{NO}_3$ ) en utilisant l'isoprène comme référence (a) et (acénaphtylène +  $\text{NO}_3$ ) utilisant le 2-méthyl-2-butène comme référence (b). Les ronds (en vert) et les carrés (en rouge) représentent les données issues de la FTIR et du PTR-TOF-MS respectivement.

Dans le cas du naphthalène, deux expériences de cinétique absolue ont été réalisées. La mesure des radicaux nitrates a été effectuée par spectroscopie d'absorption UV-visible alors que celle du naphthalène a été menée en utilisant la FTIR. Le Tableau IV-3 regroupe les différents résultats obtenus lors de cette étude cinétique.

**Tableau IV-3** : Constantes de vitesse des réactions du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène en présence de radicaux  $\text{NO}_3$ .

Composé	Technique	Coefficient ( $k_{\text{HAP}}/k_{\text{Ref}}$ )	$k$ référence <sup>a</sup>	$k_{\text{HAP}}$ <sup>a</sup>	$k$ littérature <sup>a</sup>
Naphtalène	UV			$(3,34 \pm 1,17) \times 10^{-28}$	$3,65 \times 10^{-28}$ <sup>d</sup>
Acénaphthylène	PTR-TOF-MS	$0,60 \pm 0,03$	$9,38 \times 10^{-12}$ <sup>b</sup>	$(5,63 \pm 0,26) \times 10^{-12}$	$(4,42 \pm 0,42) \times 10^{-12}$ <sup>e</sup>
Acénaphthylène	FTIR	$0,55 \pm 0,03$	$9,38 \times 10^{-12}$ <sup>b</sup>	$(5,16 \pm 0,25) \times 10^{-12}$	$(5,40 \pm 0,80) \times 10^{-12}$ <sup>f</sup>
Acénaphthène	PTR-TOF-MS	$0,43 \pm 0,02$	$7,00 \times 10^{-13}$ <sup>c</sup>	$(3,03 \pm 0,16) \times 10^{-13}$	$(4,16 \pm 0,70) \times 10^{-13}$ <sup>g</sup>
Acénaphthène	FTIR	$0,53 \pm 0,05$	$7,00 \times 10^{-13}$ <sup>c</sup>	$(3,69 \pm 0,34) \times 10^{-13}$	$(4,59 \pm 2,46) \times 10^{-13}$ <sup>f</sup>

<sup>a</sup> A température ambiante, unité :  $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; <sup>b</sup> Atkinson et al., 1988 ; <sup>c</sup> IUPAC ; <sup>d</sup> Calvert et al., 2002; <sup>e</sup> Zhou et Wenger, 2013b ; <sup>f</sup> Atkinson et Aschmann, 1988 ; <sup>g</sup> Zhou et Wenger, 2013a .

L'impact de la concentration en  $\text{NO}_2$  a également été étudié dans ce travail sur les constantes de vitesse pour les réactions de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène avec le radical nitrate. Il apparaît que seule la constante de vitesse de la réaction (acénaphthène +  $\text{NO}_3$ ) peut être impactée dans des concentrations importantes de dioxyde d'azote. Ainsi, la constante suivante a été déterminée ( $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) :  $(3,15 \pm 0,04) \times 10^{-13} + (2,50 \pm 0,17) \times 10^{-27} \times [\text{NO}_2]$ . Les constantes de vitesse déterminées dans ce travail sont en bon accord avec celles proposées dans la littérature. Ces résultats démontrent tout l'intérêt et la complémentarité des deux systèmes analytiques utilisés lors de l'étude.

#### IV.2.4 Temps de vie des différents HAP étudiés dans l'atmosphère

En se basant sur des concentrations moyennes typiques en oxydants atmosphériques, les temps de vie du naphthalène, de l'acénaphthylène ainsi que celui de l'acénaphthène ont été déterminés au cours de ce travail (Tableau IV-4).

**Tableau IV-4** : Temps de vie estimés dans la troposphère pour le naphthalène, l'acénaphthylène et l'acénaphthène, les concentrations en oxydants atmosphériques étant les suivantes :  $[OH]_{12h} = 2 \times 10^6$  molécule  $cm^{-3}$ ,  $[O_3]_{24h} = 7 \times 10^{11}$  molécule  $cm^{-3}$ ,  $[Cl] = 1 \times 10^4$  molécule  $cm^{-3}$ ,  $[NO_3] = 5 \times 10^8$  molécule  $cm^{-3}$  et  $[NO_2] = 2,46 \times 10^{11}$  molécule  $cm^{-3}$ .

HAP	$k_{OH}^a$ ( $\times 10^{-11}$ )	Temps de vie (OH)	$k_{Cl}^a$ ( $\times 10^{-10}$ )	Temps de vie (Cl)	$k_{O_3}^a$ ( $\times 10^{-16}$ )	Temps de vie (O <sub>3</sub> )	$k_{NO_3}^a$ ( $\times 10^{-12}$ )	Temps de vie (NO <sub>3</sub> )
Naphtalène	2,3 <sup>b</sup>	6,0 h	0,042 <sup>c</sup>	275 j	$2,0 \times 10^{-3}$ <sup>f</sup>	82 j	$8,6 \times 10^{-5}$ <sup>e</sup>	270 j
Acénaphthylène	11,0 <sup>c</sup>	1,3 h	4,69 <sup>c</sup>	2,4 j	3,99 <sup>c</sup>	1,0 h	5,30 <sup>c</sup>	6,3 min
Acénaphthène	9,9 <sup>d</sup>	1,4 h	3,01 <sup>e</sup>	3,8 j	$1,8 \times 10^{-3}$ <sup>d</sup>	92 j	0,31 <sup>e</sup>	1,7 h

<sup>a</sup> A température ambiante, unité :  $cm^3$  molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> Brubaker et Hites, 1998 ; <sup>c</sup> Zhou et Wenger, 2013b ; <sup>d</sup> Zhou et Wenger, 2013a ; <sup>e</sup> Ce travail ; <sup>f</sup> Calvert et al., 2002.

Le temps de vie du naphthalène va être principalement lié à la vitesse de sa réaction avec les radicaux hydroxyles. Cependant, dans des atmosphères spécifiques telles qu'en milieu fortement pollué (forte concentration de NO<sub>x</sub>) et dans la couche limite marine (forte concentration de chlore atomique), l'oxydation du naphthalène par le radical nitrate ou le chlore atomique peut être non négligeable et impacter son devenir dans l'atmosphère.

L'acénaphthène présente une réactivité importante avec les radicaux hydroxyles et nitrates. Le temps de vie de ce composé va donc être dépendant de la disponibilité en oxydants. Comme pour le naphthalène, une réelle compétition existe entre l'oxydation par le radical hydroxyle et celle par le chlore atomique en conditions diurnes en présence d'importante concentration de chlore.

L'acénaphthylène possède quant à lui une structure spécifique lui conférant une réactivité bien supérieure avec l'ensemble des oxydants atmosphériques et notamment avec l'ozone. Le temps de vie de ce composé va donc être majoritairement lié à la présence d'ozone et de radicaux nitrates.

L'étude de la réactivité des trois HAP considérés a démontré l'importance potentielle des réactions des radicaux nitrates et du chlore atomique dans le bilan oxydatif de ces composés. En effet, les constantes de vitesse déterminées lors de l'étude des réactions avec le chlore ont permis de mettre en évidence l'importance de cet oxydant dans des atmosphères spécifiques où les concentrations en composés polyaromatiques peuvent aussi s'avérer non négligeables. Cependant, ce travail propose une constante de vitesse pour la réaction (naphthalène + Cl) en



désaccord avec l'unique étude rapportée dans la littérature. De ce fait, des études complémentaires seront nécessaires afin de valider ou discuter les résultats obtenus dans ce travail par d'autres équipes.

### **IV.3 Étude de la formation de l'aérosol organique secondaire**

Comme présenté précédemment, les expériences ont été menées dans le cadre de deux collaborations : l'une avec John Wenger pour étudier la formation des AOS suite à l'oxydation des HAP avec les principaux oxydants diurnes (OH, O<sub>3</sub> et Cl) et la seconde avec Bénédicte Picquet-Varrault pour mettre en évidence la formation d'AOS suite à l'oxydation des HAP par le radical nitrate.

Les expériences ont été conduites, comme pour les études cinétiques, en chambre de simulation atmosphérique, à température ambiante et pression atmosphérique. Les outils analytiques utilisés à Cork ont permis de caractériser la phase gazeuse (PTR-TOF-MS) mais également de mettre en évidence la formation d'AOS en utilisant un SMPS et d'en caractériser la composition chimique grâce à un spectromètre de masse à aérosol (ATOF-MS). Dans le cadre des expériences effectuées au LISA, seule la composition chimique de la phase gazeuse a pu être déterminée en utilisant conjointement un PTR-TOF-MS et un spectromètre d'absorption infrarouge (FTIR). Ici aussi un SMPS a permis de mettre en évidence la formation d'aérosols.

Deux types de précurseurs de radicaux OH ont été utilisés afin d'étudier l'impact des oxydes d'azote sur la formation d'AOS : l'acide nitreux (HONO) pour les études menées en présence de NO<sub>x</sub> et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) comme source de OH en absence d'oxyde d'azote. Les atomes de chlore ainsi que les radicaux nitrates ont été générés comme décrit précédemment. L'ozone a été produit via un générateur d'O<sub>3</sub> et introduit directement dans la chambre. L'ensemble des démarches expérimentales conduites pendant la thèse sont décrites dans la Partie II de ce manuscrit.

### IV.3.1 Réactions (HAP + OH)

#### IV.3.1.1 Mise en évidence de la formation d'aérosols organiques secondaires

L'étude de l'oxydation par les radicaux OH de quatre HAP parmi les plus émis dans l'atmosphère en phase gazeuse a été menée dans le cadre du projet EU FP7 EUROCHAMP 2 SOAP. Il est à noter que bien que les résultats obtenus avec le phénanthrène aient démontré la formation d'AOS et que des produits d'oxydation aient pu être identifiés à la fois en phases gazeuse et particulaire, ceux-ci ne sont pas présentés. En effet, du fait de la pression de vapeur très faible de ce HAP, sa condensation en phase particulaire a été observée de façon importante entraînant un biais dans la détermination des rendements de formation d'AOS ainsi que sur les spectres obtenus par ATOF-MS.

Les différents rendements de formation d'AOS obtenus suite à l'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphène sont présentés dans le Tableau IV-5. Leur calcul a été effectué selon la méthode proposée par Odum et al. (1996).

**Tableau IV-5** : Rendements de formation d'AOS obtenus suite à l'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphène par le radical hydroxyle.

HAP	Précurseur OH	[OH] <sup>a</sup>	[HAP] (mg m <sup>-3</sup> )	$\Delta HC$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	$\Delta M_0$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>b,c</sup>	Rendement (Y) <sup>b,d</sup>
Naphtalène	HONO	$9,0 \times 10^6$	1,82	$1,38 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$
Naphtalène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$3,6 \times 10^6$	1,87	$1,19 \pm 0,10$	$0,17 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
Acénaphthylène	HONO	$6,9 \times 10^6$	2,08	$1,59 \pm 0,10$	$0,73 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,03$
Acénaphthylène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$3,4 \times 10^6$	2,08	$1,83 \pm 0,03$	$1,12 \pm 0,09$	$0,61 \pm 0,01$
Acénaphène	HONO	$8,5 \times 10^6$	1,54	$1,45 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,07$
Acénaphène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$3,8 \times 10^6$	2,13	$1,90 \pm 0,02$	$1,27 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,06$

<sup>a</sup> Unité: molécule cm<sup>-3</sup> ; <sup>b</sup> incertitude sur la mesure égale à  $2\sigma$  ; <sup>c</sup> densité de l'AOS utilisée :  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  ; <sup>d</sup> rendement de formation maximal ;  $\Delta HC$  et  $\Delta M_0$  correspondent à la quantité du composé consommé et à la masse de particules formées (en mg m<sup>-3</sup>) au cours de la réaction respectivement .

Ces résultats démontrent la formation importante d'AOS lors de l'oxydation des différents HAP étudiés (dans une moindre mesure dans le cas du naphthalène). En les comparant avec les différents rendements de formation d'AOS rapportés dans la littérature, celui correspondant à

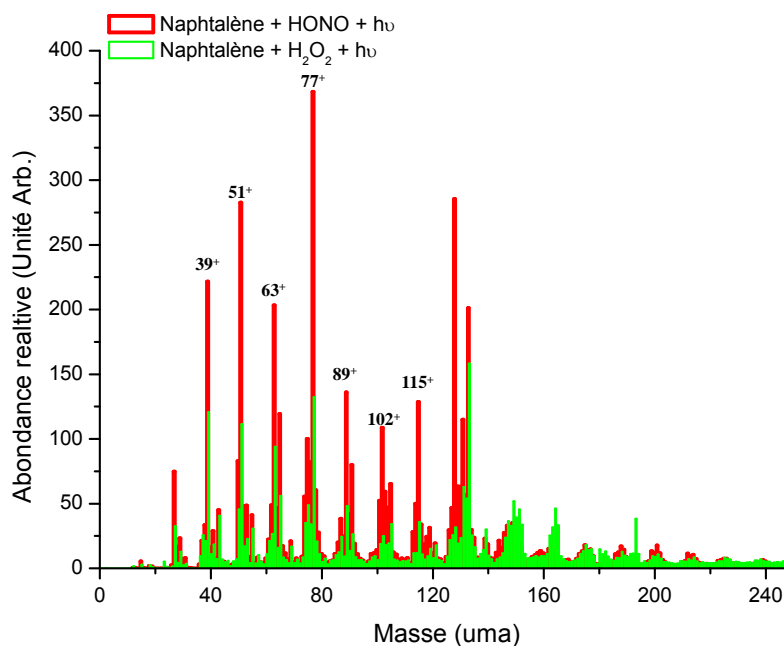
l'oxydation du naphthalène en présence d'oxydes d'azote est en bon accord avec les études précédentes:  $0,22 \pm 0,05$  (Chan et al., 2009);  $0,13 \pm 0,02$  (Shakya and Griffin, 2010);  $0,22 \pm 0,06$  (Kleindienst et al., 2012). Cependant, en absence d'oxyde d'azote, une grande dispersion des résultats a été observée pour le naphthalène :  $0,73 \pm 0,01$  (Chan et al., 2009) ;  $0,28 \pm 0,09$  (Kleindienst et al., 2012). Lors de notre étude, aucune différence significative n'a été observée avec ou sans  $\text{NO}_x$ . Or, Chan et al. (2009) et Kleindienst et al. (2012) ont observé une formation plus importante d'AOS dans ce dernier cas. Cette tendance se retrouve néanmoins dans notre travail pour l'acénaphthylène et l'acénaphthène où les rendements de formation d'AOS sont plus importants. Notons que des travaux antérieurs ont aussi montré que la présence de  $\text{NO}_x$  diminuait sensiblement la formation d'AOS lors de l'oxydation de composés monoaromatiques (Ng et al., 2007a).

#### ***IV.3.1.2 Identification des produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaire***

L'utilisation conjointe du PTR-TOF-MS et de l'ATOF-MS a permis de mettre en évidence la formation de 15, 6 et 10 produits d'oxydation (par OH) du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène respectivement. En se basant sur les composés identifiés, des mécanismes d'oxydation ont été proposés. Les résultats de l'étude sur le naphthalène qui n'ont pas encore fait l'objet d'une publication, seront prochainement intégrés dans un article sur l'intercomparaison entre des résultats obtenus dans la chambre atmosphérique d'Euphore (Valence) sur la même réaction par l'équipe de John Wenger et ceux générés lors de ce travail. Des différences notables ont été observées entre les résultats obtenus dans le cadre de cette étude et ceux publiés à ce jour dans la littérature. Par exemple, ici le composé majoritaire identifié en phase gazeuse est l'anhydride phtalique ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ ) alors que la formation du formylcinnamaldéhyde ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ ) a été démontrée comme majoritaire dans des travaux précédents (Sasaki et al., 1997 ; Chan et al., 2009). L'utilisation du PTR-TOF-MS a permis dans notre étude de discerner les différents produits d'oxydation et de discriminer les composés primaires des secondaires. Une étude comparable a été effectuée à Euphore en utilisant la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) comme système de détection. La comparaison de ces deux travaux devrait permettre d'élucider les différences observées avec les études publiées à ce jour.

### IV.3.1.3 Photooxydation du naphthalène

L'étude des spectres de masse obtenus par ATOF-MS révèle une formation prédominante de produits de type « ouverture de cycle » lors de l'oxydation par OH du naphthalène en présence d'oxydes d'azote. En effet, comme présenté Figure IV-3, le nombre de fragments de faible masse moléculaire est le plus abondant. La présence de ces fragments est liée à la formation majoritaire de produits de type « ouverture de cycle » au sein de l'aérosol. Il est à noter que la distribution granulométrique des aérosols formés suite à l'oxydation du naphthalène en absence d'oxyde d'azote est déplacée vers les tailles les plus petites comparée aux expériences menées en présence de  $\text{NO}_x$  : le diamètre médian se situe en effet à environ 70 nm et 150 nm respectivement. De ce fait, l'efficacité de détection de l'ATOF-MS est plus faible, expliquant ainsi le spectre de masse présenté en Figure IV-3 pour la réaction (naphthalène +  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $h\nu$ ).

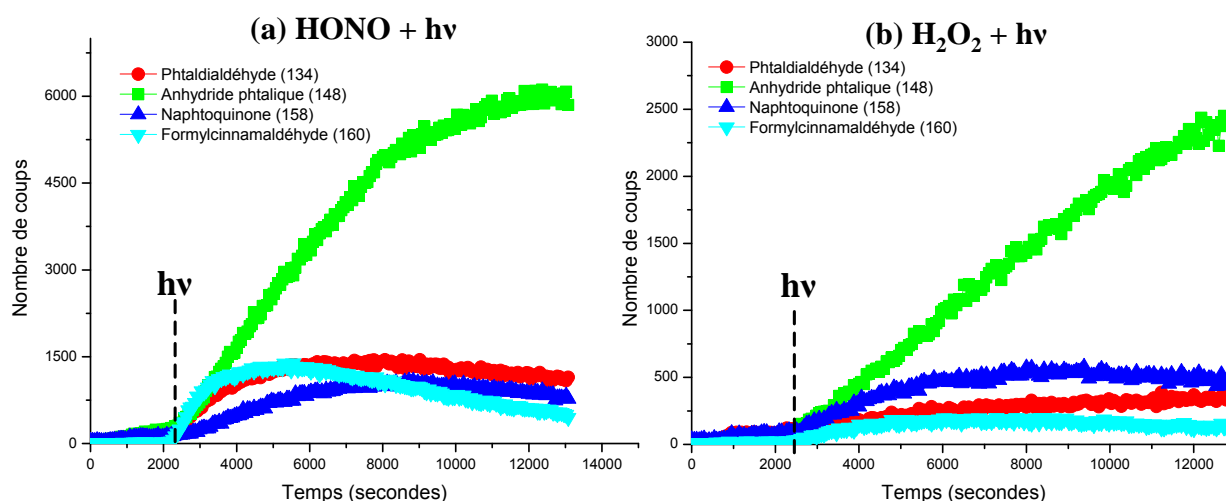


**Figure IV-3** : Spectres de masse (mode positif) obtenus lors de l'étude des réactions (naphthalène +  $\text{HONO}$  +  $h\nu$ ) (rouge) et (naphthalène +  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $h\nu$ ) (vert) par ATOF-MS (utilisé avec un pulse laser à 0,2 mJ).

La contribution plus importante de produits de type « ouverture de cycle » a également été mise en évidence lors de l'analyse de la composition chimique de la phase gazeuse obtenue par PTR-TOF-MS. L'anhydride phtalique est majoritaire en phase gazeuse dans chaque cas. Ces résultats sont assez surprenants si on considère les quelques études publiées à ce jour sur cette réaction. En effet, bien que ce composé ait déjà été identifié, il n'apparaissait pas jusqu'ici comme un produit majoritaire. Contrairement aux conditions utilisées dans les

études menées par l'équipe d'Atkinson (Sasaki et al., 1997; Nishino et al., 2009a), l'irradiation a ici été maintenue tout au long des expériences menées dans ce travail. Ainsi, la formation majoritaire de l'anhydride phtalique peut éventuellement être expliquée par la présence de rayonnement UV-visible continu. Comme présenté dans l'article 7 (Partie III) ainsi que dans l'étude de Wang et al. (2006), la photooxydation de produits tel que le phtaldialdéhyde a permis de mettre en évidence la formation importante d'anhydride phtalique.

Le suivi des concentrations des différents produits tels que la naphtoquinone, le phtaldialdéhyde ou le formylcinnamaldéhyde permet de montrer l'impact des  $\text{NO}_x$  sur le mécanisme d'oxydation du naphtalène. Par exemple, la concentration de naphtoquinone est plus importante en absence d'oxyde d'azote (Figure IV-4). La présence accrue de produits de type « rétention de cycle » corrobore les observations effectuées lors de l'analyse de la phase particulaire. Par contre, la concentration en radicaux hydroxyles ayant été plus grande lors des expériences réalisées en présence d'acide nitreux, la formation des produits d'oxydation apparaît logiquement plus importante mais n'explique pas les différences de réactivité observées ici pour la naphtoquinone.



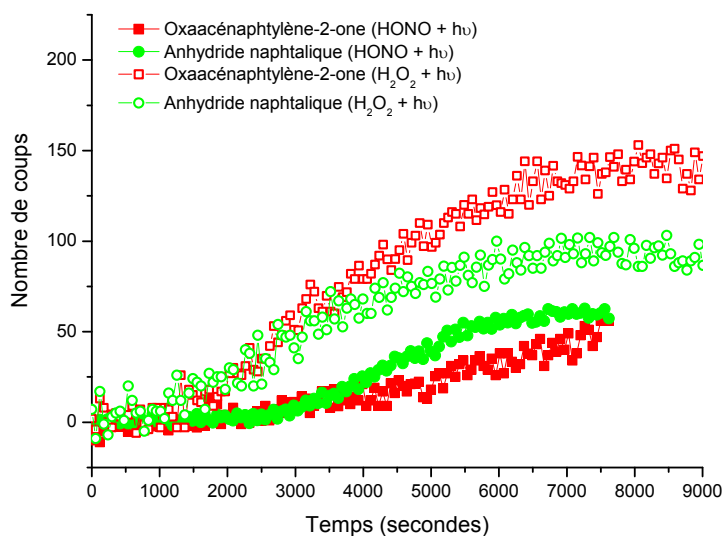
**Figure IV-4 :** Étude de la formation des produits d'oxydation en phase gazeuse lors de la photooxydation du naphtalène en présence (a) et en absence (b) d'oxydes d'azote.

Globalement, les produits identifiés (à l'exception des composés nitrés) sont identiques et démontrent la formation de composés polyfonctionnalisés. Contrairement aux études

précédentes ayant caractérisé la composition particulaire, peu d'acides ont été identifiés par ATOF-MS. L'identification d'espèces acides en phase gazeuse s'est également avérée difficile du fait des pressions de vapeur très faibles de composés tels que l'acide phtalique (acide le plus présent en phase particulaire lors de l'oxydation du naphthalène par le radical OH; Kautzman et al., 2010). Afin de mieux caractériser et quantifier les espèces présentes en phase particulaire, l'analyse prochaine des différents filtres collectés lors de ces expériences s'avérera pertinente.

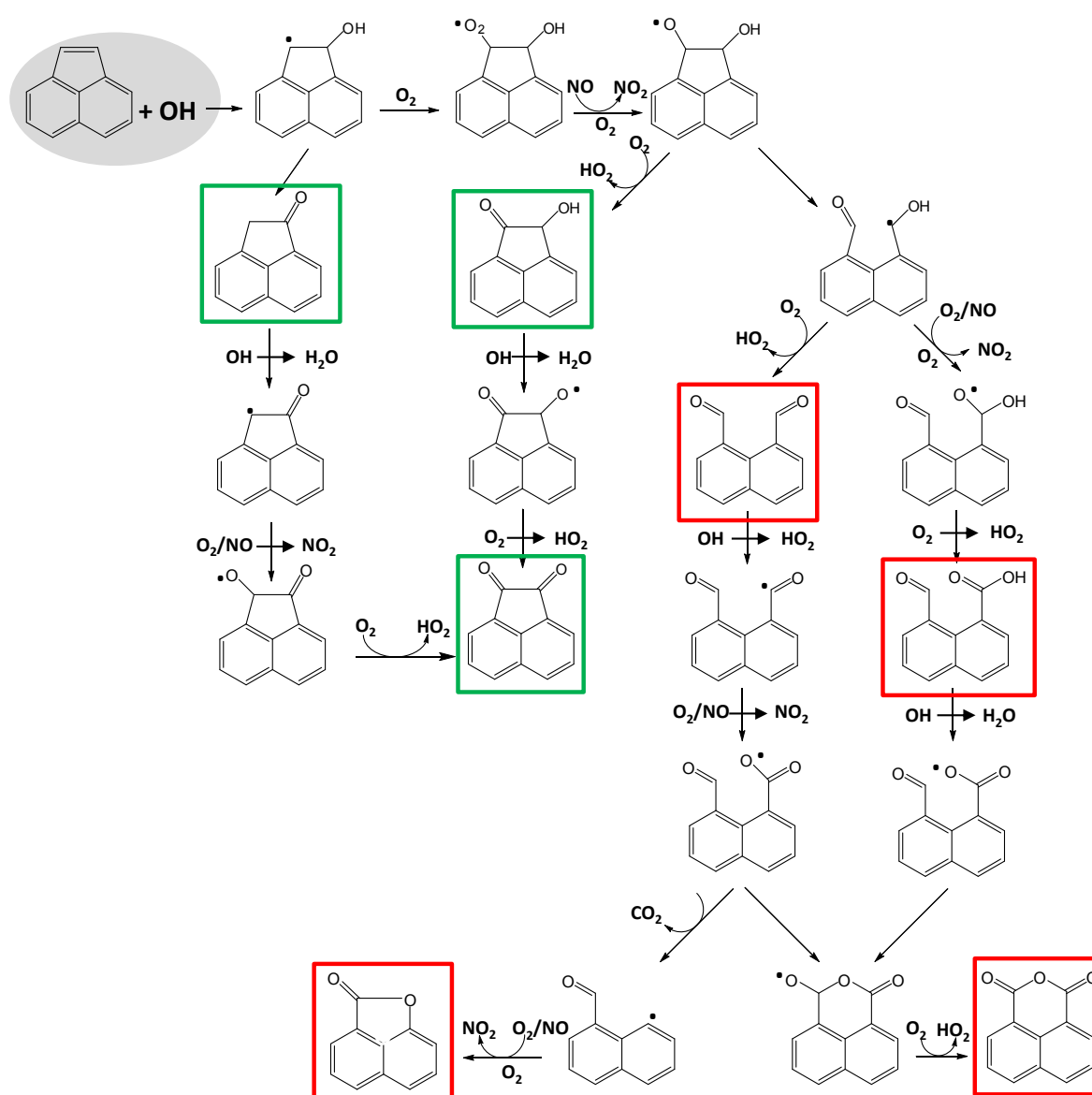
#### IV.3.1.4 Photooxydation de l'acénaphthylène

L'analyse de la composition chimique des phases gazeuse et particulaire a permis l'identification de six produits oxygénés lors de la réaction de l'acénaphthylène avec le radical hydroxyle. Aucun composé nitré n'a en revanche été identifié lors des expériences menées en présence d'oxydes d'azote. Les différents produits sont : l'acénaphthénone, l'oxaacénaphthylène-2-one ; l'acénaphthénonequinone ; le naphthalène-1,8-dicarbaldéhyde ; le l'anhydride naphthalique et l'acide 1,8-naphthalaldéhydique. Bien que ceux-ci soient identiques en présence et en absence de  $\text{NO}_x$ , leurs concentrations diffèrent sensiblement. Les produits de type « ouverture de cycle » comme l'oxaacénaphthylène-2-one ou encore l'anhydride naphthalique sont plus abondants en phases gazeuse et particulaire en absence d'oxyde d'azote (Figure IV-5).



**Figure IV-5 :** Suivi de la formation de l'oxaacénaphthylène-2-one (en rouge) et de l'anhydride naphthalique (en vert) lors de la réaction de l'acénaphthylène avec le radical hydroxyle en présence (marqueurs pleins) et en absence de  $\text{NO}_x$  (marqueurs vides).

Ces observations couplées à l'analyse des spectres de masse obtenus lors de la caractérisation de la phase particulaire par ATOF-MS démontrent des rapports de branchement différents. En effet, la présence importante de fragments de faible masse moléculaire induit une contribution plus grande de produits de type « ouverture de cycle » lors de la photooxydation de l'acénaphthylène en absence de  $\text{NO}_x$ . Au contraire, la faible abondance de fragments de masse inférieure à 115 uma, lors des expériences menées avec HONO, démontrent la formation plus importante de produits de type « rétention de cycle » tels que l'acénaphthènequinone ou l'acénaphthénone. Le mécanisme global d'oxydation présenté Figure IV-6 montre les différentes voies proposées pour expliquer la formation des produits observés.



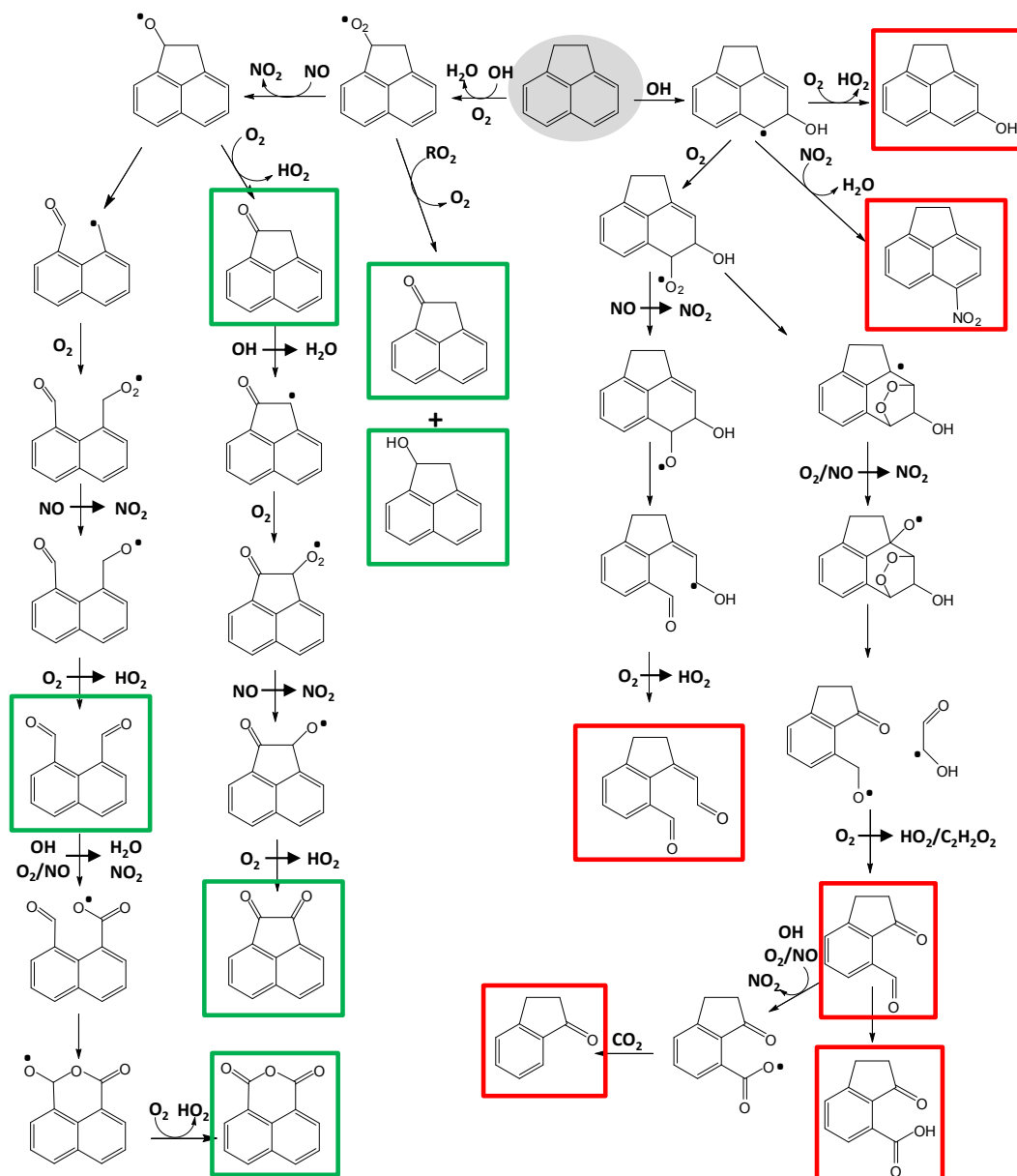
**Figure IV-6 :** Proposition de mécanisme d'oxydation de l'acénaphthylène en présence de radicaux hydroxyles et d'oxydes d'azote. Les encadrés rouges correspondent aux produits de type « ouverture de cycle » alors que les encadrés vert cernent les produits de type « rétention de cycle ».

La réaction (acénaphylène + OH) est dominée par l'addition du radical hydroxyle sur la double liaison non aromatique, entraînant la formation d'un adduit OH-acénaphylène. Celui-ci réagit instantanément avec O<sub>2</sub> pour former un radical peroxyde (RO<sub>2</sub>). Ce dernier réagit en présence de monoxyde d'azote ou d'un autre radical RO<sub>2</sub> pour former un radical alcoyle (RO). La présence de NO<sub>x</sub> impacte le devenir de ce radical alcoyle. La voie privilégiée en absence d'oxyde d'azote est reportée sur la droite de la Figure IV-6. Les produits encadrés en rouge sont majoritaires dans ces conditions expérimentales. L'existence d'une telle compétition due à la présence d'oxydes d'azote a par exemple déjà été observée dans le cas de la photooxydation du naphthalène dans ce travail. La structure particulière de l'acénaphylène lui confère donc une réactivité propre qui apparaît différente de celle des autres HAP tel que le naphthalène.

#### ***IV.3.1.5 Photooxydation de l'acénaphène***

Les produits identifiés en phases gazeuse et particulaire sont similaires à ceux déterminés dans deux travaux précédents (Reisen and Arey, 2002 ; Zhou and Wenger, 2013a) : l'acénaphénone ; l'acénaphénol ; l'acénaphènequinone ; le naphthalène-1,8-dicarbaldéhyde ; un dialdéhyde ; l'anhydride naphthalique ; le nitroacénaphène ; l'indanone ; l'indanone carbaldéhyde ; l'acide 3-oxoindan-4-carboxylique. Ce travail démontre aussi la formation de produits issus de processus secondaires qui n'avaient jusque-là jamais été identifiés. Comme lors de l'étude précédente, l'abondance des différents produits est fortement dépendante de la concentration en oxydes d'azote. Néanmoins, la formation de composés de type « ouverture de cycle » est majoritaire dans tous les cas. L'impact des oxydes d'azote est, ici, non pas sur l'évolution du radical alcoyle mais se fait directement lors de la première étape d'oxydation. Comme présenté Figure IV-7, l'oxydation de l'acénaphène s'initie par addition du radical hydroxyle, suivie de la formation d'un adduit, ou par arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical OH. Cette compétition plus ou moins importante existe également pour les autres composés aromatiques. Différentes études (Calvert et al., 2002 ; Atkinson et Arey, 2007) ont cependant montré qu'elle est négligeable, voire inexistante, dans le cas des HAP (jusqu'à 10 % d'arrachement dans le cas des réactions de HAP-alkylés avec OH).





**Figure IV-7 :** Mécanisme proposé pour la réaction de l'acénaphthène avec le radical OH en présence d'oxydes d'azote. Les encadrés rouges correspondent aux produits d'addition du radical OH et les encadrés verts à ceux de l'arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical hydroxyle.

Lors de l'oxydation de l'acénaphthène par le radical OH en présence d'oxydes d'azote, le processus est principalement gouverné par l'addition du radical sur une double liaison. La formation des différents produits encadrés en rouge dans la Figure IV-7 est majoritaire. En revanche, en absence d'oxyde d'azote, la réaction d'arrachement devient compétitive. Bien qu'il soit difficile d'utiliser l'ATOF-MS de façon quantitative, les données obtenues par le PTR-TOF-MS illustre cette compétition. En effet, le signal important identifié à la masse  $m/z$

169 (correspondant à l'acénaphthène protoné), en absence de  $\text{NO}_x$ , met en évidence l'importance de la voie d'arrachement dans ces conditions. De plus, les différences observées pour les principaux produits en phase gazeuse mettent en relief l'importance de la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène dans le mécanisme d'oxydation de l'acénaphthène. La stabilité de l'adduit formé lors de l'addition du radical OH sur une des doubles liaisons des noyaux benzéniques apparaît dépendante de la concentration en oxydes d'azote. Il est cependant difficile de déterminer une valeur du rapport de branchement du fait de l'absence d'outils analytiques permettant d'obtenir une quantification des différents composés en phases gazeuse et particulaire, à ce stade de l'étude.

### ***IV.3.2 Étude de l'ozonolyse de l'acénaphthylène***

Globalement, l'impact de l'oxydation des HAP en phase gazeuse par l'ozone est limité du fait de constantes de vitesse très faibles. Cependant, la structure particulière de l'acénaphthylène lui confère une grande réactivité. L'étude de la formation d'AOS suite à l'ozonolyse de l'acénaphthylène a donc été effectuée dans le cadre du projet SOAP. Le cyclohexane a été utilisé dans certaines expériences afin de limiter l'impact des radicaux hydroxyles pouvant être formés au cours de la réaction (acénaphthylène +  $\text{O}_3$ ).

#### ***IV.3.2.1 Mise en évidence de la formation d'AOS***

Les rendements de formation ont été déterminés en utilisant la même démarche que celle décrite précédemment. En comparaison de sa réaction avec OH, l'ozonolyse de l'acénaphthylène est également une source importante d'AOS (Tableau IV-6). Aucun impact significatif des radicaux hydroxyles générés au cours des processus d'oxydation n'a été observé.

**Tableau IV-6** : Rendements de formation d'AOS déterminés lors de l'étude de l'ozonolyse de l'acénaphthylène.

Expérience	[Cyclohexane] (ppm)	[HAP] (mg m <sup>-3</sup> )	$\Delta HC$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta M_0$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>a, b</sup>	Rendement (Y) <sup>a, c</sup>
Expérience-1a	0	2,00	1,83 ± 0,04	0,68 ± 0,01	0,37 ± 0,02
Expérience-1b	0	2,10	2,01 ± 0,03	0,58 ± 0,04	0,28 ± 0,03
Expérience-2a	80	2,13	1,74 ± 0,04	0,43 ± 0,01	0,25 ± 0,02
Expérience-2b	80	2,00	1,86 ± 0,04	0,43 ± 0,03	0,23 ± 0,05
Expérience-2c	80	2,10	1,95 ± 0,02	0,53 ± 0,05	0,27 ± 0,05

<sup>a</sup> Incertitude sur la mesure égale à  $2\sigma$  ; <sup>b</sup> densité de l'AOS utilisée : 1,4 g cm<sup>-3</sup> ; <sup>c</sup> rendement de formation maximal ;  $\Delta HC$  et  $\Delta M_0$  correspondent à la quantité du composé consommé et à la masse de particules formées (en mg m<sup>-3</sup>) au cours de la réaction respectivement .

#### IV.3.2.2 Étude de la formation de l'aérosol organique secondaire lors de la réaction d'ozonolyse de l'acénaphthylène

La composition chimique des phases gazeuse et particulaire a été caractérisée en utilisant comme précédemment un PTR-TOF-MS et un ATOF-MS. 8 produits ont été identifiés : le naphthaldéhyde ; l'acénaphthylène-époxyde ; l'oxaacénaphthylène-2-one ; l'hydroxyl-naphthaldéhyde ; l'acénaphthènequinone ; le naphthalène-1,8-dicarbaldéhyde ; l'anhydride naphthalique et un ozonide secondaire. Ceux-ci sont présents, à la fois en phases gazeuse et particulaire à l'exception de l'oxaacénaphthylène-2-one. Ces composés sont comparables à ceux rapportés dans deux études précédentes (Reisen and Arey, 2002 ; Zhou and Wenger, 2013b). Les techniques en ligne utilisées dans ce travail ont aussi permis de mettre en évidence la formation de produits considérés comme des artéfacts analytiques dans ces travaux antérieurs. Par exemple, la présence du naphthaldéhyde en phases gazeuse et particulaire démontre que ce composé est un produit d'oxydation de l'ozonolyse de l'acénaphthylène. De plus, l'acénaphthènequinone et l'acénaphthylène-époxyde ont été identifiés ici pour la première fois. Ainsi un mécanisme global, présenté Figure IV-8, a pu être proposé.



### IV.3.3 Étude des réactions (HAP + Cl)

Comme démontré lors de l'étude cinétique, la réactivité des HAP avec le chlore atomique est importante et peut dans certaines atmosphères spécifiques être un processus d'oxydation compétitif.

#### IV.3.3.1 Mise en évidence de la formation d'AOS

Les résultats obtenus pour les différentes expériences sont présentés dans le Tableau IV-7. La méthode de détermination des rendements de formation d'AOS est la même que celle utilisée précédemment.

**Tableau IV-7** : Rendements de formation d'AOS obtenus suite à l'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphène initiée par le chlore atomique.

HAP	[HAP] (mg m <sup>-3</sup> )	$\Delta HC$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta M_0$ (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>a,b</sup>	Rendement (Y) <sup>a,c</sup>
Naphtalène	1,87	0,75 ± 0,04	0,68 ± 0,06	0,91 ± 0,05
Acénaphthylène	2,13	2,09 ± 0,03	1,77 ± 0,01	0,85 ± 0,07
Acénaphène	2,00	1,98 ± 0,02	1,98 ± 0,02	0,98 ± 0,09

<sup>a</sup> Incertitude sur la mesure égale à 2 $\sigma$  ; <sup>b</sup> densité de l'AOS utilisée : 1,4 g cm<sup>-3</sup> ; <sup>c</sup> rendement de formation maximal ;  $\Delta HC$  et  $\Delta M_0$  correspondent à la quantité du composé consommé et à la masse de particules formées (en mg m<sup>-3</sup>) au cours de la réaction respectivement .

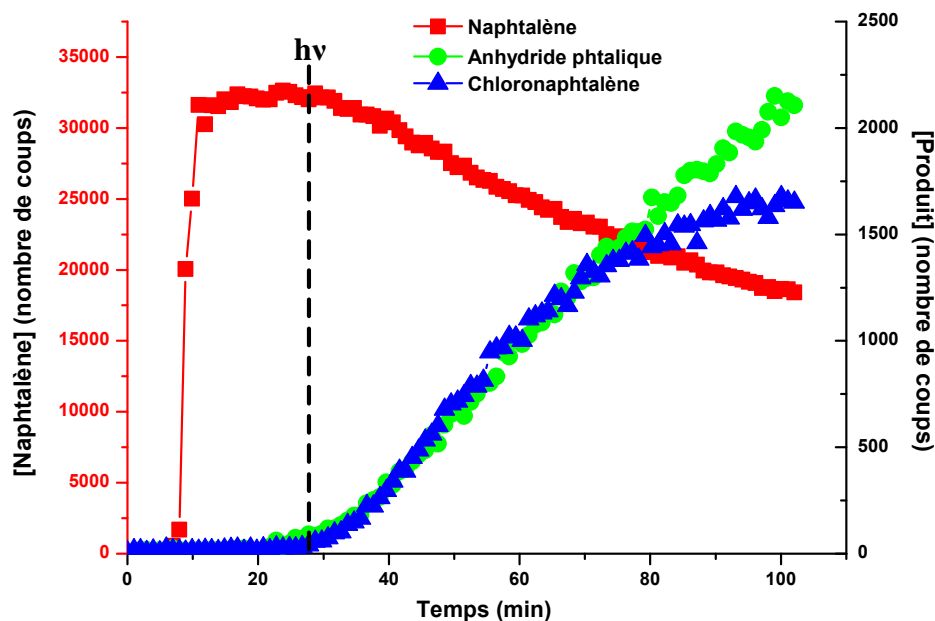
Les rendements déterminés montrent une formation très importante d'AOS dans nos conditions expérimentales. Ceci peut être partiellement expliqué par le fait que l'addition de chlore sur les différents HAP ainsi que la formation de produits polyfonctionnalisés entraîne la formation d'espèces disposant d'une très faible volatilité.

#### IV.3.3.2 Étude mécanistique des réactions (HAP + Cl)

- Étude de la réaction (naphtalène + Cl)

Comme discuté précédemment, l'impact des radicaux hydroxyles présents dans le mélange réactionnel sur la réaction (naphtalène + Cl) est important. Sans l'utilisation de pièges à radicaux OH (« scavenger »), la dégradation du naphtalène mais également la formation des produits d'oxydation sont biaisées. De ce fait, une grande quantité de benzène a été injectée afin de limiter au mieux l'impact de cette chimie secondaire. Six produits ont été identifiés

pour la première fois en phases gazeuse et particulaire (le coumarin ; l'anhydride phtalique ; le chloronaphtalène ; le chloroanhydride phtalique ; le chloronaphtoquinone et le dichloronaphtalène). La présence d'anhydride phtalique et de chloronaphtalène (Figure IV-9), illustre la compétition importante entre la réaction d'addition de chlore atomique sur une double liaison et celle d'arrachement d'un atome d'hydrogène. Contrairement au cas de la réaction (naphtalène + OH) où celle-ci est négligeable, les deux voies sont ici à considérer.



*Figure IV-9 : Produits d'oxydation majoritaires et suivi de la décroissance du naphthalène en phase gazeuse lors de la réaction (naphthalène + Cl).*

Il est cependant difficile de discriminer quelle voie est majoritaire du fait de l'absence de données quantitatives. Toutefois, suite à l'analyse de la composition chimique de la phase particulaire qui montre la présence importante de fragments de faible masse moléculaire (article 2), la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène conduisant à la formation de produits de type « ouverture de cycle » (e.g. anhydride phtalique) semble favorisée.

- *Étude de la réaction (acénaphthylène + Cl)*

L'étude mécanistique de l'oxydation de l'acénaphthylène initiée par le chlore atomique montre également une compétition entre les processus d'arrachement et d'addition, mais cette fois, l'addition du chlore concerne la double liaison non aromatique. L'identification de huit produits détectés en phases gazeuse et particulaire illustre cette compétition: la présence de

produits chlorés tels que le chloroacénaphthylène, le chloroacénaphthylène, le chloroacénaphthènequinone, le dichloroacénaphthylène et le dichloroacénaphthylène est liée à l'addition d'un atome de chlore sur la double liaison non aromatique. Au contraire, la présence importante de composés non chlorés en phases gazeuse et particulaire, comme l'acénaphthénol, l'acénaphthènequinone et l'anhydride naphthalique, montre l'importance de la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène. Du fait de la structure spécifique de l'acénaphthylène, les processus d'addition ou d'arrachement se déroulent sur la double liaison n'appartenant pas aux deux noyaux benzéniques. La formation de produits secondaires tels que le chloroacénaphthènequinone ou la dichloroacénaphthylène a également été observée.

- *Étude de la réaction (acénaphthène + Cl)*

L'acénaphthène possède une liaison saturée au sein de sa structure chimique, aussi sa réaction avec le chlore se fait principalement via l'arrachement d'un atome d'hydrogène. L'analyse de la composition chimique des phases gazeuse et particulaire confirme la formation majoritaire de produits issus de la voie d'arrachement (acénaphthène ; acénaphthénol ; acénaphthènequinone ; naphthalène-1,8-dicarbaldéhyde ; acénaphthène-hydroxyde et anhydride naphthalique). Cependant, l'identification de produits chlorés en phases gazeuse et particulaire (chloroacénaphthène ; dichloroacénaphthène ; dichloroacénaphthène) indique également que l'addition d'un atome de chlore (bien que minoritaire) est possible. Comme précédemment, l'oxydation de produits primaires et la formation de produits secondaires subséquents ont été mises en évidence. Ainsi, un mécanisme global d'oxydation de l'acénaphthène par le chlore atomique a été proposé (Figure IV-10).

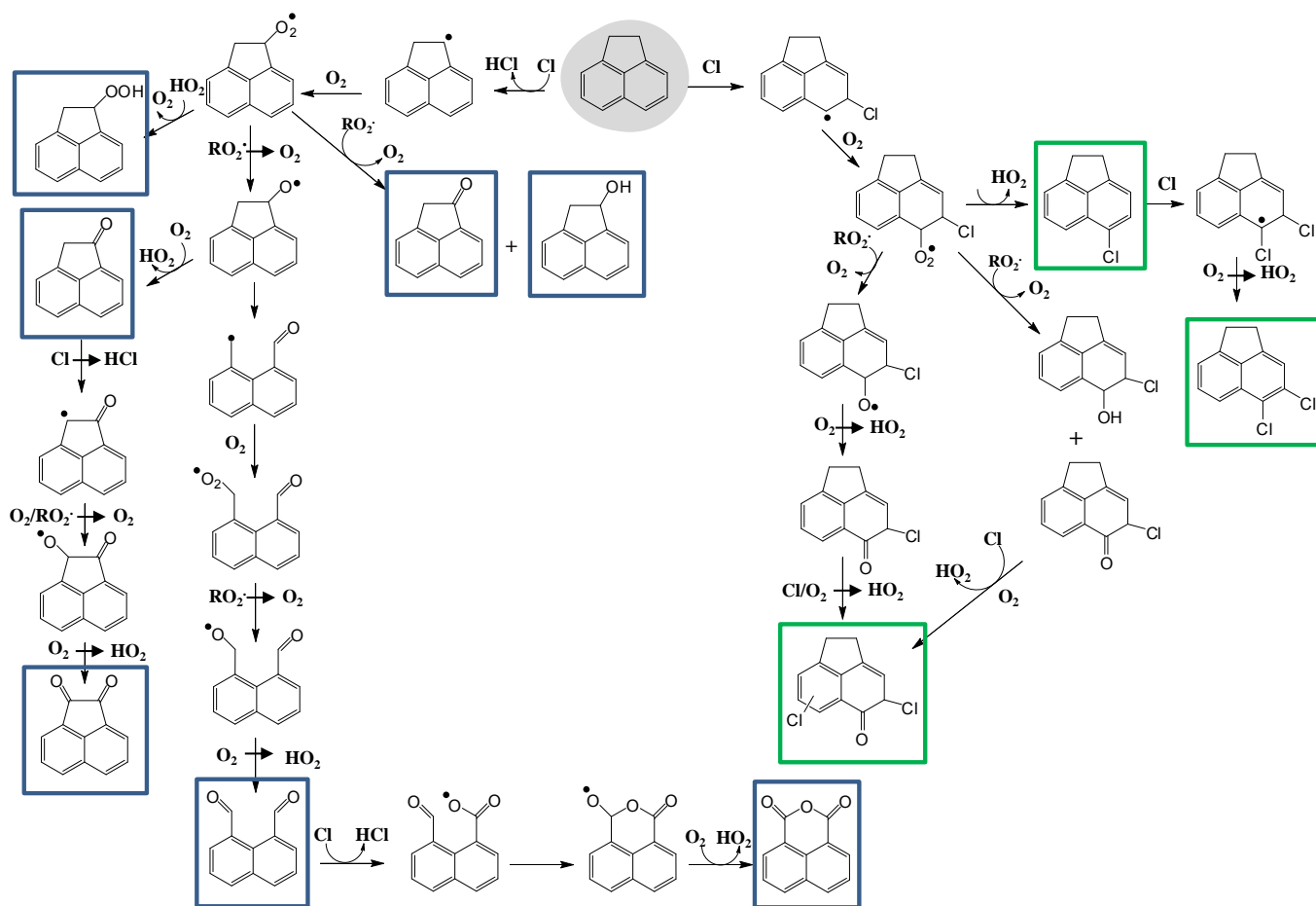


Figure IV-10 : Mécanisme proposé pour la réaction du chlore atomique avec l'acenaphthène.



### IV.3.4 Étude des réactions (HAP + NO<sub>3</sub>)

#### IV.3.4.1 Mise en évidence de la formation d'AOS

La détermination des rendements de formation d'AOS (Tableau IV-8) a été entreprise afin d'évaluer le potentiel des HAP à former des AOS suite à leur réaction avec le radical nitrate.

**Tableau IV-8 :** Rendements de formation d'AOS déterminés pour les réactions du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène avec le radical nitrate.

Composé	[HAP] <sup>a</sup>	$\Delta HC^{a,b}$	$\Delta M_0^c$	Rendement (Y) <sup>d</sup>
Naphtalène	6,14	2,06 ± 0,08	0,36	0,18
Naphtalène	6,35	2,00 ± 0,03	0,56	0,28
Acénaphthylène	1,94	1,81 ± 0,01	0,81	0,45
Acénaphthylène	1,94	1,73 ± 0,01	0,62	0,36
Acénaphthylène	3,38	2,72 ± 0,01	0,65	0,23
Acénaphthylène	3,17	2,84 ± 0,01	0,80	0,28
Acénaphthène	0,92	0,46 ± 0,01	0,26	0,56
Acénaphthène	2,87	2,43 ± 0,02	1,46	0,59
Acénaphthène	0,26	0,10 ± 0,01	0,030	0,32
Acénaphthène	7,98	4,11 ± 0,06	0,68	0,17

<sup>a</sup> Unité: mg m<sup>-3</sup> ; <sup>b</sup> incertitude sur la mesure égale à 2σ ; <sup>c</sup> densité de l'AOS utilisée : 1,4 g cm<sup>-3</sup> ;

<sup>d</sup> Rendement de formation maximal ; ΔHC et ΔM<sub>0</sub> correspondent à la quantité du composé consommé et à la masse de particules formées (en mg m<sup>-3</sup>) au cours de la réaction respectivement .

Les résultats obtenus ci-dessus montrent une propension importante des différents HAP à former des AOS suite à leur réaction avec le radical nitrate. Notons néanmoins une grande variabilité des valeurs de rendement induite notamment par la configuration de la CSA qui n'est pas optimale pour étudier la formation d'AOS du fait d'un rapport volume sur surface défavorable à leur stabilité.

#### IV.3.4.2 Étude mécanistique des réactions (HAP + NO<sub>3</sub>)

L'utilisation de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) en parallèle de la spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS) a permis de caractériser l'évolution de la composition chimique de la phase gazeuse en présence de NO<sub>3</sub>. Ceci s'est avéré judicieux puisque la formation de composés comme des nitrates organiques ou des peroxy-nitrates, identifiés via l'analyse FTIR, n'a pas été mise en évidence par le PTR-TOF-MS lors de l'étude des réactions du naphthalène et de l'acénaphthène.

- *Étude de la réaction (naphthalène + NO<sub>3</sub>)*

Les différents produits détectés : le naphthol, la naphthoquinone, le nitronaphthalène, l'hydroxyl-nitronaphthalène, sont en bon accord avec ceux identifiés préalablement par Sasaki et al. (1997). En effet, le nitronaphthalène apparaît être le composé majoritaire en phase gazeuse. Cependant, des différences notables existent entre les deux études. D'une part, l'identification du formylcinnamaldéhyde via le PTR-TOF-MS, non mis en évidence dans l'étude de Sasaki et al. (1997), montre que la voie liée à la formation d'un radical peroxy dans le mécanisme d'oxydation du naphthalène est non négligeable (Figure IV-11) contrairement à ce qui était stipulé jusqu'à présent (Sasaki et al., 1997). De plus, la formation de nitrates organiques (à 850 cm<sup>-1</sup> et 1280 cm<sup>-1</sup>) et dans une moindre mesure, de peroxy-nitrates (à 770 cm<sup>-1</sup>) est induite par un chemin réactionnel jamais proposé dans la littérature, que ce soit en phase gazeuse ou particulaire. Comme proposé dans le mécanisme d'oxydation du naphthalène (Figure IV-11), la formation de ces produits est issue de l'addition d'O<sub>2</sub> sur l'adduit formé par addition du radical nitrate sur une double liaison. D'autre part, l'ion 189, identifié par Sasaki et al. (1997) comme correspondant à l'hydroxyl-nitronaphthalène, est issu de deux isomères : l'un primaire identifié dans ce travail comme un nitrate organique et l'hydroxyl-nitronaphthalène formé dans un second temps suite à l'oxydation du naphthol par le radical nitrate. Bien que la voie d'oxydation majoritaire du naphthalène soit liée à la réaction (adduit + NO<sub>2</sub>) et à la formation de nitronaphthalène, l'addition d'O<sub>2</sub> sur l'adduit formé conduisant à la formation de produits oxygénés et nitrés de haut poids moléculaire, devrait aussi jouer un rôle non négligeable dans la formation de l'AOS.





composition chimique des phases gazeuse et particulaire. La formation de composés oxygénés est similairement majoritaire. Une première étude avait démontré la seule formation de nitroacénaphène lors de l'oxydation de l'acénaphène par le radical nitrate (Arey et al., 1989). Dans notre travail, l'acénaphènone a été identifiée par spectrométrie de masse comme étant le composé le plus présent en phase gazeuse. Le naphthalène-1,8-dicarbaldéhyde et le nitroacénaphène ont également été observés. L'analyse des spectres infrarouge a également permis de mettre en évidence la formation de nitrates organiques et de peroxy-nitrates, non identifiés auparavant via la spectrométrie de masse. Leur structure a été déterminée en se basant sur les différentes réactions possibles, proposées dans le mécanisme d'oxydation présenté Figure IV-13.

La formation de nitroacénaphène passe par la voie d'addition du radical nitrate sur une double liaison. Cependant, comme pour les réactions avec les radicaux hydroxyles ou le chlore atomique, la voie d'arrachement apparaît prépondérante comme le montre la formation majoritaire de l'acénaphènone. De plus, l'analyse de la composition chimique des phases gazeuse et particulaire effectuée dans l'étude de Zhou et Wenger (2013a) corrobore ces observations. Il est à noter cependant que l'acénaphénol n'a pas été identifié ici, démontrant que la réaction ( $RO_2 + RO_2$ ) conduisant à la formation d'alcools et de composés carbonylés est peu importante (Figure IV-13).



L'analyse de la composition particulaire a été effectuée dans le cadre des expériences menées à Cork avec un ATOF-MS. Une analyse quantitative des spectres n'a également pas été envisageable. L'analyse des différents filtres collectés lors de ce projet permettra néanmoins d'obtenir des informations importantes sur la composition chimique de l'aérosol.

## **IV.4 Étude du vieillissement de l'aérosol organique secondaire issu de l'oxydation de HAP en phase gazeuse**

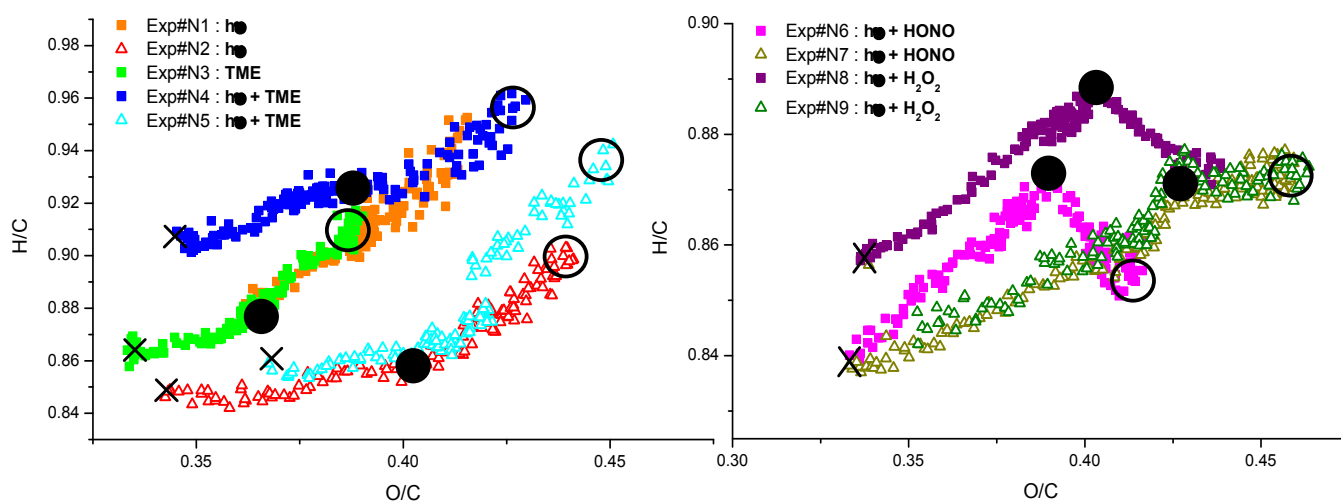
### ***IV.4.1 Protocole expérimental***

L'étude du vieillissement de l'aérosol a été menée dans le cadre d'une collaboration avec Neil Donahue de l'université de Carnegie Mellon (Pittsburgh). Les expériences se sont déroulées en chambres de simulation atmosphérique de 10 m<sup>3</sup> et 12 m<sup>3</sup>. L'utilisation d'un spectromètre de masse à aérosol à haute résolution (HR-AMS) a permis de caractériser la composition chimique de l'aérosol afin d'identifier et de suivre l'évolution des différents produits présents en phase particulaire. Les aérosols ont été formés suite à l'oxydation du naphthalène par les radicaux hydroxyles, soit lors de l'ozonolyse de l'acénaphthylène. Dans un premier temps, l'impact de la photochimie au cours de la formation des AOS a été étudié pour discriminer l'effet de la photolyse directe sur la distribution des produits d'oxydation et plus globalement sur la composition chimique de l'aérosol. Dans un second temps, différents processus radicalaires ont été testés afin d'étudier l'évolution de l'aérosol lors de son vieillissement. L'impact direct de la photolyse, des réactions des radicaux hydroxyles et de leurs effets cumulés ont ainsi été évalués. Une série d'expériences a permis de discriminer l'ensemble de ces processus pour chaque HAP. Les différentes conditions expérimentales s'y rapportant sont détaillées dans l'article 7 (Partie III).

### ***IV.4.2 Étude du vieillissement de l'aérosol issu de l'oxydation du naphthalène***

L'évolution de la composition chimique de l'aérosol au cours des processus de vieillissement a été étudiée et est proposée sous la forme d'un diagramme de van Krevelen (O/C vs H/C) et d'un « triangle plot » ( $f_{43}$  vs  $f_{44}$ ), représentation développée par Ng et al. (2010). Lors des différents processus de vieillissement, une forte augmentation de la composante  $f_{44}$  (ion m/z

44 normalisé par la masse totale de composés organiques), correspondant à des fragments  $\text{CO}_2^+$ , a été observée dans les différentes expériences à l'exception de celles dont le vieillissement a eu lieu dans l'obscurité. L'augmentation du rapport  $f_{44}$  couplée à la diminution du rapport  $f_{43}$  est liée à une augmentation du degré d'oxydation de la phase particulaire. L'utilisation du diagramme de van Krevelen permet de discriminer les processus de vieillissement. Ainsi, au cours des expériences (Exp#N1 à N5 ; Figure IV-14) conduites en utilisant le TME (tétraméthyléthylène) comme précurseur de radicaux hydroxyles, lors de la phase de vieillissement en présence ou en absence de lumière, une pente positive est systématiquement observée comme présenté sur la Figure IV-14. Ceci traduit un enrichissement de la phase condensée en atomes d'hydrogène et d'oxygène.



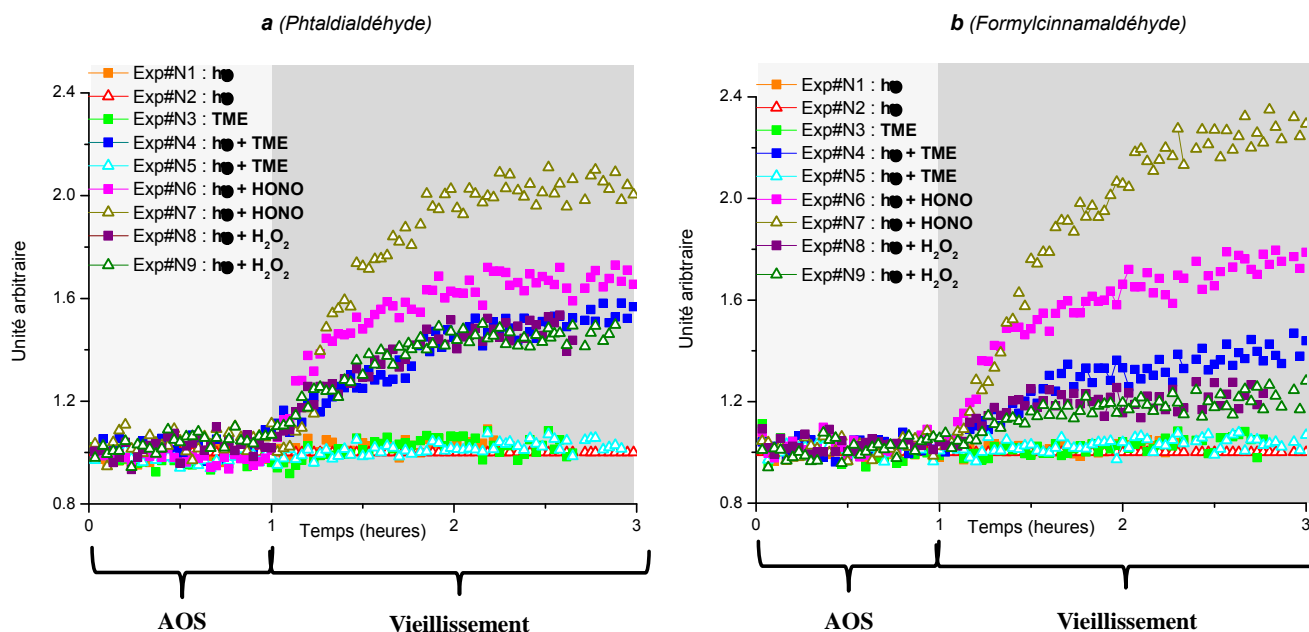
**Figure IV-14** : Diagramme de van Krevelen obtenu lors de l'étude du vieillissement suite à l'oxydation du naphthalène. Les croix ainsi que les cercles pleins et vides indiquent le début de la formation d'AOS ainsi que le début et la fin de la phase de vieillissement. Les marqueurs pleins représentent les expériences où la formation d'AOS s'est déroulée en absence de lumière et les marqueurs vides en présence de lumière.

Les expériences menées en utilisant HONO et  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme précurseurs de radicaux hydroxyles démontrent des profils différents (Exp#N6 à N9). Les expériences Exp#N6 et Exp#N8 montrent un rapport (H/C) / (O/C) négatif de l'ordre de - 0,5 indiquant que les processus d'oxydation induisent la formation de produits fortement oxydés tels que des acides carboxyliques. Lors des expériences Exp#N7 et Exp#N9, les pentes disposant d'un coefficient proche de zéro indiquent que la formation de composés plus faiblement oxydés (alcools) est majoritaire.



### IV.4.3 Évolution de la composition chimique au cours du vieillissement de l'AOS

Les produits identifiés en phase particulaire ont été suivis lors des différents processus de vieillissement. Les évolutions du phtaldialdéhyde et du formylcinnamaldéhyde, composés identifiés comme majoritaires, sont présentées Figure IV-15.



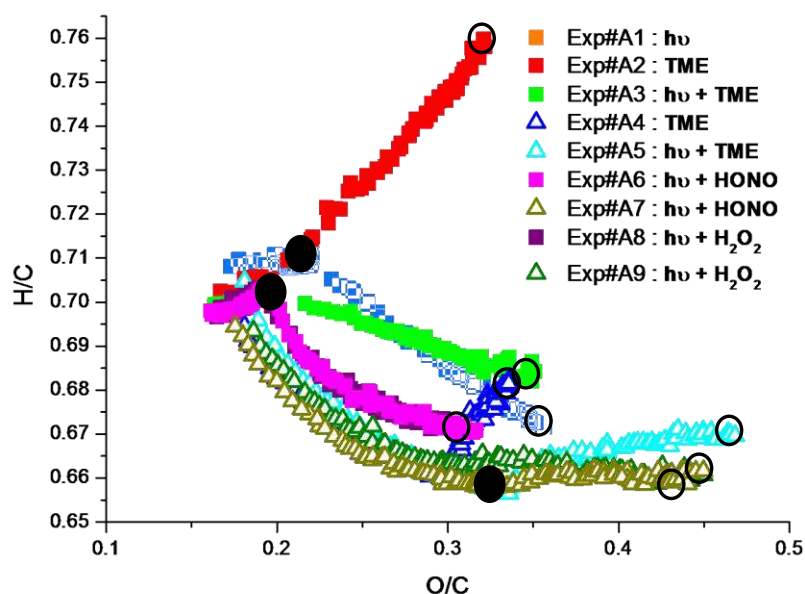
**Figure IV-15 :** Évolution du phtaldialdéhyde (a) et du formylcinnamaldéhyde (b) au cours des différents processus de vieillissement de l'aérosol. Les marqueurs pleins représentent les expériences où la formation d'AOS s'est déroulée en absence de lumière et les marqueurs vides en présence de lumière.

Seules les expériences se déroulant en présence de lumière et de radicaux hydroxyles montrent la formation (plus ou moins importante) des différents produits identifiés en phase particulaire. La réactivité des deux produits présentés Figure IV-15, en présence d'ozone ou de radicaux hydroxyles ainsi que lors de processus de photolyse, a déjà été observée lors d'autres études (Nishino et al., 2009a; Aschmann et al., 2013). Différents travaux ont également montré une réactivité importante en phase particulaire de l'ozone avec les HAP ou leurs produits d'oxydation (Perraudin et al., 2007; Miet et al., 2009). L'absence de réactivité des deux composés (présentés Figure IV-15) ainsi que d'autres composés également présents en phase particulaire dans nos conditions expérimentales est assez surprenante. La formation « d'aérosol glassy » a donc été supposée. Ce dernier dispose d'une très grande viscosité pouvant expliquer l'absence de réactivité de produits d'oxydation avec les différents

oxydants. En effet, il a été démontré dans certains cas, que la viscosité des aérosols était telle que la diffusion d'espèces gazeuses au sein même de l'AOS était fortement modifiée (Shiraiwa et al., 2011). La cinétique des échanges gaz/particule peut être également fortement perturbée, pouvant ainsi expliquer l'absence de réactivité observée dans ce travail (Saleh et al., 2013). La formation des produits au cours des processus de vieillissement semble donc liée à des processus d'oxydation en phase gazeuse suivis de la condensation des espèces ainsi formées. Le suivi de la masse d'aérosols au cours du temps est cohérent avec ce processus de condensation.

#### ***IV.4.4 Étude du vieillissement de l'aérosol issu de l'oxydation de l'acénaphthylène***

Une différence importante dans la composition chimique des AOS formés lors de l'ozonolyse de l'acénaphthylène (en présence ou en absence de lumière) a été observée et est présentée Figure IV-16. Celle-ci est induite par la réactivité importante des différents produits d'oxydation en présence de lumière et de radicaux hydroxyles. La formation de ces composés est supposée liée à la formation d'oxygène atomique  $O(^1D)$  suite à la photolyse de l'ozone. Ainsi, lors de la formation d'AOS initiée en présence de rayonnement UV (Exp#A4, A5, A7 et A9), une augmentation importante du rapport O/C couplée à une diminution du rapport H/C montre l'oxydation importante de la phase particulaire.



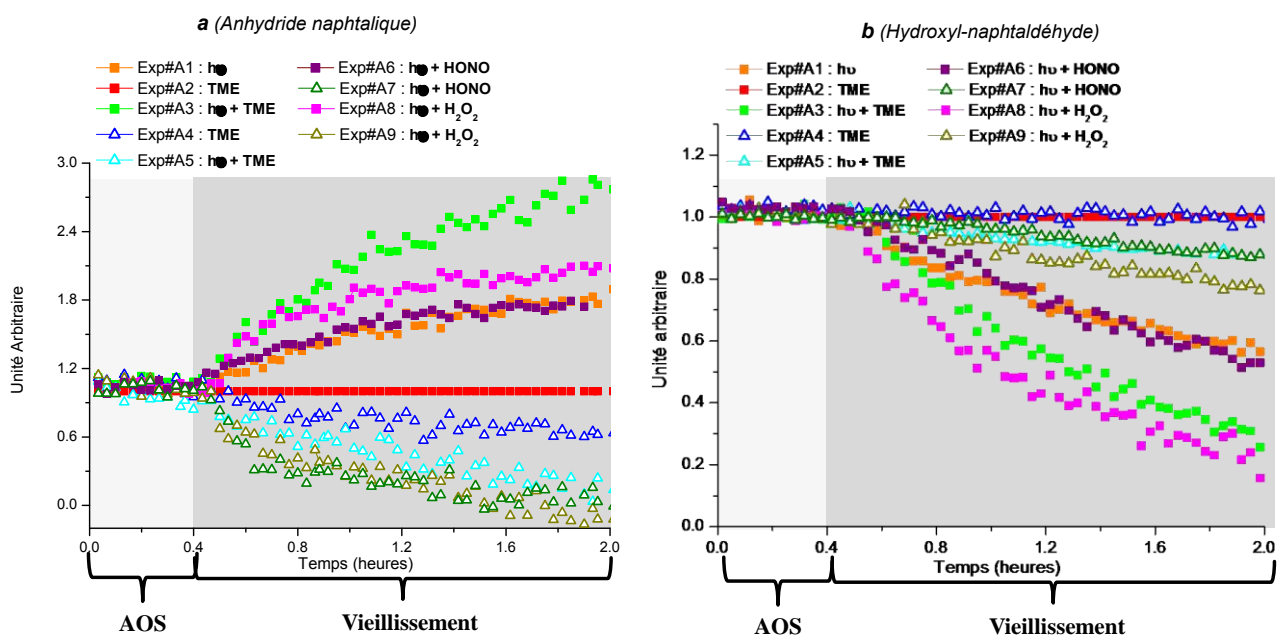
**Figure IV-16** : Diagramme de van Krevelen obtenu lors de la formation et du vieillissement de l'AOS étudiés dans différentes conditions : les cercles pleins et vides représentent le début et la fin de la phase de vieillissement. Les marqueurs pleins représentent les expériences où la formation d'AOS s'est déroulée en absence de lumière et les marqueurs vides en présence de lumière.

Ainsi, les processus de vieillissement apparaissent dépendants du rayonnement. La seule présence de radicaux hydroxyles (Exp#A2 et Exp#A4) induit une augmentation des rapports O/C et H/C. La présence de lumière induit des rapports (H/C) / (O/C) négatifs indiquant la formation majoritaire d'espèces carbonylées.

#### IV.4.5 Évolution de la composition chimique au cours du vieillissement de l'AOS

Les évolutions des produits d'oxydation de l'acénaphthylène apparaissent très différentes et peuvent être séparées en deux groupes. Le groupe 1 est constitué du naphthaldéhyde, de l'oxaacénaphthylène-2-one et de l'anhydride naphthalique, possédant des profils similaires, représentés Figure IV-17 par celui de ce dernier composé. Ils sont formés par des processus d'oxydation primaires lors de l'ozonolyse de l'acénaphthylène. Cependant, comme montré précédemment lors de la réaction de l'acénaphthylène avec le radical hydroxyle, ces trois produits sont issus de processus secondaires. Ils sont en effet formés lors de l'oxydation par OH de produits primaires tels que le naphthalène-1,8-dicarbaldéhyde. Différents mécanismes

d'oxydation ont été proposés dans ce travail. Les composés formant le groupe 2 (acénaphtylène ; acénaphtylène-époxyde ; hydroxyl-naphtaldéhyde ; acénaphènequinone ; naphtalène-1,8-dicarbaldéhyde et l'ozonide secondaire) et représentés par l'hydroxyl-naphtaldéhyde sur la Figure IV-17, peuvent être impliqués dans des processus de photooxydation lors de la phase de vieillissement.



**Figure IV-17 :** Évolution de l'anhydride naphtalique (a) et de l'hydroxyl-naphtaldéhyde (b) au cours des différents processus de vieillissement de l'aérosol. Les marqueurs pleins représentent les expériences où la formation d'AOS s'est déroulée en absence de lumière et les marqueurs vides en présence de lumière.

Une fonctionnalisation de l'aérosol au cours de son vieillissement semble être majoritaire. La formation de l'anhydride naphtalique suite à l'oxydation du naphtalène-1,8-dicarbaldéhyde illustre cette tendance. Le vieillissement de l'aérosol semble ici gouverné par la présence de rayonnement UV-visible.

En conclusion de cette dernière étude, l'investigation du vieillissement de l'aérosol a montré la formation d'« aérosol glassy » lors de l'oxydation du naphtalène par les radicaux hydroxyles alors que cette tendance n'a pas été observée dans le cas de l'ozonolyse de l'acénaphtylène. Des études complémentaires sur les propriétés physico-chimiques de l'aérosol permettraient de mieux appréhender les observations effectuées dans ce travail. De plus, l'étude du vieillissement s'est déroulée en absence de caractérisation de la phase gazeuse, le PTR-MS du laboratoire de Carnegie Mellon étant en panne sur la période des expériences. Afin de

discerner les différents processus de fonctionnalisation ou de fragmentation, une analyse de la composition chimique de la phase gazeuse permettrait une meilleure compréhension des processus régissant l'évolution de l'aérosol. Il a par ailleurs été démontré que l'humidité relative pouvait impacter la composition chimique et le vieillissement de l'aérosol (Saukko et al., 2011). Dans le cadre de ce travail, celle-ci était de l'ordre de quelques pourcents ( $< 5\%$ ). Des études complémentaires pourraient permettre de déterminer si ce paramètre peut influencer la formation et le devenir de l'aérosol issu de l'oxydation des HAP en phase gazeuse.

## *Conclusions et perspectives*



## *Conclusions et perspectives*

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) suite à l'oxydation en phase gazeuse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par les principaux oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>). Les rares études montrant la formation d'aérosol suite à l'oxydation de ces composés ne se sont focalisées jusqu'ici que sur la réaction du naphthalène avec les radicaux hydroxyles. Ce travail a donc eu pour objectif de documenter la formation d'AOS à partir de l'oxydation des HAP parmi les plus émis en phase gazeuse. La caractérisation des phases gazeuse et particulaire a permis de proposer des mécanismes réactionnels conduisant à la formation de l'aérosol organique secondaire. De plus, l'évolution de la composition chimique de la phase particulaire a également été étudiée afin d'identifier l'impact de divers processus de vieillissement sur l'aérosol. Quatre systèmes expérimentaux ont été utilisés afin de mener à bien ce travail de thèse.

Premièrement, un réacteur à écoulement a permis de suivre à Bordeaux la réactivité du naphthalène et du phénanthrène en présence de radicaux hydroxyles. Cependant, la formation d'AOS n'a pu être mise en évidence dans les conditions expérimentales utilisées lors de ce travail. Celle-ci a, en revanche, été observée lors de l'oxydation du naphthalène initiée par le chlore atomique ainsi que lors de l'ozonolyse de l'acénaphthylène. L'utilisation d'un spectromètre de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS), nouvellement arrivé au laboratoire au cours de cette thèse, a permis d'identifier les différents produits formés en phase gazeuse au cours de ces deux réactions.

Dans un second temps, un projet proposé dans le cadre du programme européen EUROCHAMP 2 en collaboration avec l'équipe de John Wenger de l'Université College Cork (Irlande) a permis d'étudier et de compléter les observations effectuées à Bordeaux. Les différents processus oxydatifs ont été étudiés en chambre de simulation atmosphérique sur des échelles de temps plus longues (plusieurs dizaines de minutes). Ainsi, l'étude de l'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène, de l'acénaphthène et du phénanthrène par les radicaux hydroxyles et le chlore atomique a été menée. L'impact des oxydes d'azote sur la formation d'AOS a été mis en évidence lors de cette collaboration via l'utilisation de deux précurseurs de radicaux OH : l'acide nitreux (HONO) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La réaction



d'ozonolyse de l'acénaphthylène a aussi été étudiée. En effet, seul ce HAP dispose d'une réactivité suffisante pour être étudiée dans les conditions expérimentales de ce projet. Deux spectromètres de masse en ligne ont permis de caractériser la phase gazeuse (PTR-TOF-MS) et la phase particulaire (ATOF-MS) au cours des différentes réactions. La formation d'AOS a été montrée pour l'ensemble des processus oxydatifs. Du fait d'une fonctionnalisation importante, les rendements de formation d'AOS les plus importants ont été observés pour les expériences menées en présence de chlore atomique (de 85 à 98 %). Lors de la photooxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène, les rendements de formation d'AOS suivants ont été déterminés en présence et en absence d'oxydes d'azote : 16 % / 14 %; 46 % / 61 %; 55 % / 68 % respectivement. Une forte condensation du phénanthrène, observée dans ces conditions expérimentales, n'a pas permis de mesurer de rendement de formation d'AOS pour ce composé. L'impact des oxydes d'azote est important et les résultats sont similaires à ceux obtenus lors de précédentes études menées sur des composés monoaromatiques. Des rendements de formation d'AOS importants ont également été déterminés lors de l'ozonolyse de l'acénaphthylène (de 23 à 37 %).

L'identification des produits formés en phases gazeuse et particulaire a permis de proposer les différents mécanismes d'oxydation. Bien que la quantification des produits n'ait pu être entreprise en raison de difficultés de calibration, des chemins réactionnels majoritaires ont pu être proposés. Ainsi, il apparaît que lors de l'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène par le chlore atomique, la voie d'arrachement d'un atome d'hydrogène est favorisée. Cependant, dans le cas de l'acénaphthylène, la compétition entre l'addition de chlore atomique et l'arrachement d'un atome d'hydrogène est plus difficile à discriminer. L'impact des oxydes d'azote dans les mécanismes d'oxydation a été mis en évidence lors de la photooxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène. Les  $\text{NO}_x$  peuvent notamment modifier la concentration des produits observés en phases gazeuse et particulaire. Par exemple, lors de l'oxydation de l'acénaphthène par les radicaux OH en présence de  $\text{NO}_x$ , la formation de produits liée à l'addition du radical hydroxyle sur les noyaux aromatiques est favorisée alors que la voie de l'arrachement d'un atome d'hydrogène est mineure. En revanche, en absence d'oxyde d'azote, cette dernière a un poids non négligeable et la contribution des produits issus de ce chemin réactionnel devient importante. Lors de l'ozonolyse de l'acénaphthylène, des produits d'oxydation spécifiques tels qu'un ozonide secondaire ont été identifiés. Leur détermination a permis de mettre en évidence l'importance du bi-radical de Criegee dans le mécanisme d'oxydation. Les expériences ont été réalisées en

présence et en absence de piège (« scavenger ») à radicaux hydroxyles. Cependant aucune différence n'a été observée indiquant que la formation de radicaux OH est minoritaire, voire négligeable, lors de l'oxydation de l'acénaphthylène par l'ozone. Enfin, la mesure des constantes de vitesse d'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène par le chlore atomique a été entreprise et montre une réactivité importante des HAP vis-à-vis de cet oxydant. Seule la constante de vitesse de la réaction (naphthalène + Cl) avait auparavant été déterminée dans la littérature.

Un second projet, réalisé en collaboration avec Bénédicte Picquet-Varrault au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil, a eu pour objectif d'étudier, pour la première fois, la formation d'AOS suite aux réactions d'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène par le radical nitrate. Dans un premier temps, une étude cinétique a permis de déterminer les constantes de vitesses de ces différentes réactions. Les valeurs déterminées dans ce travail sont en très bon accord avec les rares données disponibles dans la littérature. L'étude de l'impact de la concentration en NO<sub>2</sub> a montré que les réactions de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène sont gouvernées respectivement par l'addition du radical nitrate sur la double liaison non aromatique et par l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le groupement CH<sub>2</sub>. Dans un second temps, une étude mécanistique a permis l'identification des produits en phase gazeuse par spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS) et par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR). L'identification de nitrates et peroxy-nitrates ainsi que des produits non encore discriminés a permis de compléter les mécanismes partiels proposés dans la littérature. Comme établi lors de l'étude cinétique, l'oxydation du naphthalène s'effectue majoritairement via l'addition du radical NO<sub>3</sub> suivie de l'addition de NO<sub>2</sub> sur l'adduit formé. Bien que considérée jusqu'ici comme négligeable dans la littérature, la réaction (adduit + O<sub>2</sub>) a été observée et contribue à la formation d'AOS. L'addition du radical NO<sub>3</sub> sur les noyaux benzéniques a également été établie pour l'acénaphthylène et l'acénaphthène. Les valeurs des rendements de formation d'AOS obtenus lors de l'étude de ces différents processus oxydatifs montre la propension des HAP à former des AOS suite à leur oxydation par le radical nitrate.

Les études cinétiques et mécanistiques détaillées sont primordiales afin de documenter la formation de l'AOS. Cependant, l'évolution et le vieillissement des aérosols présentent aujourd'hui de nombreuses zones d'ombres qui doivent être élucidées afin d'améliorer les connaissances quant à leur devenir dans l'atmosphère. C'est pourquoi une troisième

collaboration avec Neil Donahue de l'Université de Carnegie Mellon (Pittsburgh, USA) a été entreprise afin d'étudier le vieillissement de l'aérosol formé suite à l'oxydation du naphthalène et de l'acénaphthylène par les radicaux hydroxyles et l'ozone respectivement. Les résultats obtenus avec le naphthalène ont montré la formation d'aérosols possédant une grande viscosité (« glassy aerosols ») impliquant que les interactions avec les espèces gazeuses deviennent alors limitées. Ainsi, les différents processus étudiés au cours du vieillissement de l'AOS n'ont pas permis de démontrer d'impact significatif sur la composition chimique de la phase particulaire. La formation d'aérosols visqueux explique notamment l'absence de réactivité des produits d'oxydation du naphthalène tels que le formylcinnamaldéhyde ou le phthaldialdéhyde. La condensation d'espèces oxydées en phase gazeuse a cependant été observée lors des phases de vieillissement initiées en présence de lumière et de radicaux OH.

Dans le cadre de l'ozonolyse de l'acénaphthylène, l'impact de la lumière sur la formation des AOS ainsi que lors de la phase de vieillissement a été cette fois mis en évidence. Ainsi, la composition globale de l'aérosol est fortement modifiée, de même que la concentration des composés présents au sein de l'aérosol, contrairement au cas précédent. Le suivi et la discrimination des produits présents en phase condensée montrent que les processus de fonctionnalisation de l'aérosol au cours du vieillissement sont majoritaires. Par exemple, la formation de l'anhydride phtalique, suite à l'oxydation du naphthalène-1,8-dicarbaldéhyde, illustre cette tendance. Globalement, les processus de vieillissement et donc de fonctionnalisation de l'aérosol semblent gouvernés par la photolyse.

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse mettent en évidence le rôle des HAP dans la formation d'aérosols organiques secondaires. En effet, pour l'ensemble des réactions étudiées, une large formation d'AOS a été observée. De plus, les produits identifiés en phases gazeuse et particulaire disposent de fonctions carbonylées ou nitrées qui présentent un fort caractère toxique. Ainsi, l'aérosol issu de l'oxydation en phase gazeuse des HAP peut avoir des impacts sanitaires importants, notamment en milieu urbain où les concentrations en HAP sont les plus grandes. Suite à ce travail, l'approfondissement des connaissances sur la formation d'AOS consécutive à l'oxydation des HAP est donc de grande importance.

Ce travail a aussi permis d'apporter de nouvelles données cinétiques et mécanistiques sur la formation d'AOS à partir de l'oxydation des HAP dans de multiples conditions expérimentales. Toutefois, les perspectives restent nombreuses afin de mieux appréhender les processus chimiques et l'impact des HAP sur la formation d'AOS.

Premièrement, l'analyse des filtres collectés dans le cadre de la collaboration effectuée à Cork permettra d'obtenir des informations précieuses sur la phase particulaire. Ainsi, la quantification des produits déjà mis en évidence et la potentielle identification d'autres composés non observés par les techniques de mesure en ligne utilisées pourront être effectuées. Des techniques chromatographiques couplées à la détection par spectrométrie de masse (simple ou en tandem) seront parfaitement adaptées à cette caractérisation, comme l'ont montré certaines études précédentes (Kautzman et al., 2010). De plus, cette quantification permettra de mieux discerner les différentes voies réactionnelles dans les mécanismes proposés dans ce travail. De façon similaire, l'échantillonnage et la caractérisation de la phase particulaire lors d'expériences d'oxydation du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène en présence du radical nitrate, permettraient de compléter les informations de ce travail et de quantifier les différents produits de la phase particulaire. En fonction des concentrations mesurées pour les espèces présentes en phase particulaire, des traceurs de l'aérosol organique secondaire issu de l'oxydation des HAP en phase gazeuse par les différents oxydants atmosphériques pourraient alors être proposés de façon robuste.

Les conditions expérimentales choisies dans ce travail, bien que ne représentant pas les concentrations atmosphériques réelles en HAP ou en oxydants, ont néanmoins permis de caractériser différents processus oxydatifs sur des échelles de temps raisonnables. Afin de mieux quantifier l'impact des réactions décrites dans ce travail, des expériences effectuées dans des conditions plus réalistes (faibles concentrations, humidité,...) permettraient de déterminer des rendements de formation d'AOS au plus proche de ceux relevant de conditions environnementales.

L'ensemble des mécanismes d'oxydation proposés dans ce travail repose sur l'identification de produits stables issus d'expériences réalisées sur des échelles de temps relatives aux chambres de simulation atmosphérique. L'utilisation du nouveau TOF-MS pulsé, dont le développement est actuellement en cours à Bordeaux, permettra l'identification d'espèces radicalaires et de produits stables sur des échelles de temps très courtes (de la microseconde à la seconde). Ainsi, les mécanismes pourraient être complétés avec des mesures de rapports de branchement pour les différentes voies réactionnelles.

A l'heure actuelle, le vieillissement de l'AOS est encore peu documenté. Or, dans le but d'identifier l'impact global de la chimie des HAP dans la formation des AOS, il est important

d'évaluer l'évolution dans l'atmosphère de l'aérosol en termes de propriétés physico-chimiques mais aussi de sa composition chimique. Ainsi, des expériences permettant de faire varier les conditions expérimentales (humidité, nature des particules d'ensemencement,...) permettraient d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues dans ce travail. De plus, des études portant sur la réactivité en phase gazeuse ou hétérogène des produits de première et/ou de seconde génération mis en évidence dans ce travail, permettraient de mieux appréhender la chimie des HAP et de proposer des traceurs potentiels de formation d'AOS. La collecte et la caractérisation d'échantillons (aérosols et phase gazeuse) prélevés lors de campagnes de mesure sur le terrain, sur différents sites caractéristiques (urbain, marin, industriel, trafic,...), à différentes saisons, permettraient de confronter les résultats obtenus en laboratoire et d'affiner le choix des traceurs préalablement identifiés.

Enfin, ces différents résultats devront être intégrés dans des modèles de chimie transport (comme CHIMERE) afin de déterminer la contribution des réactions d'oxydation des HAP en phase gazeuse au bilan global de formation d'AOS, sur des échelles de temps et d'espace plus grandes. Il sera particulièrement intéressant d'évaluer le poids des réactions des HAP dans la formation des AOS par rapport à celui des monoterpènes ou, encore mieux, à celui des composés monoaromatiques comme source anthropique dans un contexte de pollution urbaine.

# *Références*



---

## Références

Alfarra M.R., Hamilton J.F., Wyche K.P. Good N., Ward M.W., Carr T., Barley M.H., Monks P.S., Jenkin M.E., Lewis A.C. et McFiggans G.B. **2012**. “The effect of photochemical ageing and initial precursor concentration on the composition and hygroscopic properties of  $\beta$ -caryophyllene secondary organic aerosol”. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6417-6436.

Alkurdi F., Karabet F. et Dimashki M. **2013**. “Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-vehicles in Damascus”. *Atmos. Res.*, 120-121, 68-77.

Andreae M.O. et Rosenfeld D. **2008**. “Aerosol-cloud precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud active aerosols”. *Earth Sci. Rev.*, 89, 13-41.

Aschmann S.M., Arey J. et Atkinson R. **2013**. “Study of the atmospheric chemistry of 2-formylcinnamaldehyde”. *J. Phys. Chem. A*, 117, 7876-7886.

Atkinson R., Arey J., Zielinska B. et Aschmann S.M. **1987**. “Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and  $N_2O_5$  with naphthalene and biphenyl”. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1014-1022.

Atkinson R. et Aschmann S.M. **1988**. “Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and  $NO_3$  radical,  $N_2O_5$  and  $O_3$  at  $296 \pm 2$  K”. *Int. J. Chem. Kinet.*, 20, 513-539.

Atkinson R., Aschmann S. M. et Pitts J. N. **1988**. “Rate constants for the gas-phase reactions of the nitrate radical with a series of organic compounds at  $296 \pm 2$  K.”. *J. Phys. Chem.*, 92, 3454-3457.

Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J., Zielinska B. et Schuetzle D. **1989**. “Gas-phase atmospheric chemistry of 1- and 2-nitronaphthalene and 1,4-naphthoquinone”. *Atmos. Environ.*, 23, 2679-2690.

Atkinson R. **1991**. “Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the  $NO_3$  radical with organic compounds”. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 3, 459-507.

Atkinson R. et Arey J. **1994**. “Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens”. *Environ. Health Perspect.*, 102, 117-126.



Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F. Jr., Kerr J.A., Rossi M.J. et Troe J. **2001**. “IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Web Version December 2001”.

Atkinson R. et Arey J. **2003**. “Atmospheric degradation of volatile organic compounds”. *Chem. Rev.*, 103, 4605-4638.

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J. et Troe J. **2004**. “Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I –gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species”. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461-1738.

Atkinson R. et Arey J. **2007**. “Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO<sub>3</sub> radicals”. *Polycyclic Aromat. Compd.*, 27, 15-40.

Atkinson R. **2007**. “Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A Review”. *Atmos. Environ.*, 41, S200-S240.

Baklanov A.V. et Krasnoperov L.N. **2001**. “Oxalyl chloride – A clean source of chlorine atoms for kinetics studies”. *J. Phys. Chem. A*, 105, 97-103.

Barley M., Topping D.O., Jenkin M.E. et McFiggans G. **2009**. “Chemical composition and photochemical formation of hydroxyl radicals sensitivities of the absorptive partitioning model of secondary organic aerosol formation to the inclusion of water”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2919-2932.

Bateman A.P., Nizkorodov S.A., Laskin J. et Laskin A. **2011**. “Photolytic processing of secondary organic aerosols dissolved in cloud droplets”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 12199-12212.

Behymer T.D. et Hites R.A. **1985**. “Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash”. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1311-1319.

Bergstrom R., Denier van der Gon H.A.C., Prévôt A.S.H., Yttri K.E. et Simpson D. **2012**. “Modeling of organic aerosols over Europe (2002-2007) using a volatility basis set (VBS) framework: application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol”. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8499-8527.

- Bessagnet B., Hodzic A., Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honore C., Liousse C. et Rouil L. **2004**. "Aerosol modeling with CHIMERE: preliminary evaluation at the continental scale". *Atmos. Environ.*, 38, 2803-2817.
- Bessagnet B., Menut L., Curci G., Hodzic A., Guillaume B., Liousse C., Moukhtar S., Pun B., Seigneur C. et Schulz M. **2008**. "Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe-focus on secondary organic aerosol". *J. Atmos. Chem.*, 61, 175-202.
- Bessagnet B., Seigneur C. et Menut L. **2010**. "Impact of dry deposition of semi-volatile organic compounds on secondary organic aerosols". *Atmos. Environ.*, 44, 1781-1787.
- Bond T.C. et Bergstrom R.W. **2005**. "Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review". *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 27-67.
- Borras E. et Tortajada-Genaro L.A. **2012**. "Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene". *Atmos. Environ.*, 47, 154-163.
- Böstrom C.E., Gerde P., Hanber A., Jernstrom B., Johansson C., Kyrklund T., Rannug A., Tornqvist M., Victorin K. et Westerholm R. **2002**. "Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air". *Environ. Health Perspect.*, 110, 451-488.
- Boyd A.A., Noziere B. et Lesclaux R. **1995**. "Kinetics and thermochemistry of the reversible combination reactions of the allyl and benzyl radicals with NO". *J. Phys. Chem.*, 99, 10815-10823.
- Brubaker W.W. et Hites R.A. **1998**. "OH reactions kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans". *J. Phys. Chem. A*, 102, 915-921.
- Bunce N.J., Liu L. et Zhu J. **1997**. "Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase". *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2252-2259.
- Buseck P.R. et Adachi K. **2008**. "Nanoparticles in the atmosphere". *Elements*, 4, 389-394.
- Cai X. et Griffin R.J. **2006**. "Secondary aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons by chlorine atoms". *J. Geophys. Res.*, 111, D14206.
- Cai X., Ziemba L.D. et Griffin R.J. **2008**. "Secondary aerosol formation from the oxidation of toluene by chlorine atoms". *Atmos. Environ.*, 42, 7348-7359.

- Camredon M., Aumont B., Lee-Taylor J. et Madronich S. **2007**. “The SOA/VOC/NO<sub>x</sub> system: an explicit model of secondary organic aerosol formation”. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5599-5610.
- Camredon M., Hamilton J.F., Alam M.S., Wyche K.P., Carr T., White I.R., Monks P.S., Rickard A.R. et Bloss W.J. **2010**. “Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark  $\alpha$ -pinene ozonolysis”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2893-2917.
- Cao G. et Jang M. **2007**. “Effects of particle acidity and UV light on secondary organic aerosol formation from oxidation of aromatics in the absence of NO<sub>x</sub>”. *Atmos. Environ.*, 41, 7603-7613.
- Chacon-Madrid H.J., Presto A.A. et Donahue N.M. **2010**. “Functionalization vs. fragmentation: *n*-aldehyde oxidation mechanisms and secondary organic aerosol formation”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 13975-13982.
- Chacon-Madrid H.J. et Donahue N.M. **2011**. “Fragmentation vs. functionalization: chemical aging and organic aerosol formation”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10553-10563.
- Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crouse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2009**. “Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs)”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3049-3060.
- Chan A.W.H., Chan M.N., Surratt J.D., Chhabra P.S., Loza C.L., Crouse J.D., Yee L.D., Flagan R.C., Wennberg P.O. et Seinfeld J.H. **2010**. “Role of aldehyde chemistry and NO<sub>x</sub> concentrations in secondary organic aerosol formation”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7169-7188.
- Chan M.N., Surratt J.D., Chan A.W.H., Schilling K., Offenberg J.H., Lewandowski M., Edney E.O., Kleindienst T.E., Jaoui M., Edgeston E.S., Tanner R.L., Shaw S.L., Zheng M., Knipping E.M. et Seinfeld J.H. **2011**. “Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from  $\beta$ -caryophyllene”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1735-1751.
- Chen Y., Feng Y., Xiong S., Liu D., Wang G., Sheng G. et Fu J. **2011**. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Shanghai, China”. *Environ. Monit. Assess.*, 172, 235-247.
- Chen Y. **2012**. “Simulation chamber studies of the atmospheric degradation of naphthalene, 1-nitronaphthalene and phthalaldehyde”. Doctor of Philosophy, The National University of Ireland, Cork.

Chhabra P.S., Ng N.L., Canagaratna M.R., Corrigan A.L., Russell L.M., Worsnop D.R., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2011**. “Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8827-8845.

Claeys M., Graham B., Vas G., Wang W., Vermeylen R., Pashynska V., Cafmeyer J., Guyon P., Andreae M.O., Artaxo P. et Maenhaut W. **2004a**. “Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene”. *Science*, 303, 1173-1176.

Claeys M., Wang W., Ion A.C., Krutchev I., Gelencser A. et Maenhaut W. **2004b**. “Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide”. *Atmos. Environ.*, 38, 4093-4098.

Clifford G.M., Hadj-Aïssa A., Healy R.M., Mellouki A., Munoz A., Wirtz K., Reviejo M.M., Borrás E. et Wenger J.C. **2011**. “The atmospheric photolysis of *o*-tolualdehyde”. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 9649-9657.

Cocker III D.R., Mader B.T., Kalberer M., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2001**. “The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. *m*-xylene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation system”. *Atmos. Environ.*, 35, 6073-6085.

Cohen A.J., Anderson H.R., Ostra B., Dev Pandey K., Krzyzanowski M., Kunzli N., Gutschmidt K., Pope A., Romieu I., Samet J.M. et Smith K. **2005**. “The global burden of disease due to outdoor air pollution”. *J. Toxicol. Environ. Health*, 68, 1-7.

Conde F.J., Ayala J.H., Afonso A.M. et Gonzalez V. **2005a**. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke used to smoke cheese produced by the combustion of rock rose (*cistus monspeliensis*) and tree heather (*erica arborea*) Wood”. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 176-182.

Conde F.J., Ayala J.H., Afonso A.M. et Gonzalez V. **2005b**. “Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of agricultural and silvicultural debris”. *Atmos. Environ.*, 39, 6654-6663.

Connelly B.M., De Haan D.O. et Tolbert M.A. **2012**. “Heterogeneous glyoxal oxidation: a potential source of secondary organic aerosol”. *J. Phys. Chem. A*, 116, 6180-6187.

Cook J.W., Hewett C.L. et Hieger I. **1933**. “The isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar. parts I, II and III”. *J. Chem. Soc.*, 106, 395-405.

- Cox R.A. **1974**. “The photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulphur dioxide”. *J. Photochem.*, 3, 291-304.
- DeCarlo P.F., Kimmel J.R., Trimborn A., Northway M.J., Jayne J.T., Aiken A.C., Gonin M., Fuhrer K., Horvath T., Docherty K.S., Worsnop D.R. et Jimenez J.L. **2006**. “Field-deployable, high resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer”. *Anal. Chem.*, 78, 8281-8289.
- Dekermenjian M., Allen D.T., Atkinson R. et Arey J. **1999**. “FTIR analysis of aerosol formed in the photooxidation of naphthalene”. *Aerosol Sci. Technol.* 30, 273-279.
- De Gouw J. et Warneke C. **2007**. “Measurements of volatile organic compounds in the earth’s atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry”. *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 223-257.
- De Gouw J. et Jimenez J.L. **2009**. “Organic aerosols in the earth’s atmosphere”. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7614-7618.
- Ding X., Wang X.-M., Xie Z.-Q., Xiang C.-H., Mai B.-X., Sun L.-G., Zheng M., Sheng G.-Y., Fu J.-M. et Poschl U. **2007**. “Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the north pacific ocean and the arctic area: spatial distribution and source identification”. *Atmos. Environ.*, 41, 2061-2072.
- Docherty K., Wu W., Lim Y.B. et Ziemann P.J. **2005**. “Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O<sub>3</sub>”. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4049-4059.
- Donahue N.M., Robinson A.L., Stanier C.O. et Pandis S.N. **2006**. “Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics”. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2635-2643.
- Donahue N.M., Robinson A.L. et Pandis S.N. **2009**. “Atmospheric organic particulate matter: from smoke to secondary organic aerosol”. *Atmos. Environ.*, 43, 94-106.
- Donahue N.M., Epstein S.A., Pandis S.N. et Robinson A.L. **2011**. “A two-dimensional volatility basis set: 1. Organic-aerosol mixing thermodynamics”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3303-3318.
- Donahue N.M., Kroll J.H., Pandis S.N. et Robinson A.L. **2012**. “A two-dimensional volatility basis set – part2: diagnostics of organic- aerosol evolution”. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 615-634.

Doussin J.-F., Ritz D., Durand-Jolibois R., Monod A. et Carlier P. **1997**. “Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry: News developments in the analytical device”. *Analisis*, 25, 236-242.

Elder A. et Oberdorster G. **2006**. “Translocation and effects of ultrafine particles outside of the lung”. *Clin. Occup. Environ. Med.*, 5, 785-796.

Ervens B. et Volkamer R. **2010**. “Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8219-8244.

Ervens B., Turpin B.J. et Weber R.J. **2011**. “Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069-11102.

Estève W. **2002**. “Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : développements analytique, cinétique et mécanistique”. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.

Favez O., El Haddad I., Piot C., Boréave A., Abidi E., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Personnaz M.-B., Sciare J., Wortham H., George C. et D'Anna B. **2010**. “Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France)”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5295-5314.

Faxon C.B. et Allen D.T. **2013**. “Chlorine chemistry in urban atmosphere: a review”. *Environ. Chem.*, 10, 221-233.

Finlayson-Pitts B.J., Keoshian C.J., Buehler B. et Ezell A.A. **1999**. “Kinetics of reaction of chlorine atoms with some biogenic organics”. *Int. J. Chem. Kinet.*, 31, 491-499.

Fowler D., Pilegaard K., Sutton M.A., Ambus P., Raivonen M., Duyzer J., Simpson D., Fagerli H., Fuzzi S., Schjoerring J.K., Granier C., Nefel A., Isaksen I.S.A., Laj P., Maione M., Monks P.S., Burkhardt J., Daemmgen U., Neiryneck J., Personne E., Wichink-Kruit R., Butterbach-Bahl K., Flechard C., Tuovinen J.P., Coyle M., Gerosa G., Loubet B., Altimir N., Gruenhage L., Ammann C., Cieslik S., Paoletti E., Mikkelsen T.N., Ro-Poulsen H., Cellier P., Cape J.N., Horvath L., Loreto F., Niinemets U., Palmer P.I., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nilsson D., Pryor S., Gallagher M.W., Vesala T., Skiba U., Brüggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O'Dowd C., Facchini

M.C., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac N. et Erisman J.W. **2009**. “Atmospheric composition change: ecosystems-atmosphere interactions”. *Atmos. Environ.*, 43, 5193-5267.

Fuzzi S., Andreae M., Huebert B.J., Kulmala M., Bind T.C., Doherty S.J., Guenther A., Kanakidou M., Kawamura K., Kerminen V.-M., Lohmann U., Pöschl U. et Russell L.M. **2006**. “Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change”. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2017-2038.

Gaga E.O. et Ari A. **2011**. “Gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey”. *Atmos. Res.*, 99, 207-216.

Gantt B., Johnson M.S., Meskhidze N., Sciare J., Ovadnevaite J., Ceburnis D. et O’Dowd C.D. **2012**. “Model evaluation of marine primary organic aerosol emission schemes”. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8553-8566.

Gianini M.F.D., Gehrig R., Fischer A., Ulrich A., Wichser A. et Hueglin C. **2012**. “Chemical composition of PM<sub>10</sub> in Switzerland: an analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999”. *Atmos. Environ.*, 54, 97-106.

Gu L., Baldocchi D.D., Wofsy S.C., Munger J.W., Michalsky J.J., Urbanski S.P. et Boden T.A. **2003**. “Response of a deciduous forest to the mount Pinatubo eruption: enhanced photosynthesis”. *Science*, 299, 2035-2038.

Guillon A. **2011**. “Etude de la composition isotopique moléculaire ( $\delta^{13}\text{C}$ ) comme traceur de source qualitatif et quantitatif des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) particulaires dans l’atmosphère”. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.

Griffin R.J., Cocker III D.R., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **1999**. “Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons”. *J. Geophys. Res.*, 104, 3555-3567.

Halek F., Kianpour –rad M. et Kavousi A. **2008**. “Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air (Tehran, Iran)”. *Environ. Chem. Lett.*, DOI 10.1007.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y.,

- Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski R. et Wildt J. **2009**. “The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236.
- Hassan S.K. et Khoder M.I. **2012**. “Gas-particle concentration, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons at a traffic area of Giza, Egypt”. *Environ. Monit. Assess.*, 184, 3593-3612.
- Heald C.L., Kroll J.H., Jimenez J.L., Docherty K.S., DeCarlo P.F., Aiken A.C., Chen Q., Martin S.T., Farmer D.K. et Artaxo P. **2010**. “A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere”. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L08803.
- Healy R.M., Temine B., Kuprovskite K. et Wenger J.C. **2009**. “Effect of relative humidity on gas/particle partitioning and aerosol mass yield in the photooxidation of *p*-xylene”. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1884-1889.
- Healy R.M., Chen Y., Kourtchev I., Kalberer M., O’Shea D. et Wenger J.C. **2012**. “Rapid formation of secondary organic aerosol from the photolysis of 1-nitronaphthalene: role of naphthoxy radical self-reaction”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 11813-11820.
- Henry F., Coeur-Tourneur C., Ledoux F., Tomas A. et Menu D. **2008**. “Secondary organic aerosol formation from the gas phase of hydroxyl radicals with *m*-, *o*- and *p*-cresol”. *Atmos. Environ.*, 42, 3035-3045.
- Henry K.M. et Donahue N.M. **2012**. “Photochemical aging of  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol: effects of OH radical sources and photolysis”. *J. Phys. Chem. A*, 116, 5932-5940.
- Henry K.M., Lohaus T. et Donahue N.M. **2012**. “Organic aerosol yields from  $\alpha$ -pinene oxidation: bridging the gap between first-generation yields and aging chemistry”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 12347-12354.
- von Hessberg C., von Hessberg P., Poschl U., Bilde M., Nielsen O.J. et Moortgat G.K. **2009**. “Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of  $\beta$ -pinene”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3583-3599.



- Ho K.F., Lee S.C. et Chiu G.M.Y. **2002**. “Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station”. *Atmos. Environ.*, 36, 57-65.
- Hodzic A., Jimenez J.L., Madronich S., Canagaratna M.R., DeCarlo P.F., Kleinman L. et Fast J. **2010**. “Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5491-5514.
- Hutton E. et Wright M. **1965**. “Photoemissive and recombination reactions of atomic chlorine”. *Trans. Faraday Soc.*, 61, 78-89.
- Jenkin M.E. **2004**. “Modeling the formation and composition of secondary organic aerosol from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ozonolysis using MCM v3”. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1741-1757.
- Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Donahue N.M., Prévôt A.S.H., Zhang Q., Kroll J.H., DeCarlo P.F., Allan J.D., Coe H., Ng N.L., Aiken A.C., Docherty K.S., Ulbrich I.M., Grieshop A.P., Robinson A.L., Duplissy J., Smith J.D., Wilson K.R., Lanz V.A., Hueglin C., Sun Y.L., Tian J., Laaksonen A., Raatikainen T., Rautiainen J., Vaattovaara P., Ehn M., Kulmala M., Tomlinson J.M., Collins D.R., Cubison M.J., Dunlea E.J., Huffman J.A., Onasch T.B., Alfarra M.R., Williams P.I., Bower K., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Salcedo D., Cottrell L., Griffin R., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S., Shimono A., Sun J.Y., Zhang Y.M., Dzepina K., Kimmel J.R., Sueper D., Jayne J.T., Herndon S.C., Trimborn A.M., Williams L.R., Wood E.C., Middlebrook A.M., Kolb C.E., Baltensperger U. et Worsnop D.R. **2009**. “Evolution of organic aerosols in the atmosphere”. *Science*, 326, 1525–1529.
- Jonsson A.M., Hallquist M. et Ljungstrom E. **2008**. “The effect of temperature and water on secondary organic aerosol from ozonolysis of limonene,  $\Delta^3$ -carene and  $\alpha$ -pinene”. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6541-6549.
- Kamens R.M., Zhang H., Chen E.H., Zhou Y., Parikh H.M., Wilson R.L., Galloway K.E. et Rosen E.P. **2011**. “Secondary organic aerosol formation from toluene in an atmospheric hydrocarbon mixture: water and particle seed effects”. *Atmos. Environ.*, 45, 2324-2334.
- Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C.J., Swietlicki E., Putaud J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G.K., Winterhalter R., Myhre C.E.L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E.G. et Wilson J. **2005**. “Organic aerosol and global climate modeling: a review”. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123.

Karl T., Guenther A. et Turnipseed A. **2009**. “Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7753-7767.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2010**. “Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene”. *J. Phys. Chem. A*, 114, 913-934.

Kenneway E. **1930**. “Further experiments on cancer-producing substances”. *Biochem. J.*, 24, 497-504.

Keyte I.J., Harrison R.M. et Lammel G. **2013**. “Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review”. *Chem. Soc. Rev.*, 21, 1-60.

Kim D., Kumfer B.M., Anastasio C., Kennedy I.M. et Young T.M. **2009**. “Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification”. *Chemosphere*, 76, 1075-1081.

Kleindienst T.E., Conner T.S., McIver C.D. et Edney E.O. **2004**. “Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implication in PM<sub>2.5</sub>”. *J. Atmos. Chem.*, 47, 79–100.

Kleindienst T.E., Lewandowski M., Offenberg J.H., Jaoui M. et Edney E.O. **2009**. “The formation of secondary organic aerosol from the isoprene + OH reaction in the absence of NO<sub>x</sub>”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6541-6558.

Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J.H. et Docherty K.S. **2012**. “The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides”. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8711-8726.

Koch R., Knispel R., Elend M., Siese M. et Zetzsch C. **2007**. “Consecutive reactions of aromatic-OH adducts with NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: benzene, naphthalene, toluene, m- and p-xylene, hexamethylbenzene, phenol, m-cresol and aniline”. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2057-2071.

Kristensen K., Enggrob K.L., King S.M., Worton D.R., Platt S.M., Mortensen R., Rosenoern T., Surratt J., Bilde M., Goldstein A.H. et Glasius M. **2013**. “Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols”. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3763-3776.

- Koren I., Feingold G. et Remer L.A. **2010**. “The invigoration of deep convective clouds over the Atlantic: aerosol effect, meteorology or retrieval artifact?”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8855-8872.
- Kroll J.H., Ng N.L., Murphy S.M., Varutbangkul V., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2005**. “Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of isoprene under high NO<sub>x</sub> conditions”. *Geophys. Res. Lett.*, 32, L18808.
- Kroll J.H., Ng N.L., Murphy S.M., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2006**. “Secondary organic aerosol formation from photooxidation of isoprene”. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1869-1877.
- Kroll J.H., Chan A.W.H., Ng N.L., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2007**. “Reactions of semivolatile organics and their effects on secondary organic aerosol formation”. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3545-3550.
- Kroll J.H. et Seinfeld J.H. **2008**. “Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere”. *Atmos. Environ.*, 42, 3593-3624.
- Kroll J.H., Smith J.D., Che D.L., Kessler S.H., Worsnop D.R. et Wilson K.R. **2009**. “Measurement of fragmentation and functionalization pathways in the heterogeneous oxidation of oxidized organic aerosol”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 8005-8014.
- Kulmala M. **2003**. “How particles nucleate and grow”. *Science*, 302, 1000-1001.
- Kwok E.S.C., Harger W.P., Arey J. et Atkinson R. **1994**. “Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions”. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 521-527.
- Lambe A.T., Zhang J., Sage A.M. et Donahue N.M. **2007**. “Controlled OH radical production via ozone-alkene reactions for use in aerosol aging studies”. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2357-2363.
- Lambe A.T., Onasch T.B., Croasdale D.R., Wright J.P., Martin A.T., Franklin J.P., Massoli P., Kroll J.H., Canagaratna M.R., Brune W.H., Worsnop D.R. et Davidovits P. **2012**. “Transitions from functionalization to fragmentation reactions of laboratory secondary organic aerosol (SOA) generated from the OH oxidation of alkane precursors”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 5430-5437.
- Lammel G., Klanova J., Ilic P., Kohoutek J., Gasic B., Kovacic I., Lakic N. et Radic R. **2010a**. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales - I. Levels and variabilities”. *Atmos. Environ.*, 44, 5015-5021.

- Lammel G., Klanova J., Ilic P., Kohoutek J., Gasic B., Kovacic I. et Skrdlikova L. **2010b**. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales - II. Mass size distributions and gas-particle partitioning”. *Atmos. Environ.*, 44, 5022-5027.
- Lane T.E., Donahue N.M. et Pandis S.N. **2008**. “Effect of NO<sub>x</sub> on secondary organic aerosol concentrations”. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6022-6027.
- Lanz V.A., Alfarra M.R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C. et Prévôt A.S.H. **2007**. “Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modeling of aerosol mass spectra”. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503-1522.
- Lee A., Goldstein A.H., Kroll J.H., Ng N.L., Varutbangkul V., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2006**. “Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes”. *J. Geophys. Res.*, 111, D17305.
- Lee J.Y. et Lane D.A. **2009**. “Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical”. *Atmos. Environ.*, 43, 4886-4893.
- Lee J.Y. et Lane D.A. **2010**. “Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber”. *Atmos. Environ.*, 44, 2469-2477.
- Lee W., Stevens P.H. et Hites R.A. **2003**. “Rate constants for the gas-phase reactions of methylphenanthrenes with OH as a function of temperature”. *J. Phys. Chem. A*, 107, 6603-6608.
- Lim Y.B. et Ziemann P.J. **2005**. “Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of *n*-alkanes with OH radicals in the presence of NO<sub>x</sub>”. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9229-9236.
- Lim Y.B. et Ziemann P.J. **2009a**. “Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO<sub>x</sub>”. *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 604-619.
- Lim Y.B. et Ziemann P.J. **2009b**. “Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO<sub>x</sub>”. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2328-2334.

- Lin P.-H., Pan W.-C., Kang Y.-W., Chen Y.-L., Lin C.-H., Lee M.-C., Chou Y.-H. et Nakamura J. **2005**. “Effects of naphthalene quinonoids on the induction of oxidative DNA damage and cytotoxicity in calf thymus DNA and in human cultured cells”. *Chem. Res. Toxicol.*, 18, 1262-1270.
- Lin Y.-H., Zhang Z., Docherty K.S., Zhang H., Budisulistiorini S.H., Rubitschun C.L., Shaw S.L., Knipping E.M., Edgerton E.S., Kleindienst T.E., Gold A. et Surratt J.D. **2012**. “Isoprene epoxydiols as precursors to secondary organic aerosol formation: acid-catalyzed reactive uptake studies with authentic compounds”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 250-258.
- Lindinger W., Hansel A. et Jordan A. **1998**. “Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels”. *Chem. Soc. Rev.*, 27, 347-375.
- Lu Z.F., Hao J.M., Takekawa H., Hu L.H. et Li J.H. **2009**. “Effect of high concentration of inorganic seed aerosols on secondary organic aerosol formation in the m-xylene/NO<sub>x</sub> photooxidation system”. *Atmos. Environ.*, 43, 897-904.
- Masih J., Singhvi R., Taneja A., Kumar K. et Masih H. **2012**. “Gaseous/particulate bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), seasonal variation in North central part of rural India”. *Sustain. Cities Soc.*, 3, 30-36.
- Masiol M., Hofer A., Squizzato S., Piazza R., Rampazzo G. et Pavoni B. **2012**. “Carcinogenic and mutagenic risk associated to airborne particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: a source apportionment”. *Atmos. Environ.*, 60, 375-382.
- Menut L., Bessagnet B., Khvorostyanov D., Turquety S., Monge J.-L., Valari M. et Vautard R. **2011**. “Modélisation de la composition chimique de la troposphère avec CHIMERE”. *La Météorologie*, 75, 23-32.
- Metcalf A.R., Loza C.L., Coggon M.M., Craven J.S., Jonsson H.H., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2013**. “Secondary organic aerosol coating formation and evaporation: chamber studies using black carbon seed aerosol and the single-particle soot photometer”. *Aerosol Sci. Technol.*, 47, 326-347.
- Mi H.-H., Lee W.-J., Chen C.-H., Yang H.-H. et Wu S.-J. **2000**. “Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine”. *Chemosphere*, 41, 1783-1790.
- Miet K. **2008**. “Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des composés aromatiques polycycliques d'intérêt troposphérique”. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.

Miet K., Budzinski H. et Villenave E. **2009**. “Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles”. *Atmos. Environ.*, 43, 3699-3707.

Mihele C.M., Wiebe A.H. et Lane D.A. **2002**. “Particle formation and gas/particle partition measurements of the products of the naphthalene-OH radical reaction in a smog chamber”. *Polycyclic Aromat. Compd.*, 22, 729-736.

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

Moosmuller H., Chakrabarty R.K. et Arnott W.P. **2009**. “Aerosol light absorption and its measurement: A review”. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.*, 110, 844-878.

Na K., Song C. et Cocker D.R. **2006**. “Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water”. *Atmos. Environ.*, 40, 1889-1900.

Ng N.L., Kroll J.H., Chan A.W.H., Chhabra P.S., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2007a**. “Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene”. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3909-3922.

Ng N.L., Chhabra P.S., Chan A.W.H., Surratt J.D., Kroll J.H., Kwan A.J., McCabe D.C., Wennberg P.O., Sorooshian A., Murphy S.M., Dalleska N.F., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2007b**. “Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes”. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5159-5174.

Ng N.L., Canagaratna M.R., Zhang Q., Jimenez J.L., Tian J., Ulbrich I.M., Kroll J.H., Docherty K.S., Chhabra P.S., Bahreini R., Murphy S.M., Seinfeld J.H., Hildebrandt L., Donahue N.M., DeCarlo P.F., Lanz V.A., Prévôt A.S.H., Dinar E., Rudich Y. et Worsnop D.R. **2010**. “Organic aerosol components

observed in Northern Hemispheric datasets from aerosol mass spectrometry”. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4625-4641.

Ng N.L., Canagaratna M.R., Jimenez J.L., Chhabra P.S., Seinfeld J.H. et Worsnop D.R. **2011**. “Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6465-6474.

Nguyen T.B., Roach P.J., Laskin J., Laskin A. et Nizkorodov S.A. **2011**. “Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6931-6944.

Nishino N., Atkinson R. et Arey J. **2008**. “Formation of nitro products from the gas-phase OH radical-initiated reactions of toluene, naphthalene, and biphenyl: effect of NO<sub>2</sub> concentration”. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9203-9209.

Nishino N., Arey J. et Atkinson R. **2009a**. “Formation and reactions of 2-formylcinnamaldehyde in the OH radical-initiated reaction of naphthalene”. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1349-1353.

Nishino N., Arey J. et Atkinson R. **2009b**. “Yields of glyoxal and ring-cleavage co-products from the OH radical-initiated reactions of naphthalene and selected alkylnaphthalenes”. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8554-8560.

Nishino N., Atkinson R. et Arey J. **2010**. “Formation of nitro products from the gas-phase OH radical-initiated reactions of toluene, naphthalene, and biphenyl: effect of NO<sub>2</sub> concentration”. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3644-3645.

Nishino N., Arey J. et Atkinson R. **2012**. “2-formylcinnamaldehyde formation yield from the OH-radical-initiated reaction of naphthalene: effect of NO<sub>2</sub> concentration”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8198-8204.

Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **1996**. “Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields”. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580-2585.

Orlando J.J., Tyndall G.S., Apel E.C., Riemer D.D. et Paulson S.E. **2003**. “Rate coefficients and mechanisms of the reaction of Cl-atoms with a series of unsaturated hydrocarbons under atmospheric conditions”. *Int. J. Chem. Kinet.*, 35, 334-353.

- Palen E.J., Allen D.T., Pandis S.N., Paulson S.E., Seinfeld J.H. et Flagan R.C. **1992**. “Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photo-oxidation of isoprene and  $\beta$ -pinene”. *Atmos. Environ., Part A*, 26, 1239-1251.
- Pankow J.F. **1994**. “An adsorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol”. *Atmos. Environ.*, 28, 189-193.
- Pankow J.F. et Asher W.E. **2008**. “SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds”. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2773-2796.
- Perraudin E. **2004**. “Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules modèles d'intérêt atmosphérique : mesures cinétiques, développements analytiques et analyse des produits d'oxydation”. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.
- Perraudin E., Budzinski H. et Villenave E. **2007**. “Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles”. *J. Atmos. Chem.*, 56, 57-82.
- Perrone M.G., Larsen B.R., Ferrero L., Sangiogi G., De Gennaro G., Udisti R., Zangrando R., Gambaro A. et Bolzacchini E. **2012**. “Sources of high PM<sub>2.5</sub> concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling”. *Sci. Total Environ.*, 414, 343-355.
- Picquet B. **2000**. “Etude cinétique et mécanistique de la photooxydation des acetates en atmosphère simulée”. Thèse de doctorat, Université Paris 7.
- Phouongphouang P.T. et Arey J. **2002**. “Rate constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the OH radical”. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1947-1952.
- Phouongphouang P.T. et Arey J. **2003**. “Rate constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the nitrate radical”. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 308-313.
- Pratt K.A. et Prather K.A. **2012**. “Mass spectrometry of atmospheric aerosols-recent developments and applications. Part I: off-line mass spectrometry techniques”. *Mass Spectrom. Rev.*, 31, 1-16.
- Presto A.A., Hartz K.E.H. et Donahue N.M. **2005**. “Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation”. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7036-7045.



- Presto A.A., Miracolo M.A., Donahue N.M. et Robinson A.L. **2010**. “Secondary organic aerosol formation from High-NO<sub>x</sub> photo-oxidation of low volatility precursors: *n*-alkanes”. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2029-2034.
- Prisle N.L., Engelhart G.J., Bilde M. et Donahue N.M. **2010**. “Humidity influence on gas-particle phase partitioning of  $\alpha$ -pinene + O<sub>3</sub> secondary organic aerosol”. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L01802.
- Putaud J.P., Raes F., Van Dingenen R., Baltensperger J.P.U., Brüggemann E., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Hüglin C.R., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Torseth K., Wehner B. et Wiedensohler A. **2004**. “A European aerosol phenomenology. 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe”. *Atmos. Environ.*, 38, 2579-2595.
- Pye H.O.T. et Pouliot G.A. **2012**. “Modeling the role of alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and their oligomers in secondary organic aerosol formation”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 6041-6047.
- Quant C. et Hewitt S. **2004**. “The kinetics of chlorine atom reactions with naphthalene and alkylnaphthalenes”. Master Thesis, California State University, Fullerton.
- Ramirez N., Cuadras A., Rovira E., Marce R.M. et Borrull F. **2011**. “Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites”. *Environ. Health Perspect.*, 119, 1110-1116.
- Reisen F. et Arey J. **2002**. “Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene”. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4302-4311.
- Rengarajan R., Sudheer A.K. et Sarin M.M. **2011**. “Aerosol acidity and secondary organic aerosol formation during wintertime over urban environment in western India”. *Atmos. Environ.*, 45, 1940-1945.
- Rio C. **2009**. “Etude des mécanismes d’oxydation des composés terpéniques par le radical OH”. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.
- Saleh R., Donahue N.M. et Robinson A.L. **2013**. “Time scales for gas-particle partitioning equilibration of secondary organic aerosol formed from alpha-pinene ozonolysis”. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 5588-5594.

- Sanglar S. **2007**. "Etude cinétique de réactions du phénol et du naphthalène d'intérêt en chimie de l'atmosphère et en chimie interstellaire". Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.
- Sasaki J.C., Arey J., Eastmond D.A., Parks K.K. et Grossovsky A.J. **1997a**. "Genotoxicity induced in human lymphoblasts by atmospheric reaction products of naphthalene and phenanthrene". *Mutat. Res.*, 393, 23-35.
- Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S., Atkinson R. et Arey J. **1997b**. "Products of the gas-phase OH and NO<sub>3</sub> radical-initiated reactions of naphthalene". *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3173-3179.
- Saukko E., Lambe A.T., Massoli P., Koop T., Wright J.P., Croasdale D.R., Pedernera D.A., Onasch T.B., Laaksonen A., Davidovits P., Worsnop D.R. et Virtanen A. **2012**. "Humidity-dependent phase state of SOA particles from biogenic and anthropogenic precursors". *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7517-7529.
- Sauret-Szczepanski N. et Lane D.A. **2004**. "Smog chamber study of acenaphthene: gas/particle partition measurements of the products formed by reaction with the OH radical". *Polycyclic Aromat. Compd.*, 24, 161-172.
- Schott G. et Davidson N. **1958**. "Shock Waves in chemical kinetics: the decomposition of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at high temperature". *J. Ame. Chem. Soc.*, 80, 1841-1853.
- Seinfeld J.H., Erdakos G.B., Asher W.E. et Pankow J.F. **2001**. "Modeling the formation of secondary organic aerosols: 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the  $\alpha$ -pinene-,  $\beta$ -pinene-, sabinene-,  $\Delta^3$ -carene, and cyclohexene-ozone systems". *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1806-1817.
- Senlin L., Zhenkun Y., Xiaohui C., Minghong W., Guoying S., Jiamo F. et Paul D. **2008**. "The relationship between physicochemical characterization and the potential toxicity of fine particulates (PM<sub>2.5</sub>) in Shanghai atmosphere". *Atmos. Environ.*, 42, 7205-7214.
- Shakya K.M. et Griffin R.J. **2010**. "Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8134-8139.
- Shiraiwa M., Ammann M., Koop T. et Poschl U. **2011**. "Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles". *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108, 11003-11008.

- Simpson D., Yttri K., Klimont Z., Kupiainen K., Caseiro A., Gelencser A., Pio C. et Legrand M. **2007**. “Modeling carboneous aerosol over Europe. Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns”. *J. Geophys. Res.*, 112, D23S14.
- Smith D.F., Merver C.D. et Kleindienst T.E. **1998**. “Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb NO<sub>x</sub> mixing ratios”. *J. Atmos. Chem.*, 30, 209-228.
- Smith D.F., Kleindienst T.E. et Merver C.D. **1999**. “Primary product distributions from the reaction of OH with *m*-, *p*-xylene, 1,2,4- and 1,3,5-trimethylbenzene”. *J. Atmos. Chem.*, 34, 339-364.
- Sokolov O., Hurley M.D., Wallington T., Kaiser E.W., Platz J., Nielsen O.J., Berho F., Rayez M.-T. et Lesclaux R. **1998**. “Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of Cl atoms with benzene”. *J. Phys. Chem. A*, 102, 10671-10681.
- Song C., Na K. et Cocker D.R. **2005**. “Impact of the hydrocarbon to NO<sub>x</sub> ratio on secondary organic aerosol formation”. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3143-3149.
- Song C., Kwangsam N., Warren B., Malloy Q. et Cocker D.R. **2007a**. “Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of *p*- and *o*-xylene”. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7403-7408.
- Song C., Kwangsam N., Warren B., Malloy Q. et Cocker D.R. **2007b**. “Secondary organic aerosol formation from the *m*-xylene in the absence of NO<sub>x</sub>”. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7409-7416.
- Song C., Zaveri R.A., Shilling J.E., Alexander M.L. et Newburn M. **2011**. “Effect of hydrophilic organic seed aerosols on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene”. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 7323-7329.
- Stanier C.O., Donahue N.M. et Pandis S.N. **2008**. “Parameterization of secondary organic aerosol mass fractions from smog chamber data”. *Atmos. Environ.*, 42, 2276-2299.
- Stevens B. et Boucher O. **2012**. “The aerosol effect”. *Nature*, 490, 40-41.
- Surratt J.D., Lewandowski M., Offenberg J.H., Jaoui M., Kleindienst T.E., Edney E.O. et Seinfeld J.H. **2007**. “Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene”. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5363-5369.

Surratt J.D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A.W.H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T.E., Edney E.O., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2008**. “Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol”. *J. Phys. Chem. A*, 112, 8345-8378.

Thüner L.P., Bardini P., Rea G.J. et Wenger J.C. **2004**. “Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with dimethylphenols”. *J. Phys. Chem. A*, 108, 11019-11025.

Tiwari M., Sahu S.K., Bhangare R.C., Ajmal P.Y. et Pandit G.G. **2013**. “Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size segregated combustion aerosols generated from household fuels”. *Microchem. J.*, 106, 79-86.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M. et Robinson A.L. **2012**. “Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8773-8781.

Van Krevelen D.W. **1950**. “Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal”. *Fuel*, 24, 269-284.

Venzac H. **2008**. “Etude des processus de nucléation dans l’atmosphère”. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal.

Vestreng V., Ntziachristos L., Semb A., Reis S., Isaksen I.S.A. et Tarrason L. **2009**. “Evolution of NO<sub>x</sub> emissions in Europe with focus on road transport control measures”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1503-1520.

Volkamer R., Jimenez J.L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Salcedo D., Molina L.T., Worsnop D.R. et Molina M.J. **2006**. “Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected”. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17811.

Volkamer R., Ziemann P.J. et Molina M.J. **2009**. “Secondary organic aerosol formation from acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase”. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1907-1928.

Walser M.L., Desyaterik Y., Laskin J., Laskin A. et Nizkorodov S.A. **2008**. “High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1009-1022.

Wang L., Arey J. et Atkinson R. **2005**. “Reactions of chlorine atoms with a series of aromatic hydrocarbons”. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5302-5310.

Wang L., Arey J. et Atkinson R. **2006**. “Kinetics and products of photolysis and reaction with OH radicals of a series of aromatic carbonyl compounds”. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5465-5471.

Wang L., Atkinson R. et Arey J. **2007**. “Dicarbonyl products of the OH radical-initiated reactions of naphthalene and the C1- and C2-alkylnaphthalenes”. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2803-2810.

Wang L., Aschmann S.M., Atkinson R. et Arey J. **2009**. “Effect of NO<sub>2</sub> concentration on product yields of the gas-phase NO<sub>3</sub> radical-initiated reaction of ethyl- and dimethyl-naphthalenes”. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2766-2772.

Wang L., Atkinson R. et Arey J. **2010**. “Comparison of alkylnitronaphthalenes formed in NO<sub>3</sub> and OH radical-initiated chamber reactions with those observed in ambient air”. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2981-2987.

Warren B., Song C. et Cocker D.R. **2008**. “Light intensity and light source influence on secondary organic aerosol formation for the *m*-xylene/NO<sub>x</sub> photooxidation system”. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5461-5466.

Yee L.D., Craven J.S., Loza C.L., Schilling K.A., Ng N.L., Canagaratna M.R., Ziemann P.J., Flagan R.C. et Seinfeld J.H. **2012**. “Secondary organic aerosol formation from low-NO<sub>x</sub> photooxidation of dodecane: evolution of multigeneration gas-phase chemistry and aerosol composition”. *J. Phys. Chem. A*, 116, 6211-6230.

Zhang H., Surratt J.D., Lin Y.H., Bapat J. et Kamens R.M. **2011**. “Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions”. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6411-6424.

Zhang H., Lin Y.-H., Zhang Z., Zhang X., Shaw S.L., Knipping E.M., Weber R.J., Gold A., Kamens R.M. et Surratt J.D. **2012a**. “Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: roles of NO<sub>x</sub> level, relative humidity and aerosol acidity”. *Environ. Chem.*, 9, 247-262.

Zhang H., Worton D.R., Lewandowski M., Ortega J., Rubitschun C.L., Park J.H., Kristensen K., Campuzano-Jost P., Kleindienst T.E., Gilman J., Kuster W.C., De Gouw J., Park C., Schade G.W., Frossnard A.A., Russell L., Kaser L., Jud W., Hansel A., Cappellin L., Karl T., Glasius M., Guenther

- A., Goldstein A.H., Seinfeld J.H., Gold A., Kamens R.M. et Surratt J.D. **2012b**. “Organosulfates as tracers for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 9437-9446.
- Zhang J., Huff Hartz K.E., Pandis S.N. et Donahue N.M. **2006**. “Secondary organic aerosol formation from limonene ozonolysis: homogeneous and heterogeneous influences as a function of NO<sub>x</sub>”. *J. Phys. Chem. A*, 110, 11053-11063.
- Zhang Q., Alfarra M.R., Worsnop D.R., Allan J.D., Coe H., Canagaratna M.R. et Jimenez J.L. **2005a**. “Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry”. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938-4952.
- Zhang Q., Worsnop D.R., Canagaratna M.R. et Jimenez J.L. **2005b**. “Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols”. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3289-3311.
- Zhang Q., Jimenez J.L., Canagaratna M.N., Allan J.D., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M.R., Takami A., Middlebrook A.M., Suni Y.L., Dzepina K., Dunlea E., Docherty K., DeCarlo P.F., Salcedo D., Onasch T., Jayne J., Miyoshi T., Shimo A., Hatakeyama S., Takegawa N., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R.J., Rautiainen J., Sun J.Y. et Zhang Y.M. **2007**. “Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically- influenced Northern Hemisphere midlatitudes”. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801.
- Zhang Y., Yang B., Meng J., Gao S., Dong X. et Shu J. **2010**. “Homogeneous and heterogeneous reactions of phenanthrene with ozone”. *Atmos. Environ.*, 44, 697-702.
- Zhao Z., Huskey D.T., Nicovich J.M. et Wine P.H. **2008**. “Temperature-dependent kinetics study of the gas-phase reactions of atomic chlorine with acetone, 2-butanone, and 3-pentanone.” *Int. J. Chem. Kinet.*, 40, 259-267.
- Zhou Y., Zhang H., Parikh H.M., Chen E.H., Rattanavaraha W., Rosen E.P., Wang W. et Kamens R.M. **2011**. “Secondary organic aerosol formation from xylenes and mixtures of toluene and xylenes in an atmospheric urban hydrocarbon mixture: water and particle seed effects (II)”. *Atmos. Environ.*, 45, 3882-3890.

Zhou Y., Hue L., Wang T., Gao X., Wang Z., Wang X., Zhang J., Zhang Q. et Wang W. **2012**. “Characterization of aerosol acidity at a high mountain site in central eastern China”. *Atmos. Environ.*, 51, 11-20.

Zhou S. et Wenger J.C. **2013a**. “Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone”. *Atmos. Environ.*, 72, 97-104.

Zhou S. et Wenger J.C. **2013b**. “Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone”. *Atmos. Environ.*, 75, 103-112.

Ziemann P.J. et Atkinson R. **2012**. “Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation”. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6582-6605.

Zimmermann K., Atkinson R. et Arey J. **2012**. “Effect of NO<sub>2</sub> concentration on dimethylnitronaphthalene yields and isomer distribution patterns from the gas-phase OH radical-initiated reactions of selected dimethylnaphthalenes”. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 7535-7542.

## Rapports et livres

AEE. **2010**. “L’Environnement en Europe : état et perspectives”. *Synthèse, Agence européenne pour l’Environnement*, Copenhague, pp. 117.

Aphekom. **2012**. “Résumé des résultats du projet Aphekom 2008-2012”. *Résumé, INS*, pp.6.

Calvert J.G. et Pitts J.N. **1966**. “Photochemistry”. John Wiley & Sons, Inc. pp. 899.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J. et Yarwood G. **2002**. “The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons”. Oxford university press, pp. 556.

Delmas R., Mégie G. et Peuch V.-H. **2005**. “Physique et Chimie de l’atmosphère”. Belin, pp. 667.

Fiche Toxicologique. **2004**. “Anhydride phtalique”. *INRS*, 38, pp. 4.

Finlayson-Pitts B.J. et Pitts J.N. **2000**. “Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications”. Academic Press, pp. 969.

IUPAC. "Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation, Evaluated Kinetic Data, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>."

Miller D. **1988**. "Atomic and Molecular Beam Methods". (*Free jet Sources*) G. Scoles Oxford University Press, Vol1, New York, pp. 721.

Rapport CITEPA. **2012**. "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France séries sectorielles et analyses étendues". *Rapport d'inventaire national*, Paris, pp. 157.

Rapport Commission des comptes et de l'économie de l'environnement. **2012**. "Santé et qualité de l'air extérieur". *Rapport, Commissariat général au développement durable*, Paris, pp. 98.

Rapport GIEC. **2013**. "Climate change 2013. The physical science basis". *Rapport, Contribution du Groupe de travail I au cinquième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*, Genève, pp. 2216.

Rapport IARC. **2012**. "Agents Classified by IARC Monographs". 1-105, pp. 33.

Rapport U.S. Environmental Protection Agency. **1993**. "Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Office of Research and Development*, Washington, DC, EPA-600/R-93-089.

Seinfeld J.H. et Pandis S.N. **2006**. "Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change". John Wiley & Sons, INC, second edition, pp. 1248.





*Publications  
et  
communications*



---

## *Publications et communications*

### *Publications*

**M. Riva**, R.M. Healy, P.-M. Flaud, E. Perraudin, J.C. Wenger and E. Villenave. Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene. *To be submitted to Journal of Physical Chemistry A*.

**M. Riva**, R.M. Healy, P.-M. Flaud, E. Perraudin, J.C. Wenger and E. Villenave. Secondary organic aerosol (SOA) formation from chlorine-initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *To be submitted to Atmospheric Chemistry and Physics*.

**M. Riva**, R.M. Healy, P.-M. Flaud, E. Perraudin, J.C. Wenger and E. Villenave. Gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene. *To be submitted to Atmospheric Environment*.

**M. Riva**, R.M. Healy, P.-M. Flaud, E. Perraudin, J.C. Wenger and E. Villenave. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *To be submitted to Atmospheric Environment*.

**M. Riva**, E.S. Robinson, E. Perraudin, N.M. Donahue and E. Villenave. Photochemical aging of secondary organic aerosols generated from the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the gas-phase. *To be submitted in Atmospheric Chemistry and Physics*.

**M. Riva**, M. Cirtog, F. Berber, E. Perraudin, B. Picquet-Varrault and E. Villenave. Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 1: Kinetic study. *To be submitted to Environmental Science and Technology*.

**M. Riva**, M. Cirtog, F. Berber, E. Perraudin, B. Picquet-Varrault and E. Villenave. Gas-phase oxidation of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene initiated by the nitrate radical. Part 2: SOA formation and mechanistic study. *To be submitted to Environmental Science and Technology*.

G. Duporte, G. Guillon, **M. Riva**, P.-M. Flaud, L. Peluhet, K. Le Menach, E. Perraudin, H. Budzinski and E. Villenave. Seasonal variation, sources, gas/particle partitioning and atmospheric deposition of polycyclic hydrocarbons (PAHs) in Arcachon's bay, France. *To be submitted to Science of the Total Environment*.

A. Guillon, **M. Riva**, K. Le Menach, H. Budzinski and E. Villenave. Photooxidation impact on molecular stable-carbon isotopic composition of particulate PAHs. *To be submitted to Atmospheric Environment*.

E. Szabo, M. Djehiche, **M. Riva**, C. Fittschen, P. Coddeville, D. Sarzynski, A. Tomas and S. Dobe. 2011. Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 9160-9168.

### **Communications orales**

**M. Riva**, R.M. Healy, E.S. Robinson, M. Cirtog, P.-M. Flaud, E. Perraudin, B. Picquet-Varrault, J.C. Wenger, N.M. Donahue and E. Villenave. SOA formation from polycyclic compound photooxidation of urban interest. *11th Workshop on Urban Air Quality: Impacts of Traffic, Alternatives Fuels and Solvents*, 14-15th October 2013, Copenhagen (Denmark).

J.C. Wenger, R.-M. Healy, Y. Chen, E. Wilson, D. Venables, I. Kourtshev, M. Kalberer, **M. Riva** and E. Villenave. Chamber studies on the photolysis of substituted aromatic compounds. *11th Workshop on Urban Air Quality: Impacts of Traffic, Alternatives Fuels and Solvents*, 14-15th October 2013, Copenhagen (Denmark).

**M. Riva**, R.M. Healy, P.-M. Flaud, E. Perraudin, J.C. Wenger and E. Villenave. Secondary organic aerosol formation from the atmospheric oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Aerosol Society meeting*, 24-25 July 2013, Leeds (England).

J.C. Wenger, S. Zhou, Y. Chen, R.-M. Healy, **M. Riva**, P.-M. Flaud, E. Perraudin and E. Villenave. Atmospheric degradation mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *10<sup>th</sup> Workshop on Urban Air Quality, Faculty of Mechanical Engineering*, 15-17 October 2012, Istanbul (Turkey).

**M. Riva**, R.M. Healy, P.-M. Flaud, E. Perraudin, J.C. Wenger and E. Villenave. Characterization of new pathways in secondary organic aerosol formation: role of polyaromatics precursors. *French Annual Meeting on Kinetics and Photochemistry*, 4-5 June 2012, Bordeaux (France).

### *Communications par affiches*

**M. Riva**, R.M. Healy, P.-M. Flaud, E. Perraudin, J.C. Wenger and E. Villenave. Secondary organic aerosols (SOA) formation from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) initiated by chlorine oxidation., *Faraday discussion 165*, 22-24 July 2013, Leeds (England).

**M. Riva** E.S. Robinson, E. Perraudin, N.M. Donahue and E. Villenave. Photochemical aging study of anthropogenic secondary organic aerosols initiated by the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Faraday discussion 165*, 22-24 July 2013, Leeds (England).

**M. Riva** E.S. Robinson, N.M. Donahue, E. Perraudin and E. Villenave. Photochemical aging study of anthropogenic secondary organic aerosols initiated by the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *French Annual Meeting on Kinetics and Photochemistry*, 10-11 June 2013, Orléans (France).



# *Annexes*





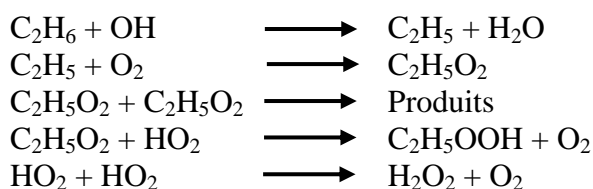
**Annexe n°1**

<b>Bordeaux</b>			<b>Cork</b>		
<b>Composé</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Pureté</b>	<b>Composé</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Pureté</b>
Naphtalène	Sigma-Aldrich	99,00 %	Naphtalène	Fluka	99,0 %
Acénaphthylène	Sigma-Aldrich	99,0 %	Acénaphthylène	Sigma-Aldrich	99,0 %
Phénanthrène	Sigma-Aldrich	99,0 %	Acénaphène	Sigma-Aldrich	99,0 %
Phtaldialdéhyde	Sigma-Aldrich	97,0 %	Phénanthrène	Sigma-Aldrich	99,0 %
Anhydride phtalique	Sigma-Aldrich	98,0 %	NaNO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	97,0 %
d-Limonène	Sigma-Aldrich	97,0 %	Méthanol	Sigma-Aldrich	99,9 %
Dodécane	Sigma-Aldrich	99,0 %	Acétone	Sigma-Aldrich	99,8 %
NaNO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	97,0 %	Isoprène	Sigma-Aldrich	99,0 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99,0 %	1,3,5-Triméthylbenzène	Sigma-Aldrich	99,0 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	50,0 %	Benzène	Fluka	99,0 %
Azote	Linde	5.0	Cyclohexane	Sigma-Aldrich	99,0 %
Oxygène	Linde	5.0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	50,0 %
Hélium	Linde	6.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99,0 %
Xénon	Messer	4.8	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99,0 %
Krypton	Linde	5.6			
Fluor (F <sub>2</sub> )	Air Liquide	5 % / He		<b>Paris</b>	
Chlore (Cl <sub>2</sub> )	Air Liquide	5 % / N <sub>2</sub>	Naphtalène	Sigma-Aldrich	99,0 %
Ethane	Linde	3.5	Acénaphthylène	Sigma-Aldrich	99,0 %
Méthane	Linde	5.5	Acénaphène	Sigma-Aldrich	99,0 %
			Isoprène	Sigma-Aldrich	99,0 %
			2-Methyl-2-butène	Prolabo	96,0 %
			O <sub>2</sub>	Linde	5.0
			NO <sub>2</sub>	Linde	5.0
<b>Pittsburgh</b>					
Naphtalène	Sigma-Aldrich	99,0 %			
Acénaphthylène	Sigma-Aldrich	99,0 %			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	50,0 %			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99,0 %			
NaNO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	97,0 %			
Tétraméthyléthylène	Matheson	250 ppm			

## Annexe n°2

Les calibrations s'effectuent suite à l'étude de processus oxydatifs simples et parfaitement documentés. Celles-ci se déroulent dans le réacteur à écoulement à pression atmosphérique. L'éthane et le méthane ont été choisis afin de réaliser les calibrations en présence de radicaux hydroxyles et de chlore atomique par les réactions suivantes : (éthane + OH) et (méthane + Cl). Ces deux oxydations en présence d'O<sub>2</sub> forment, suite à l'arrachement d'un atome d'hydrogène, des radicaux peroxyes disposant de sections efficaces d'absorption suffisamment grandes pour être détectés par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les constantes de vitesse des réactions ainsi que les sections efficaces des différentes espèces étant parfaitement connues, la détermination de la concentration en radicaux peroxyes est effectuée. Celle-ci est directement proportionnelle à la concentration de radicaux OH ou de chlore atomique, formés par photolyse induite par le laser à excimères. Un logiciel développé sur Labview permet de simuler les courbes expérimentales obtenues lors des calibrations. Les mécanismes suivants ont été intégrés au programme informatique afin de réaliser les simulations.

Calibration C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + OH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme précurseur de radicaux OH) :



Calibration CH<sub>4</sub> + Cl (Cl<sub>2</sub> comme précurseur de chlore atomique) :

