



**HAL**  
open science

# Formation de l'aérosol organique secondaire dans les modèles de qualité de l'air : développement d'une paramétrisation sur la base de simulations explicites

Victor Lannuque

## ► To cite this version:

Victor Lannuque. Formation de l'aérosol organique secondaire dans les modèles de qualité de l'air : développement d'une paramétrisation sur la base de simulations explicites. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1129 . tel-02863053v1

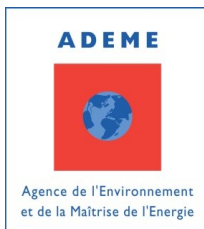
**HAL Id: tel-02863053**

**<https://theses.hal.science/tel-02863053v1>**

Submitted on 9 Jun 2020 (v1), last revised 10 Jun 2020 (v2)

**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.



**École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement**

## **Thèse de Doctorat**

*Présentée à l'Université Paris-Est en vue de  
l'obtention du grade de Docteur en Sciences*

Spécialité : Sciences de l'Univers et de l'Environnement

*par*

**Victor LANNUQUE**

---

# **L'aérosol organique secondaire dans les modèles de qualité de l'air : développement d'une paramétrisation sur la base de simulations explicites**

---

Soutenue le 12 décembre 2017 devant la commission d'examen composée de :

C. Mari	RAPPORTEUR
L. Deguillaume	RAPPORTEUR
K. Sartelet	EXAMINATEUR
N. Poisson	EXAMINATEUR
M. Beekmann	EXAMINATEUR
B. Aumont	DIRECTEUR
M. Camredon	CO-ENCADRANT
F. Couvidat	CO-ENCADRANT



# Remerciements

Un peu de légèreté avant d'entrer dans le vif du sujet...

Je souhaiterais tout d'abord remercier Céline Mari et Laurent Deguillaume pour avoir accepté de rapporter cette thèse et Karine Sartelet, Nathalie Poisson et Matthias Beekmann pour avoir accepté de faire partie du jury. J'imagine que toutes ces personnes ne savaient pas dans quoi elles s'embarquaient...

Je tiens à remercier l'ADEME et l'INERIS, les deux co-financeurs de cette thèse de m'avoir permis de vivre cette expérience, de me nourrir de « junk-food » à la galerie du Palais de Créteil pendant près de trois ans et d'aller en touriste à l'oral de l'école doctorale en juin 2014. Je remercie également le LISA de m'avoir hébergé pendant la majeure partie de la thèse.

Mes remerciements vont ensuite à mes (nombreux) encadrants. Bertrand et Florian à l'INERIS et Marie et Bernard au LISA.

A Bertrand et surtout Florian, qui ont dû m'apprendre les ficelles de la modélisation 3D avec CHIMERE et l'utilisation du supercalculateur du CCRT (il fallait vraiment que je le place ce mot, ça en impose un max « supercalculateur » non ?) : merci ! Parce qu'il y avait du boulot !

A Bernard, qui a eu la riche idée de me débaucher à la sortie du M1 pour me faire découvrir le monde de la recherche et des sciences atmosphériques et, par la suite, de me proposer un sujet de thèse qui a réussi à me faire replonger sans regrets dans la thermo et la chimie organique, mes deux bêtes noires en licence : merci ! Je suppose...

A Marie qui est sans doute, parmi tous mes encadrants, celle à qui j'en ai fait le plus baver et qui a passé le plus de temps à discuter science avec moi, à me conseiller, à me relire, à me corriger et aussi à aller boire des verres avec moi, depuis mon premier passage au LISA en fin de M1, pendant mon stage de M2 et jusqu'aux dernières heures de la thèse : merci ! Et malheureusement pour toi ce n'est pas encore fini, je suis encore là pour quelques mois...

Je remercie les membres des équipes MOCA et EDEN avec qui j'ai partagé des bons moments lors de repas à la cantine de l'INERIS quand celle-ci voulait encore bien de moi. En parallèle, je remercie les équipes SODEBO et DAUNAT pour leurs sandwiches avec qui j'ai également partagé de bons moments quand la cantine a voulu me faire croire que le gratin de pâtes coulait le prix d'une côte de bœuf.

Je remercie tous les gens que j'ai pu côtoyer au LISA, tout particulièrement les membres passés et présents du groupe modélisation, qui ont fait rimer « travail de thèse » avec « bonne humeur » et « bonne ambiance » : Audrey, Lorenzo, Gil, Béatrice, Christelle, Matthias, Isabelle, Caroline, Bouthaina, « Mme Chou » (ahaha), Nana, Ines, Alice, Hervé, Gilles, Giancarlo, Renee, Adriana, Vincent (qui a voulu nous emporter dans une spirale faite de paris et de jeux d'argent), Stéphanie, Julie, Charlotte (toutes trois connues pour leur bonne gestion de la modélisette), Mathieu (connu pour avoir essayé de couler la modélisette), Benoit (connu pour avoir pillé la modélisette), Arthur (fidèle camarade de galèr... euh de thèse !), Arineh (qui reçoit des mail de sa propre adresse) Richard (incarnation humaine de l'optimisme et de l'enthousiasme) et bien sûr tous les autres ! (En revanche, je ne remercie pas encore Guitou qui me doit toujours une paire de chaussettes et un t-shirt).

Je souhaiterais également remercier mes amis et mes cousines qui ont fait semblant de s'intéresser à ma thèse et qui après trois ans de « sur quoi tu bosses déjà ? » ne sont toujours pas capables de répondre autre chose que « sur l'air ». Vous tous, je vous aime.

Maintenant je me rends compte que le paragraphe précédent pourrait également s'appliquer à mes parents alors je « ctrl+c ctrl+v » (blague de geek).

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans mentionner la formidable Ewelina qui a dû me supporter au quotidien pendant la période de rédaction et à qui je n'ai même pas pu me plaindre de faire des horaires indécentes tant les siennes étaient encore pires... Merci pour tout.

L'académie des oscars me dit que mon temps est écoulé alors voilà, après avoir perdu toute crédibilité, il ne me reste plus qu'à essayer de la retrouver avec les deux cents pages qui suivent (pas de panique, il y a des images).



# Table des matières

---

<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>1</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>7</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>17</b>
<b>AVANT-PROPOS.....</b>	<b>19</b>
<b>LISTE DES PRICIPAUX ACRONYMES ET ABREVIATIONS .....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE 1 - INTRODUCTION.....</b>	<b>23</b>
<b>1. Impact environnemental des aérosols.....</b>	<b>25</b>
1.1. Impact sur la visibilité .....	26
1.2. Impact sur le climat .....	27
1.2.1. Interactions aérosols-rayonnements .....	28
1.2.2. Interactions aérosols-nuages.....	30
1.3. Impact sur la santé.....	30
1.3.1. Pénétration des aérosols dans l'organisme .....	30
1.3.2. Mécanismes physiopathologiques .....	31
1.3.3. Effets des aérosols sur la santé .....	32
1.4. Autres impacts.....	32
<b>2. Réglementations sur les concentrations en particules et coûts .....</b>	<b>33</b>
2.1. Les réglementations .....	33
■ Limitation des émissions.....	34
■ Limitation des concentrations .....	34
2.2. Limites des réglementations .....	35
2.3. Coûts de la pollution aux particules .....	36
<b>3. Variabilité spatio-temporelle des particules fines : mesures et modélisation .....</b>	<b>37</b>
3.1. Mesures de la composition des particules fines .....	37

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.2. Modélisation des particules fines .....	40
<b>4. Problématique et objectif de la thèse .....</b>	<b>43</b>
<b>CHAPITRE 2 - FORMATION DES AEROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES, SENSIBILITES ET LIMITATIONS .....</b>	<b>47</b>
<b>1. La formation des SOA .....</b>	<b>48</b>
1.1. Emission des COP gazeux précurseurs de SOA .....	48
1.1.1. Les précurseurs biogéniques .....	48
1.1.2. Les précurseurs anthropiques.....	51
■ Spéciation des COP anthropiques .....	52
■ Les COP anthropiques précurseurs de SOA .....	54
1.2. Formation des SOC.....	55
1.2.1. Réactions d'initiations.....	56
■ Réactions d'oxydation par OH.....	56
■ Réactions d'oxydation par NO <sub>3</sub> .....	57
■ Réactions d'oxydation par O <sub>3</sub> .....	58
■ Réactions de photolyse.....	59
1.2.2. Réactions des radicaux peroxy (RO <sub>2</sub> ) .....	59
1.2.3. Evolution des radicaux alkoxy (RO).....	61
1.3. Transfert de phase des SOC de faible volatilité.....	62
1.3.1. Pression de vapeur saturante .....	62
1.3.2. Equilibre des SOC entre le gaz et une particule homogène .....	64
■ Théorie générale .....	64
■ Application à la formation des SOA.....	66
1.3.3. Limite de l'hypothèse d'équilibre.....	67
1.4. Vieillessement des SOA .....	67
1.4.1. Oxydation gazeuse .....	68
1.4.2. Réactivité en phase condensée .....	68
<b>2. Influence des conditions atmosphériques sur la formation des SOA .....</b>	<b>69</b>
2.1. Relations entre volatilité et structure des SOC.....	69
2.2. Influence des voies d'oxydation .....	71
■ Influence des réactions d'initiation .....	72
■ Influence de la chimie des radicaux peroxy .....	73
■ Influence de la chimie des radicaux alkoxy.....	73
2.3. Influences des conditions environnementales .....	73
■ Influence de la concentration en aérosol organique préexistant C <sub>OA</sub> .....	73
■ Influence de la température.....	74
<b>3. Limitations pour la représentation de la formation des SOA dans les modèles.....</b>	<b>76</b>

## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>CHAPITRE 3 – MODELISATION DES AEROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES .....</b>	<b>79</b>
<b>1. Modélisation des SOA dans les CTM .....</b>	<b>80</b>
1.1. Introduction aux modèles de chimie-transport.....	80
1.2 Représentation de la formation des SOA dans les CTM.....	83
1.2.1. Le modèle à deux produits.....	83
1.2.2 Les modèles « <i>Volatility Basis Set</i> » (VBS) .....	84
■ L'approche VBS.....	84
■ L'approche VBS-2D.....	87
1.2.3. Le <i>Statistical Oxidation Model</i> (SOM).....	89
1.2.4. Les modèles « moléculaires ».....	90
1.2.5. Limitations .....	92
1.3. Modélisation des SOA avec le CTM CHIMERE.....	92
■ Historique du développement de CHIMERE.....	93
1.3.1. Les données d'entrée de CHIMERE .....	93
■ Données météorologiques .....	93
■ Données d'émissions.....	94
■ Données de couvert des sols.....	95
■ Conditions aux limites .....	95
■ Conditions initiales.....	95
1.3.2. Les processus chimiques dans CHIMERE.....	96
■ Chimie gazeuse pour la formation de l'ozone .....	96
■ Chimie gazeuse pour la formation des SOA.....	96
1.3.2. Les processus physiques dans CHIMERE .....	97
■ Evolution des aérosols.....	97
■ Transport et dépôt .....	97
<b>2. Modélisation explicite des SOA .....</b>	<b>98</b>
2.1. La modélisation explicite : généralités.....	98
2.2. Modélisation des SOA avec le MCM .....	100
■ Description du MCM.....	100
■ Les études de formation de SOA avec le MCM.....	100
■ Limitations du MCM pour l'étude de formation de SOA.....	100
2.3. Modélisation des SOA avec GECKO-A .....	101
2.3.1. Description de GECKO-A.....	101
2.3.2. Génération des schémas chimiques .....	102
■ Fonctionnement de GECKO-A.....	102
■ Réductions lors de la génération.....	103
2.3.3. Le modèle de boîte.....	105
2.3.4. Les études de formation de SOA avec GECKO-A.....	105



## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>CHAPITRE 4 – ETUDE DE LA FORMATION DES SOA SOUS CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES – DEVELOPPEMENT DE LA PARAMETRISATION VBS-GECKO.....</b>	<b>107</b>
<b>ARTICLE :</b> Exploration of the influence of environmental conditions on secondary organic aerosol formation and organic species properties using explicit simulations : development of the VBS-GECKO parameterization .....	108
Abstract.....	108
<b>1. Introduction .....</b>	<b>109</b>
<b>2. Explicit simulations of SOA formation.....</b>	<b>111</b>
2.1. The environmental scenarios.....	111
2.2. The explicit representation of SOA formation .....	114
<b>3. Exploration of SOA formation and organic species properties .....</b>	<b>116</b>
3.1. Carbon distribution and SOA formation.....	116
3.2. Influence of environmental parameters on SOA formation.....	117
3.3. Physico-chemical properties of organic compounds.....	120
<b>4. Development and evaluation of the VBS-GECKO parameterization .....</b>	<b>122</b>
4.1. Structure of the parameterization .....	122
4.2. VBS-GECKO properties.....	123
4.3. VBS-GECKO optimization.....	125
4.3.1. Optimisation scenario and method .....	125
4.3.2. Optimisation results.....	128
4.4. VBS-GECKO evaluation.....	131
4.4.1. Evaluation scenario .....	131
4.4.2. Evaluation results .....	132
<b>5. Conclusions.....</b>	<b>135</b>
Acknowledgments .....	137
<b>6. Supplementary materials.....</b>	<b>137</b>
<b>7. Précisions et études complémentaires .....</b>	<b>143</b>
7.1. Sélection des classes de volatilité.....	144
7.2. Constantes de photolyse.....	146
7.3. Intégration de la dépendance en NO <sub>x</sub> .....	148
7.4. Tolérance, nombre d'itérations et temps d'optimisation .....	149
<b>CHAPITRE 5 – MODELISATION DES SOA SUR L'EUROPE AVEC CHIMERE ET LA VBS-GECKO.....</b>	<b>151</b>
<b>ARTICLE :</b> Modelling of organic aerosol over Europe in summer conditions with the VBS-GECKO parameterization : sensitivity to secondary organic compound properties and IVOC emissions .....	152
Abstract.....	152
<b>1. Introduction .....</b>	<b>153</b>
<b>2. Method.....</b>	<b>155</b>

## TABLE DES MATIÈRES

---

2.1. The CHIMERE chemical transport model .....	155
2.2. The organic aerosol modules .....	156
2.2.1. The H <sup>2</sup> O reference mechanism.....	156
2.2.2. The VBS-GECKO parameterization.....	157
2.3. Simulation setup and field measurements.....	160
<b>3. Evaluation of the VBS-GECKO parameterization .....</b>	<b>162</b>
<b>4. Sensitivity to the parameterization properties .....</b>	<b>165</b>
4.1. Sensitivity test to hydro-solubility and H <sup>eff</sup> .....	166
4.2. Sensitivity test to ageing rates and OH radical concentrations .....	169
4.3. Sensitivity test to the NO <sub>x</sub> regime.....	170
4.4. Sensitivity test to volatility and P <sup>sat</sup> .....	172
<b>5. Sensitivity to IVOC emissions from vehicle exhausts.....</b>	<b>174</b>
<b>6. Tracking OA sources .....</b>	<b>179</b>
<b>7. Conclusions.....</b>	<b>183</b>
Acknowledgments .....	184
<b>8. Supplementary materials.....</b>	<b>185</b>
<b>CHAPITRE 6 – CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>191</b>
Conclusions.....	192
Perspectives .....	195
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>199</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>228</b>



# Liste des figures

---

<b>Figure 1.1</b> – Schématisation des processus d’émission, de formation et d’évolution des aérosols atmosphériques.....	24
<b>Figure 1.2</b> – Photographies de la tour Eiffel à Paris prises en mars 2014, avant le pic de pollution (à gauche) et au plus fort de l’épisode, le 13 mars (à droite) (source AFP LeMonde.fr).....	26
<b>Figure 1.3</b> – Evolution de la visibilité (en vert) et des concentrations en particules de diamètre inférieurs à 10 µm (en rouge) et 2,5 µm (en bleu) du 24 février au 26 mars 2009 à Tianjin, en Chine (d’après Han et al., 2012).....	27
<b>Figure 1.4</b> – Principaux effets des particules atmosphériques sur le climat (d’après Forster et al., 2007). 28	
<b>Figure 1.5</b> – Forçage radiatif annuel moyen dû aux interactions directes et semi-directes ( $W.m^{-2}$ ) pour la période de 1750-2010 et pour les principaux constituants des particules atmosphériques : Sulfate, Carbone suie issus des combustibles fossiles (BC FF – Black Carbon from Fossil Fuel), aérosol organique primaire issus des combustibles fossiles (POA FF – Primary Organic Aerosol from Fossil Fuel), feux de biomasse (BB – Biomass Burning), aérosol organique secondaire (SOA – Secondary Organic Aerosol), Nitrate, minérale et la résultante totale. Les boîtes à moustaches hachurés représentent les percentiles 5 à 95 avec la médiane indiquée en trait pleins, ainsi que les valeurs minimales et maximales calculées à l’aide du modèle AeroCom II (Myhre et al., 2013). Les boîtes à moustaches non hachurées correspondent aux meilleures estimations issues de données satellitales auxquelles une incertitude de 90% est associée (d’après Boucher et al., 2013).....	29
<b>Figure 1.6</b> – Pénétration des particules dans l’organisme (d’après l’Institut de Veille Sanitaire et un schéma du Dr. J. Harkema). .....	31
<b>Figure 1.7</b> – Photographie d’une des statues du pont Alexandre III à Paris, noircie par le dépôt de suies (source AirParif) .....	33

## LISTE DES FIGURES

---

- Figure 1.8** – A gauche, les concentrations moyennes annuelles de PM<sub>2,5</sub> de 25 grandes villes européennes pour la période de 2004 à 2006. A droite, l'espérance de vie gagnée en mois si le seuil de dangerosité de l'OMS était respecté (étude Aphekom, Pascal and Medina, 2012)..... 36
- Figure 1.9** – Concentrations (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et composition des PM<sub>1</sub> mesurées par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) en divers points du globe sous différentes atmosphères (Jimenez et al., 2009). Les composés réfractaires (EC, sodium, métaux...) ne sont pas inclus. Les aérosols organiques (OA) sont séparés en plusieurs catégories : Hydrocarbon-like OA (HOA), Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (SV-OOA) et Low-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (LV-OOA). L'encadré représente la distribution des différents composants des aérosols organiques identifiés dans les différents sites en fonction de leur rapport O:C, calculé selon Aiken et al. (2008)..... 38
- Figure 1.10** – Evolution des concentrations moyennes mensuelles de PM<sub>2,5</sub> mesurées (losanges) et simulées par différents CTM (lignes) en Europe pour l'année 2006. Cette inter-comparaison a été réalisée dans le cadre de l'exercice AQMEII (adapté de Solazzo et al., 2012). ..... 41
- Figure 1.11** – Illustration des résultats de l'inter-comparaison de modèles globaux AEROCOM sur les SOA. Les différents panneaux représentent le détail, modèle par modèle, des estimations des sources (panneaux supérieurs), charges massiques (panneaux intermédiaires) et temps de vie (panneaux inférieurs) des SOA. Les valeurs annuelles moyennes sont présentées à gauche et l'évolution des moyennes mensuelles à droite. Sur les panneaux de gauche, les modèles sont séparés de gauche à droite comme suit : SOA non volatils directement émis, SOA non volatils formés chimiquement dans l'atmosphère, SOA semi-volatils et SOA semi-volatils également formés par vieillissement VBS ou chimie multiphasique (adapté de Tsigaridis et al., 2014). ..... 43
- Figure 2.1** – Schématisation des processus d'émissions des précurseurs gazeux de SOA, d'oxydation en phase gazeuse, de transfert gaz/particule et de vieillissement des SOA. S désigne des composés semi-volatils, P des composés non-volatils et V des composés totalement volatils (CO<sub>2</sub>, CO et composés organiques légers) (adapté de Valorso, 2011 et Kroll and Seinfeld, 2008). ..... 48
- Figure 2.2** – Nombre de carbones des composés organiques utilisés dans les essences et lubrifiants (d'après Calvert et al., 2008)..... 52
- Figure 2.3** – Carte des émissions de COP anthropiques volatils par le secteur du transport routier en 2010. La contribution relative des différentes familles d'espèces est rapportée dans les diagrammes circulaires pour les principales régions du monde (les chiffres entre parenthèses se réfèrent aux émissions totales (Gg.an<sup>-1</sup>) du secteur du transport routier pour chaque région) (d'après Huang et al., 2017)..... 53

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 2.4</b> – Composition d'un échantillon de carburant diesel analysé en terme de fraction de la masse totale observée pour chaque classe de composé et chaque nombre de carbone dans la gamme de C <sub>15</sub> à C <sub>25</sub> (d'après Isaacman et al., 2012).....	54
<b>Figure 2.5</b> – Redondance des principales étapes de l'oxydation des composés organiques dans la troposphère jusqu'à la formation des produits finaux d'oxydation (d'après Aumont et al., 2005).....	56
<b>Figure 2.6</b> – Mécanisme d'oxydation gazeuse d'un composé organique par OH (d'après La, 2016).....	57
<b>Figure 2.7</b> – Mécanisme d'oxydation gazeuse d'un composé organique par NO <sub>3</sub> (d'après La, 2016).....	57
<b>Figure 2.8</b> – Mécanisme d'oxydation gazeuse d'un composé organique insaturé par l'ozone (d'après Valorso, 2011).....	58
<b>Figure 2.9</b> – Mécanisme d'auto-oxydation d'un RO <sub>2</sub> , exemple du 3-pentanone (d'après Seinfeld et Pandis, 2016).....	61
<b>Figure 2.10</b> – Les différentes voies réactionnelles des radicaux RO : (a) la décomposition, (b) l'isomérisation et (c) la réaction avec O <sub>2</sub> (d'après Kroll and Seinfeld, 2008).....	62
<b>Figure 2.11</b> – Influence de la structure des SOC sur leur volatilité (P <sup>sat</sup> ) et leur hydro-solubilité (H <sup>eff</sup> ) : (a) type et nombre de fonctions et (b) nombre d'atomes de carbone. Les valeurs de P <sup>sat</sup> et H <sup>eff</sup> sont estimées selon les relations structure-propriétés de Nannoolal et al. (2004, 2008) et GROHME (Raventos-Duran et al., 2010) respectivement. Pour (a), les estimations sont réalisées pour un squelette carboné linéaire commun de 12 atomes de carbone (adapté de Lannuque, 2014).....	71
<b>Figure 2.12</b> – Schématisation des effets de l'oligomérisation, de la fonctionnalisation et de la fragmentation des espèces organiques sur leur répartition dans un espace de volatilité vs. Ratio O:C. Les composés issus de la fragmentation sont plus oxygénés et possèdent une volatilité plus grande que le précurseur. Les composés issus de la fonctionnalisation sont aussi plus oxygénés mais possèdent une volatilité plus faible que le précurseur. Enfin les composés issus de l'oligomérisation ont un ratio d'oxygénation semblable au précurseur mais une volatilité bien plus faible (d'après Jimenez et al., 2009).....	72
<b>Figure 2.13</b> – Fraction des espèces organiques en phase condensée à l'équilibre thermodynamique en fonction de leur pression de vapeur saturante pour des conditions atmosphériques typiques, à une température de 298 K. Le calcul est effectué en considérant que la phase condensée se comporte comme un mélange idéal constitué d'espèces de masse molaire moyenne de 250 g.mol <sup>-1</sup> (adapté de Valorso et al., 2011).....	74

## LISTE DES FIGURES

---

<p><b>Figure 2.14</b> – Influence de la température sur la volatilité et le partage gaz-particules des composés organiques secondaires, exemple des produits de l’oxydation de l’octadécane selon une étude de modélisation avec GECKO-A. Les bulles représentent la distribution des espèces en terme de volatilité (<math>P_i^{sat}</math>) et d’enthalpie de vaporisation (<math>\Delta H_{vap,i}</math>), toutes deux estimées selon Nannoolal et al. (2004 et 2008). En pointillés gris sont représentées les droites d’équi-répartition 50-50 entre les phases gazeuse (à droite) et aérosol (à gauche) pour quatre valeurs de <math>C_{OA}</math>. L’effet d’une variation de <math>\pm 25</math> K sur la <math>P_i^{sat}</math> est présenté par des flèches pour 6 espèces (points rouges) de <math>\Delta H_{vap,i}</math> égales à 40, 90, 105, 125, 145 et 165 <math>\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math>.....</p>	75
<p><b>Figure 3.1</b> – Représentation schématique du fonctionnement d’un modèle eulérien de Chimie-Transport : à droite, représentation schématique d’un maillage type et, à gauche, processus considérés dans chacune des mailles.....</p>	81
<p><b>Figure 3.2</b> – Principe général d’un modèle de transport chimique tel que CHIMERE. <math>[c]_{mod}</math> et <math>[c]_{obs}</math> représentent les champs de concentrations des espèces chimiques simulés par le modèle et observés, respectivement. ....</p>	82
<p><b>Figure 3.3</b> – Evolution du rendement maximum en SOA en fonction de la concentration massique d’aérosol organique (ici notée <math>M_o</math>) au cours des expériences d’oxydation de l’<math>\alpha</math>-pinène conduites en chambre de simulation par Odum et al. (1996). Les carrés représente les données expérimentales et la ligne le résultat d’optimisation du modèle à deux produits.....</p>	84
<p><b>Figure 3.4</b> – Représentation du vieillissement photochimique et de la formation de SOA associé à l’approche VBS. Le schéma de gauche représente la distribution des émissions de composés organiques semi-volatils primaires, leur évolution en composés secondaires moins volatils et le vieillissement de cette fraction secondaire vers de plus faibles volatilités. Le schéma de droite représente l’évolution des composés organiques volatiles en composés semi-volatils secondaires et leur vieillissement en composés secondaires moins volatils (adapté de Shrivastava et al., 2008 et Tsimpidi et al., 2010). ....</p>	87
<p><b>Figure 3.5</b> – Distribution des composés organiques dans l’espace 2D-VBS en fonction de leur nombre d’oxygènes et de carbones. Les chiffres indiquent le nombre d’atomes de carbones (encadré noir) ou d’oxygènes (encadré vert) dans une molécule. Les lignes relient les composés ayant le même nombre de carbones (ligne noire) et d’oxygènes (ligne verte) pour aider à la lecture (d’après Pandis et al.,2013). ....</p>	88
<p><b>Figure 3.6</b> – Illustration de l’espace dans lequel évoluent les espèces dans le modèle SOM (Jathar et al., 2015)......</p>	90

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 3.7</b> – Distribution des principaux composés organiques secondaire biogéniques condensables en fonction de leur coefficient octanol / eau ( $K_{ow}$ ) et de la pression de vapeur de saturation (ici VP) (d’après Pun et al., 2006).....	91
<b>Figure 3.8</b> – Illustration du fonctionnement d’une relation structure-activités (ou SAR). Les grandeurs mesurées et à extrapoler sont représentées en fonction de descripteurs chimiques ou physiques. Une courbe empirique est ajustée pour représenter la relation entre mesures et descripteurs : l’expression mathématique de cette courbe est utilisée pour l’estimation les valeurs indisponibles dans la littérature (d’après La, 2016).....	99
<b>Figure 3.9</b> – Illustration du codage d’une molécule dans GECKO-A : exemple de la méthacroleine (d’après Aumont et al., 2005).....	102
<b>Figure 3.10</b> – Protocole opératoire de GECKO-A (d’après Aumont et al., 2005). .....	103
<b>Figure 3.11</b> – Nombre d’espèces impliquées dans les schémas d’oxydation explicites générés par l’outil GECKO-A en fonction du nombre d’atomes de carbones de l’hydrocarbure parent. Points noirs : schéma chimique totalement explicite ; points rouges : transformations chimiques des espèces de très faible volatilité ( $P^{sat} < 10^{-13}$ atm) ignorées en phase gazeuse ; points verts : regroupement en utilisant la méthode de regroupement par isomères (d’après Valorso, 2011).....	105
<b>Figure 4.1</b> – Simulated stationary state concentration of OH and HO <sub>2</sub> and corresponding RRR as a function of NOx concentrations for the various scenarios. The blue points are the simulated values for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of 50° and 40 ppb of ozone. The grey zone corresponds to the range of values simulated in all the scenarios.....	113
<b>Figure 4.2</b> – Temporal evolution of the simulated carbon distribution between the precursor, CO and CO <sub>2</sub> and gaseous and condensed organic compounds. Simulated results are shown for o-xylene, α-pinene and n-octadecane for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of 50°, a C <sub>oa</sub> of 1 μg m <sup>-3</sup> , 40 ppb of ozone and a RRR of 90%.....	117
<b>Figure 4.3</b> – (a) Dependence of Y <sub>max</sub> on the precursor's carbon number for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of 50°, a C <sub>oa</sub> of 1 μg m <sup>-3</sup> , 40 ppb of ozone and an RRR of 90%. (b) Dependence of Y <sub>max</sub> <sup>270K</sup> /Y <sub>max</sub> <sup>ref</sup> on the precursor's carbon number. (c) Dependence of Y <sub>max</sub> <sup>0.1μgm<sup>-3</sup></sup> /Y <sub>max</sub> <sup>ref</sup> (open symbols) and Y <sub>max</sub> <sup>10μgm<sup>-3</sup></sup> /Y <sub>max</sub> <sup>ref</sup> (filled symbols) on the precursor carbon number. ....	118
<b>Figure 4.4</b> – Dependence of Y <sub>max</sub> on α for n-alkanes (a), 1-alkene (b), terpenes (c) and aromatic species (d) for the scenarios performed at a temperature of 298 K, a zenith angle of 50°, a C <sub>oa</sub> of 1 μg.m <sup>-3</sup> and 40 ppb of ozone. Points are connected with dashed lines to help in seeing trends of Y <sub>max</sub> with RRR. ....	119



## LISTE DES FIGURES

---

**Figure 4.5** – Distribution of organic species (gaseous and particulate summed) in term of volatility ( $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$ ) and (a) molar mass (Mw), (b) vaporisation enthalpy ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ), (c) OH reactivity ( $k_{\text{OH}}$ ) and (d) solubility ( $H^{\text{eff}}_{298\text{K}}$ ). Simulated results are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane after 6h of oxidation for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of  $50^\circ$ , a  $C_{\text{oa}}$  of  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ , 40 ppb of ozone and a RRR of 90%. Each bubble is a species and the volume of the bubble is proportional to the carbon ratio represented by the species. The bubbles are coloured by volatility classes (see Table 4.2 for the bin bounds). The distribution of the properties weighted by the concentration in carbon atoms of the species in each volatility class at 6h is represented as box plots showing the 25, 50 and 75 percentiles and the minimal and maximal values. Red points are the mean properties weighted by the concentration in carbon atoms of the species in each volatility class. .... 121

**Figure 4.6** – Temporal evolution of volatility bin mass concentration (top panels) and organic aerosol mass (bottom panel) simulated with GECKO-A (continuous lines) and VBS-GECKO (dashed lines). Simulated results are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane for the scenario performed at a temperature of 298 K, a zenith angle of  $50^\circ$ , a  $C_{\text{oa}}$  of  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ , 40 ppb of ozone and a RRR of 90%. Parameters have been optimized on duration represented by white background on the figure. .... 130

**Figure 4.7** – Distributions of the RRMSE on organic aerosol mass between VBS-GECKO and GECKO-A on learning simulations for the different precursors. The number of data is of 45 simulations for n-alkane or aromatic and 70 for 1-alkene or terpene. The bottom and top of the boxes are the first and third quartiles, the bands inside the boxes represent the medians. The ends of the whiskers represent the lowest RRMSE still within  $1.5 \times$  inter-quartile range (IQR) of the lower quartiles, and the highest RRMSE still within 1.5 IQR of the upper quartiles. Red points represent the mean values. Empty points represent outliers. Some outliers having high values are not represented here but are considered in the calculation of statistical indicators. .... 131

**Figure 4.8** – Simulated organic aerosol (OA) mass with GECKO-A (continuous lines) and VBS-GECKO (dashed lines), for the different evaluation scenarios using  $C_{\text{oa}} = 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Top panel presents results for the ANT cases, middle panel for the INT cases and bottom panel for the BIO cases. The different colours represent the different scenarios (see text). .... 134

**Figure 4.9** – Distribution of the relative errors for the various evaluation scenarios. .... 135

**Figure 4.S1** – Boxplots of the distribution of organic species (gaseous and particulate summed) in term of volatility ( $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$ ) and molar mass (Mw), vaporisation enthalpy ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ), OH reactivity ( $k_{\text{OH}}$ ) and solubility ( $H^{\text{eff}}_{298\text{K}}$ ). Simulated results are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane oxidation during 5 days of oxidation for the scenarios performed at a temperature of 298K, a zenith angle of  $50^\circ$ , a  $C_{\text{oa}}$  of  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ , 40 ppb of ozone and at 5 different RRR: 0, 10, 50, 90 and 100%. The distribution of the properties weighted by the concentration in carbon atoms of the species in each volatility class is represented as boxplots

## LISTE DES FIGURES

---

showing the 25, 50 and 75 percentiles and the minimal and maximal values. Red points are the mean properties weighted by the concentration in carbon atoms of the species in each volatility class.....	138
<b>Figure 4.S2</b> – Simulated temporal evolutions of NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , OH, HO <sub>2</sub> and O <sub>3</sub> concentrations for the SUM_HNOX evaluation scenarios.....	139
<b>Figure 4.S3</b> – Simulated temporal evolutions of NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , OH, HO <sub>2</sub> and O <sub>3</sub> concentrations for the SUM_LNOX evaluation scenarios. ....	140
<b>Figure 4.S4</b> – Simulated temporal evolutions of NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , OH, HO <sub>2</sub> and O <sub>3</sub> concentrations for the WIN_HNOX evaluation scenarios.....	141
<b>Figure 4.S5</b> – Simulated temporal evolutions of NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , OH, HO <sub>2</sub> and O <sub>3</sub> concentrations for the WIN_LNOX evaluation scenarios. ....	142
<b>Figure 4.S6</b> – Simulated organic aerosol (OA) mass with GECKO-A (continuous lines) and VBS-GECKO (dashed lines), for the different evaluation scenarios using C <sub>oa</sub> = 20 µg.m <sup>-3</sup> . Top panel presents results for the ANT cases, middle panel for the INT cases and bottom panel for the BIO cases. The different colours represent the different scenarios (see text). ....	143
<b>Figure 4.10</b> – Présentation des frontières des différentes classes de volatilité testées. ....	144
<b>Figure 4.11</b> – Evolution de la masse de SOA formée lors de l’oxydation du tétradécane pour un C <sub>OA</sub> de 0,1 et 1 µg m <sup>-3</sup> , selon le schéma explicite de référence (trait plein) et selon le modèle VBS-GECKO pour différentes divisions des classes de volatilité (pointillés). Les chiffres romains font référence aux différentes configurations présentées en figure 4.10. Les pointillés rouges correspondent à la configuration V qui a été retenue. ....	146
<b>Figure 4.12</b> – Variation relative de la fréquence de photolyse de trois composés atmosphériques en fonction de l’angle zénithal. Les constantes de photolyse ont été calculées à l’aide du modèle TUV, pour des conditions continentales de ciel clair.....	147
<b>Figure 4.13</b> – Evolutions des concentrations simulées de SOA au cours de l’oxydation du tétradécane sous conditions environnementales (C <sub>OA</sub> =1µg.m <sup>-3</sup> ; α = 0.5 ; T = 298 K) à deux angles zénithaux selon le schéma explicite de référence (traits pleins) et la paramétrisation VBS-GECKO (ligne en pointillés) pour les deux représentations de la constante de photolyse des classes de volatilité dans la VBS-GECKO (notées « J <sub>NO2+</sub> J <sub>O1D</sub> » et « J <sub>Acétone</sub> »).....	148
<b>Figure 4.14</b> – Schématisation du fonctionnement du programme d’optimisation.....	149

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 4.15</b> – RMSE et nombre d'itérations requises en fonction de la tolérance relative imposée pour fixer le critère de convergence. Cas du tétradécane.....	150
<b>Figure 5.1</b> – Location of rural background stations used for (a) the statistical evaluations and (b) time series comparisons. ....	160
<b>Figure 5.2</b> – Mean OA mass concentrations simulated with the ref-VBS-GECKO model configuration over Europe for the July-August 2013 period (a) and relative difference of the simulated mean OA mass concentrations between the ref-VBS-GECKO and the H <sub>2</sub> O configuration (b). ....	162
<b>Figure 5.3</b> – Measured (black) and simulated (with H <sub>2</sub> O in blue and ref-VBS-GECKO in red) temporal evolution of daily averaged OM <sub>PM1</sub> concentrations (panels a, b, d and e) OC <sub>PM2.5</sub> concentrations (panels c, f and h) and PM <sub>2.5</sub> concentrations (panel g). Top panels are for stations influenced by anthropogenic sources in France (FR0020R station, a), Germany (DE0044R station, b) and Netherland (NL0644R station, c), middle panels are stations in remote areas in Finland (FI0050R station, d), Norway (NO0002R station, d) and Poland (PL0005R station, e) and bottom panels are for a station located in a remote area in Slovenia (g and h). ....	164
<b>Figure 5.4</b> – Measured (black) and simulated mean diurnal profile (in UTC) with the H <sub>2</sub> O model configuration (blue) and the ref-VBS-GECKO model configuration (red) for OM <sub>PM1</sub> concentration at stations influenced dominantly by anthropogenic sources (FR0020R (a) and DE0044R (b)) and by biogenic sources (FI0050R (c) and NO0002R (d)). ....	165
<b>Figure 5.5</b> – Relative differences on the simulated mean OA concentrations between (a) the Hydro-VBS-GECKO and the ref-VBS-GECKO and (b) the Hydro-VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period. Bottom panels represent relative differences on the simulated mean OA concentrations between the Hydro-VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO due to variation in deposition (c) or partitioning (d). ....	168
<b>Figure 5.6</b> - Relative differences on the simulated mean OA concentrations between (a) the k <sub>OH</sub> -VBS-GECKO-low and the ref-VBS-GECKO model configurations and (b) the k <sub>OH</sub> -VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period.....	169
<b>Figure 5.7</b> – Mean RRR over Europe during the two-month period for (a) the RRR-VBS-GECKO-low and (b) the RRR-VBS-GECKO-high model configurations. ....	170
<b>Figure 5.8</b> - Relative differences on the simulated mean OA concentrations between (a) the RRR-VBS-GECKO-low and the ref-VBS-GECKO model configurations and (b) between the RRR-VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period. ....	171

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 5.9</b> – Relative difference on the simulated mean OA concentrations between (a) the P <sup>sat</sup> -VBS- -low and the ref-VBS-GECKO model configurations and (b) between the P <sup>sat</sup> -VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period.....	172
<b>Figure 5.10</b> – Simulated average volatility of OA in term of P <sup>sat</sup> <sub>298K</sub> upon Europe during the July-August 2013 period for the ref-VBS-GECKO model configuration.....	173
<b>Figure 5.11</b> – Distribution of the VBS-GECKO species into the SVOC and IVOC volatility bins of Robinson et al. (2007). Normalized emission factors by POA emissions for IVOC are used for the IVOC <sub>150POA</sub> model configuration.....	175
<b>Figure 5.12</b> – Mean OA mass concentrations simulated with the model configurations including the IVOC emissions for the July-August 2013 period over Europe (second column), and absolute and relative differences with the ref-VBS-GECKO model configurations (left and right columns respectively). Results are given for the following model configurations: IVOC <sub>150POA</sub> (first row), IVOC <sub>4VOC</sub> (second row), IVOC <sub>16VOC</sub> (third row), IVOC <sub>30VOC</sub> (fourth row) and IVOC <sub>65VOC</sub> (fifth row).....	177
<b>Figure 5.13</b> – Measured and simulated (for the ref-VBS-GECKO configuration without IVOC and the different model configuration considering IVOC emissions) temporal evolution of daily averaged OM <sub>PM1</sub> concentrations (panels a and c) and OC <sub>PM2.5</sub> concentrations (panels b and d). Top panels are for stations close to anthropogenic sources in Germany (DE0044R station, a) and Netherland (NL0644R station, b) and bottom panels for stations in remote areas in Norway (NO0002R station, c) and Poland (PL0005R station, d).....	178
<b>Figure 5.14</b> – Evolution of simulated OA concentrations and distribution function of sources with the IVOC <sub>30VOC</sub> model configuration. Panels a, c, e and g present evolutions of daily average concentrations during the July-August 2013. Panels b, d, f and h present mean daily profiles. Results are shown at two stations influenced by anthropogenic sources in Netherland (NL0644R, a and b) and in France (FR0020R, c and d) and at two stations influenced by biogenic sources in Norway (NL0002R, e and f) and Slovenia (SI0008R, g and h). Primary and secondary BBOA includes compounds from biomass burning. Traffic SVOC includes C <sub>14</sub> to C <sub>26</sub> VBS-GECKO alkanes and alkenes and SOA from traffic SVOC+IVOC includes their oxidation products. SOA from terpenes includes all species produced by α-pinene, β-pinene, limonene, ocimene and humulene oxidation. ....	181
<b>Figure 5.15</b> – Mean simulated anthropogenic OA mass concentration formed by the partitioning of species produced from the oxidation of emitted SVOC (a), IVOC (b) and mono-aromatic compound (c) for July-August 2013 over Europe (data from IVOC <sub>30VOC</sub> simulation).....	182

## LISTE DES FIGURES

---

**Figure 5.S1** – Mean simulated  $\text{emission}_{\text{toluene}}/\text{emission}_{\alpha\text{-pinene}}$  ratio for July-August 2013 over Europe. Circles represent stations used for time series comparison. White pixels represent limit values of the ratio (typically when at least one of the emission fluxes is null)..... 188

**Figure 5.S2** – Evolution of simulated OA concentrations and distribution function of volatility bins with the  $\text{IVOC}_{30\text{VOC}}$  model configuration (from the less volatile one VB7, to the more volatile VB1). Panels b, d, f and h present mean daily profiles. Results are shown at two stations influenced by anthropogenic sources in Netherland (NL0644R, a and b) and in France (FR0020R, c and d) and at two stations influenced by biogenic sources in Norway (NL0002R, e and f) and Slovenia (SI0008R, g and h). “Traffic SVOC” includes  $\text{C}_{14}$  to  $\text{C}_{26}$  emitted VBS-GECKO alkanes and alkenes and “others” includes all species from  $\text{H}^2\text{O}$  mechanism. .... 189

**Figure 5.S3** – Mean RRR over Europe during the two-month period for the ref-VBS-GECKO model configuration..... 190

# Liste des tableaux

---

<b>Tableau 2.1</b> – Structure moléculaire et temps de vie des BVOC fréquemment détectés dans l’atmosphère. Le temps de vie des composés est donné en jours, heures (h) ou minutes (min). Les temps de vie sont calculés pour des concentrations en radicaux OH de $2,0 \times 10^6$ molécules $\text{cm}^{-3}$ (valeur moyenne diurne sur 12h), en $\text{O}_3$ de $7,0 \times 10^{11}$ molécules $\text{cm}^{-3}$ (valeur moyenne sur 24h) et en radicaux $\text{NO}_3$ de $2,5 \times 10^8$ molécules $\text{cm}^{-3}$ (valeur moyenne nocturne sur 12 h) (d’après Atkinson et Arey, 2003).....	50
<b>Tableau 3.1</b> – Nomenclature des activités anthropiques émettrices (source CITEPA).....	94
<b>Table 4.1</b> – Box model scenario conditions. ....	111
<b>Table 4.2</b> – Properties of the seven bins of the VBS-GECKO parameterization.....	125
<b>Table 4.3</b> – Simulation conditions of the learning scenarios. ....	128
<b>Table 5.1</b> – List of the VBS-GECKO species and associated properties. ....	158
<b>Table 5.2</b> – Distribution of the NMVOC emission in the VBS-GECKO species. ....	159
<b>Table 5.3</b> – Statistical results calculated on daily averaged concentrations for the ref-VBS-GECKO simulations and differences between ref-VBS-GECKO and $\text{H}_2\text{O}$ statistical indicators.....	163
<b>Table 5.4</b> – Statistical results calculated on daily averaged concentrations simulated with the various model configurations and differences with the ref-VBS-GECKO configuration statistical indicators given Table 5.3.....	166
<b>Table 5.5</b> – Distribution of the VBS-GECKO surrogate species for IVOC emission in the various model configurations. ....	176
<b>Table 5.6</b> – Statistical results calculated on daily averaged concentrations simulated with VBS-GECKO considering IVOC emissions and differences with those of the ref-VBS-GECKO (without IVOC) from Table 5.3. ....	179

## LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Table 5.S1</b> – The H <sup>2</sup> O mechanism. ....	185
<b>Table 5.S2</b> – The VBS-GECKO mechanism as implemented in the ref-VBS-GECKO configuration of CHIMERE. ....	186
<b>Table 5.S3</b> – The VBS-GECKO mechanism for IVOC and SVOC as implemented in CHIMERE.....	187

# Avant-propos

---

L'intégralité de ce document a été rédigée en français, exception faite du corps des chapitres 4 et 5 qui sont inclus au format article, en anglais. Le premier a été publié dans la revue *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP) en 2018. Le second a été soumis fin 2018 pour une publication dans la même revue *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP).

Nous prions d'avance le lecteur d'excuser l'éventuelle gêne induite par le passage d'une langue à l'autre. Afin d'en faciliter la lecture et la compréhension, chaque article sera présenté sous la même forme que le reste du manuscrit et verra ses références bibliographiques intégrées à celle de la thèse, à la fin du document. Enfin, afin d'éviter une multiplication inutile des acronymes, le choix est fait d'exprimer sous forme anglaise, dans tout le document, ceux apparaissant dans les articles.





# Liste des principaux acronymes et abréviations

---

<b>ADEME</b>	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie	<b>HOA</b>	Aérosol organique non oxygéné ( <i>Hydrocarbon-like Organic Aerosol</i> )
<b>AMS</b>	<i>Aerodyne aerosol Mass Spectrometer</i>	<b>IPCC</b>	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat ( <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
<b>BB</b>	Combustion de biomasse ( <i>Biomass Burning</i> )	<b>IVOC</b>	Composé organique de volatilité intermédiaire ( <i>Intermediate-Volatility Organic Compound</i> )
<b>BBOA</b>	Aérosol organique provenant de combustion de biomasse ( <i>Biomass Burning Organic Aerosol</i> )	<b>LVOC</b>	Composé organique de faible volatilité ( <i>Low-Volatility Organic Compound</i> )
<b>BVOC</b>	Composé organique volatil biogénique ( <i>Biogenic Volatile Organic Compound</i> )	<b>LV-OOA</b>	Aérosol organique oxygéné de faible volatilité ( <i>Low-Volatility Oxygenated Organic Aerosol</i> )
<b>CCN</b>	Noyau de condensation de gouttelette de nuage ( <i>Cloud Condensation Nuclei</i> )	<b>MCM</b>	<i>Master Chemical Mechanism</i>
<b>CoA</b>	Concentration en aérosol organique ( <i>Concentration of Organic Aerosol</i> )	<b>MFB</b>	Biais fractionnaire moyen ( <i>Mean Fractional Bias</i> )
<b>COP</b>	Composé Organique Primaire	<b>MFE</b>	Erreur fractionnaire moyenne ( <i>Mean Fractional Error</i> )
<b>SOC</b>	Composé organique secondaire ( <i>Secondary Organic Compound</i> )	<b>OA</b>	Aérosol organique ( <i>Organic Aerosol</i> )
<b>CSA</b>	Chambre de Simulation Atmosphérique	<b>OC</b>	Carbone organique ( <i>Organic Carbon</i> )
<b>CTM</b>	Modèle de chimie-transport ( <i>Chemistry-Transport Model</i> )	<b>OC<sub>PM2.5</sub></b>	Carbone organique dans les particules fines
<b>EC</b>	Carbone élémentaire ( <i>Elementary Carbon</i> )	<b>OM</b>	Matière organique condensée ( <i>Organic Matter</i> )
<b>ELVOC</b>	Composé organique de très faible volatilité ( <i>Extremely Low-Volatility Organic Compound</i> )	<b>OM<sub>PM1</sub></b>	Matière organique dans les particules ultra-fines
<b>GECKO-A</b>	<i>Generator for Explicit Chemistry and Kinetic of Organics in the Atmosphere</i>	<b>OMS</b>	Organisation Mondiale de la Santé
<b>H<sup>2</sup>O</b>	<i>Hydrophilic/Hydrophobic Organic aerosol model</i>	<b>OOA</b>	Aérosol organique oxygéné ( <i>Oxygenated Organic Aerosol</i> )

## LISTE DES PRINCIPAUX ACRONYMES ET ABREVIATIONS

---

<b>PM</b>	Particules en suspension ( <i>Particulate Matter</i> )
<b>PM<sub>1</sub></b>	Particules ultra-fines ayant un diamètre inférieur à 1 µm
<b>PM<sub>10</sub></b>	Particules ayant un diamètre inférieur à 10 µm
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	Particules fines ayant un diamètre inférieur à 2,5 µm
<b>PMF</b>	<i>Positive Matrix Factorization</i>
<b>POA</b>	Aérosol organique primaire ( <i>Primary Organic Aerosol</i> )
<b>RMSE</b>	Erreur quadratique moyenne ( <i>Root Mean Square Error</i> )
<b>SAR</b>	Relation de structure-activité ( <i>Structure-Activity Relationship</i> )
<b>SOA</b>	Aérosol organique secondaire ( <i>Secondary Organic Aerosol</i> )
<b>SOM</b>	<i>Statistical Oxidation Model</i>
<b>SVOC</b>	Composé organique semi-volatil ( <i>Semi-Volatile Organic Compound</i> )
<b>SV-OOA</b>	Aérosol organique oxygéné semi-volatil ( <i>Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol</i> )
<b>VBS</b>	<i>Volatility Basis Set</i>
<b>VBS-GECKO</b>	Paramétrisation de type VBS développée dans le cadre de cette thèse
<b>VOC</b>	Composé organique volatil ( <i>Volatile Organic Compound</i> )

# Chapitre 1

## Introduction

---

L'aérosol atmosphérique est un mélange de particules solides et/ou liquides en suspension dans l'air. Les particules peuvent être directement émises dans l'atmosphère (on parle d'aérosol primaire) ou formées à la suite de transformations physico-chimiques (on parle d'aérosol secondaire). Le diamètre des particules varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Au cours de leur transport, les aérosols atmosphériques évoluent par condensation/évaporation d'espèces gazeuses à leur surface, coagulation avec d'autres particules, réactions chimiques (réactions avec des oxydants gazeux, réactions en phase condensée, photolyse) ou encore activation/évaporation pour former des gouttelettes de nuage (Kanakidou et al., 2005; Raes et al., 2000). Les aérosols sont finalement éliminés de l'atmosphère par dépôts secs (sédimentation, impaction) ou humides lors de précipitations. La Figure 1.1 schématise les principaux processus régissant le cycle de vie et la taille des aérosols.

Le temps de résidence des aérosols dans l'atmosphère dépend de leur taille. Les aérosols grossiers (particules ayant un diamètre supérieur à  $2,5 \mu\text{m}$ ) ont des temps de résidence allant de quelques minutes à plusieurs jours (Seinfeld and Pandis, 2016). Les aérosols fins (particules ayant un diamètre inférieur à  $2,5 \mu\text{m}$ ) ont temps de résidence dans l'atmosphère plus élevé, estimé entre quelques jours et deux semaines (Kristiansen et al., 2016). Ces aérosols sont éliminés de l'atmosphère par dépôt sec (diffusion, impaction, sédimentation gravitationnelle...) ou par dépôt humide.

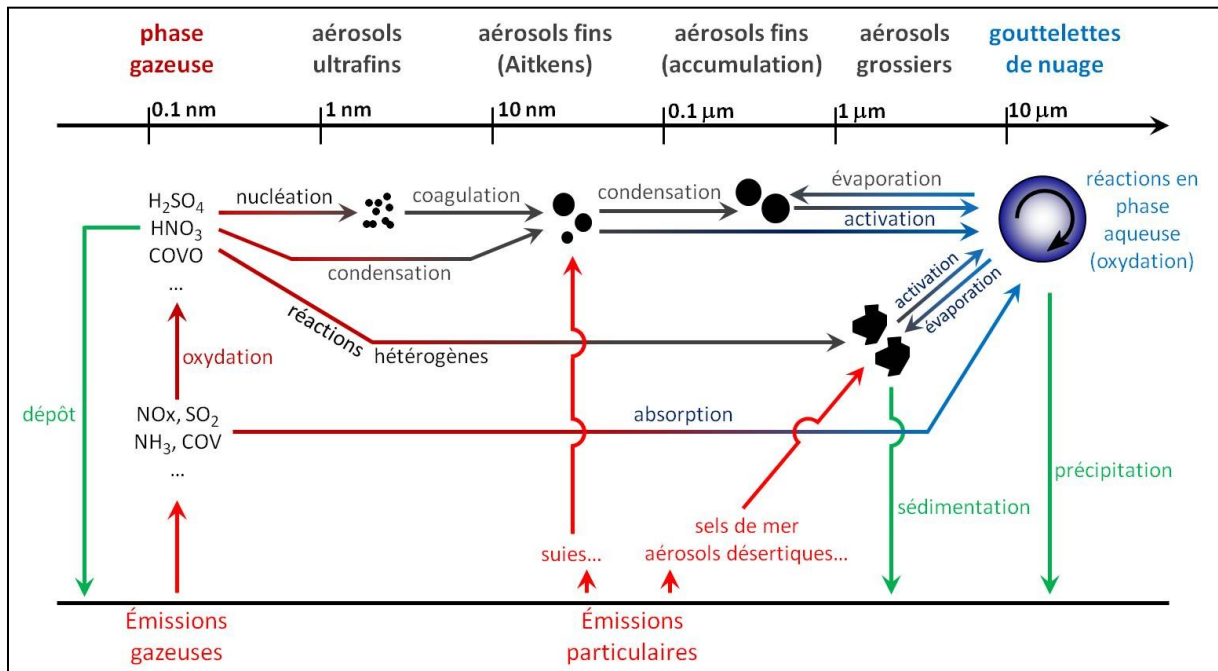


Figure 1.2 – Schématisation des processus d'émission, de formation et d'évolution des aérosols atmosphériques.

Les particules grossières contribuent majoritairement aux concentrations des aérosols en masse. Ces particules grossières sont principalement des aérosols primaires d'origine naturelle. Les particules primaires d'origine naturelle sont formées par des processus mécaniques, liés à l'action du vent sur les surfaces océaniques et continentales (Seinfeld and Pandis, 2016). On distingue trois sources principales d'aérosols naturels grossiers :

- les aérosols marins : ce sont des sels de mers, notamment composés de chlore Cl<sup>-</sup> (~55%), de sodium Na<sup>+</sup> (~31%) et de sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (~8%). Ces aérosols représentent une large fraction des particules atmosphériques, en particulier dans l'hémisphère sud où la surface marine est la plus importante (Schulz et al., 2006).
- les aérosols ou poussières désertiques : ce sont des particules minérales provenant de l'érosion des sols. Elles sont principalement composées de silice Si et d'aluminium Al. Les principales zones d'émissions de ces aérosols sont dans l'hémisphère nord, les zones désertiques d'Afrique du nord et de Chine et dans l'hémisphère sud, les zones désertiques d'Australie et de Patagonie (Prospero et al., 2002; Schulz et al., 2006).
- les aérosols biologiques : ce sont majoritairement des pollens ou spores provenant de végétaux et des débris animaux et végétaux. Les principales zones d'émission de ces aérosols sont les forêts tropicales et boréales (Després et al., 2012).

Les particules fines contribuent majoritairement aux concentrations en nombre des aérosols. Les aérosols fins ont une origine primaire et secondaire. La fraction primaire de l'aérosol fin provient notamment de la combustion incomplète de fuel fossile ou de biomasse. Les processus de combustion sont principalement liés aux activités anthropiques : trafic (routier, maritime et aérien), industrie, chauffage résidentiel. Les feux de forêts, d'origine naturelle ou anthropique, sont également une source importante de particules fines. Ces particules fines primaires sont constituées essentiellement de carbone élémentaire (EC, aussi appelé suies ou *black carbon*, BC) et de composés organiques (appelés aérosols organiques primaire ou POA). La fraction secondaire des aérosols fins provient de la conversion de gaz en particules dans l'atmosphère. L'oxydation de composés gazeux inorganiques tels que les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), ou de composés organiques gazeux émis par des sources anthropiques (combustions...) ou naturelles (émission par la biomasse, feux de forêt, éruptions volcaniques...), produit des espèces de faible volatilité. Ces espèces forment, par nucléation ou condensation sur des particules préexistantes, du sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), du nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), de l'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et une fraction organique appelée aérosol organique secondaire (SOA). Les POA et les SOA forment la fraction organique de l'aérosol ou OA (pour *organic aerosol*).

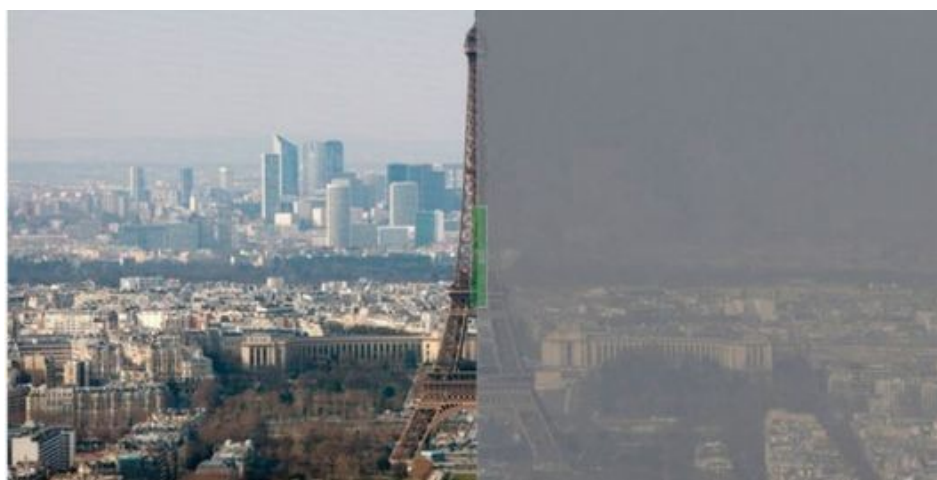
La première section de ce chapitre décrit l'impact environnemental des aérosols. La seconde section présente les réglementations mises en œuvre pour limiter l'impact de la pollution aux aérosols ainsi que les coûts associés à cette pollution. La troisième section illustre la variabilité des concentrations et de la composition des aérosols fins dans la troposphère au travers d'exemples de mesures in-situ et de résultats de modélisation. Le chapitre se conclut par la présentation de la problématique et des objectifs de ce travail de thèse.

## **1. Impact environnemental des aérosols**

De nombreuses études ont mis en évidence ou ont permis de mieux comprendre l'impact des aérosols sur la visibilité, le climat et la santé. La composante d'origine anthropique de ces aérosols est tout particulièrement ciblée par ces études qui ont justifié l'élaboration de réglementations sur les émissions et les concentrations en aérosols dans l'air.

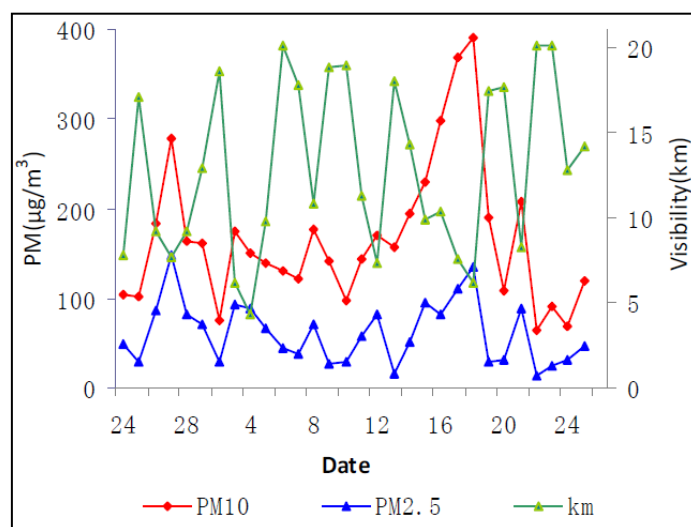
## 1.1. Impact sur la visibilité

Le terme visibilité est généralement utilisé comme synonyme de portée visuelle. L'Organisation Météorologique Mondiale définit la portée visuelle comme la distance la plus grande à laquelle un objet noir de dimensions appropriées peut être vu et identifié de jour sur le fond du ciel à l'horizon ou, quand il s'agit d'observations de nuit, pourrait être vu et identifié si l'éclairement général augmentait jusqu'à atteindre l'intensité normale en lumière du jour. La dégradation de la visibilité est causée par la diffusion de la lumière par les aérosols.



**Figure 1.2 – Photographies de la tour Eiffel à Paris prises en mars 2014, avant le pic de pollution (à gauche) et au plus fort de l'épisode, le 13 mars (à droite) (source AFP LeMonde.fr).**

La Figure 1.2 illustre la diminution de la visibilité pendant l'épisode de pollution aux particules qu'a connu Paris en mars 2014. Le 13 mars, au plus fort de l'épisode, la concentration en  $PM_{10}$  (particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à  $10 \mu m$ ) a atteint  $131 \mu g m^{-3}$  (source Airparif). La Figure 1.3 présente les résultats d'une étude sur l'évolution de la visibilité en fonction des concentrations en  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  (particules ayant un diamètre inférieur à  $2,5 \mu m$ ) à Tianjin, en Chine, à la fin de l'hiver 2009 (Han et al., 2012). Les concentrations en  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  dépassent plusieurs centaines de  $\mu g.m^{-3}$ . On observe une anti-corrélation entre les concentrations en aérosols et la visibilité. Les aérosols qui réduisent le plus fortement la visibilité (par unité de masse d'aérosol) ont des diamètres compris entre  $0,1$  et  $1,0 \mu m$  (Seinfeld and Pandis, 2016).



**Figure 1.3 – Evolution de la visibilité (en vert) et des concentrations en particules de diamètre inférieurs à 10 µm (en rouge) et 2,5 µm (en bleu) du 24 février au 26 mars 2009 à Tianjin, en Chine (d’après Han et al., 2012).**

La diminution de la visibilité influe sur toutes les formes de circulation : routière, maritime et aérienne. Chaque hiver, le manque de visibilité lors d’épisodes de pollution aux particules conduit par exemple à l’annulation de plusieurs centaines de vols en provenance et à destination de Pékin et de sa région (source Agence France Presse).

## 1.2. Impact sur le climat

Le climat correspond aux conditions météorologiques moyennes (températures, précipitations, ensoleillement, humidité de l’air, vitesse des vents, etc.) sur une région donnée durant une longue période. Pour l’Organisation Météorologique Mondiale, cette période doit être d’au minimum 30 ans. Depuis 1990, le climat, et plus particulièrement son réchauffement dû aux activités anthropiques, a fait l’objet de cinq rapports détaillés réalisés par le Groupe d’experts Intergouvernemental sur l’Evolution du Climat (IPCC pour *Intergovernmental Panel on Climate Change*). Les travaux de l’IPCC visent à quantifier le réchauffement climatique, à évaluer ses impacts environnementaux, sociaux et économiques, et à identifier des moyens pour l’atténuer.

Le réchauffement climatique est estimé en calculant le forçage radiatif (en  $W m^{-2}$ ) induit par une variation des différents constituants de l’atmosphère par rapport à un état d’équilibre. Tout phénomène induisant un forçage radiatif positif tend à réchauffer le système atmosphérique terrestre. Tout phénomène induisant un forçage radiatif négatif va dans le sens d’un refroidissement. Les gaz à effet de serre, tels que le dioxyde de carbone ou le méthane, induisent un forçage radiatif positif. Les aérosols influent eux aussi sur le climat du fait de leurs



interactions avec les rayonnements solaire et tellurique et de leurs interactions avec les nuages. Les différentes interactions présentées ci-après sont schématisées en Figure 1.4.

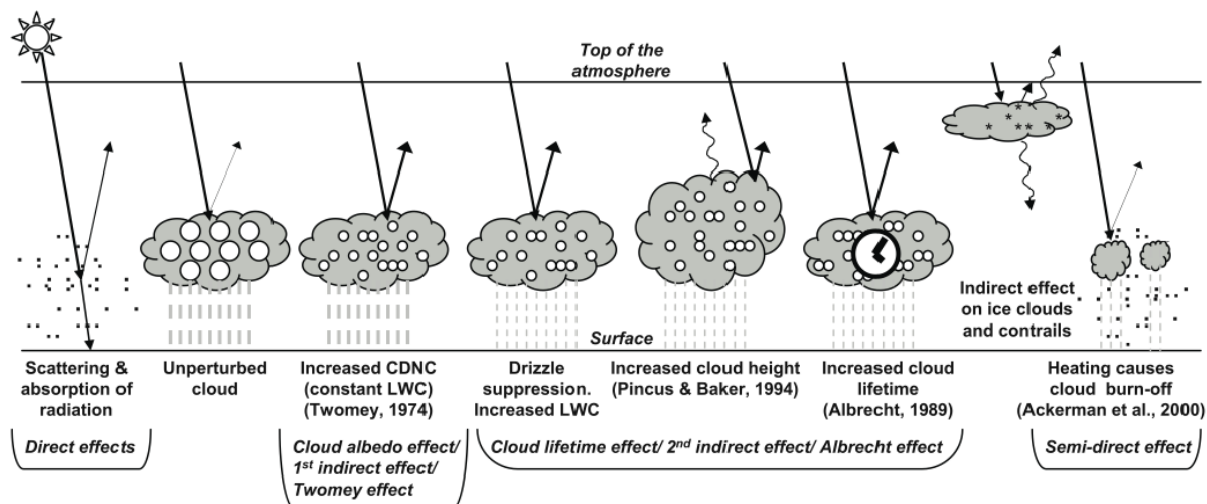


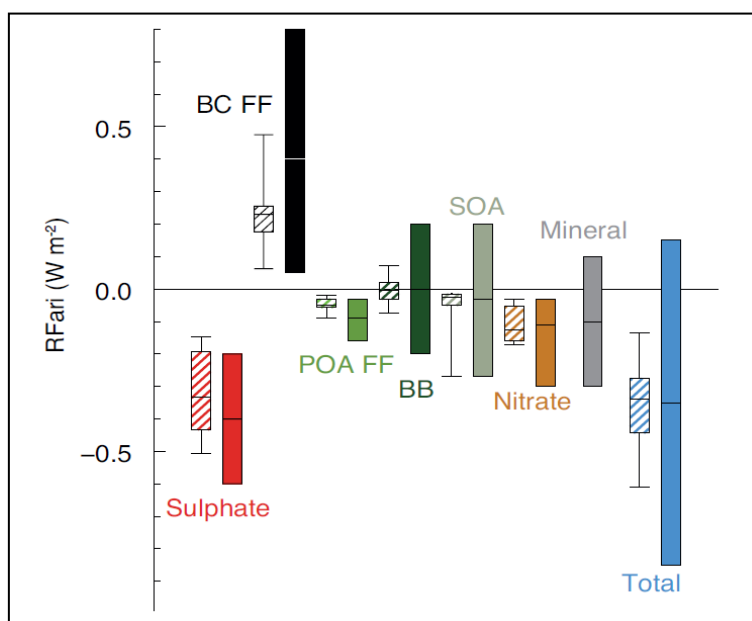
Figure 1.4 – Principaux effets des particules atmosphériques sur le climat (d’après Forster et al., 2007).

### 1.2.1. Interactions aérosols-rayonnements

Les aérosols peuvent diffuser ou absorber le rayonnement solaire. La rétrodiffusion vers l’espace de ce rayonnement va avoir pour conséquence un refroidissement de l’atmosphère alors que son absorption s’accompagne d’un réchauffement de l’air dans la couche d’aérosols. Cette diffusion/absorption du rayonnement s’appelle l’effet direct des aérosols sur le climat. L’absorption du rayonnement par les aérosols entraîne également une modification du profil vertical de température qui influe sur l’humidité relative, la stabilité de l’atmosphère et donc la formation des nuages. On parle d’effet semi-direct des aérosols sur le climat (Ackerman et al. 2000).

Le caractère absorbant ou diffusant des aérosols dépend de leur forme, de leur taille et de leur composition. La Figure 1.5 présente le forçage radiatif moyen dû aux interactions radiatives directes et semi-directes de différents constituants majeurs des aérosols atmosphériques pour la période 1750-2010. La présence de carbone suie dans l’aérosol induit un forçage radiatif positif et donc réchauffement du fait de sa forte absorbance (+0,4 W m<sup>-2</sup> pour sa composante provenant de la combustion de fuel fossile). Pour les autres composés majeurs des aérosols, le phénomène de diffusion est globalement celui qui domine, induisant un refroidissement de l’atmosphère. Les contributions sont estimées à -0,4 ; -0,09 ; -0,02 ; -0,11 et -0,1 W m<sup>-2</sup> respectivement pour les particules de sulfate, les POA provenant de la combustion de fuel fossile, les SOA, les particules

de nitrate et les poussières minérales. La combustion de biomasse (BB pour *biomass burning*) est émettrice à la fois de carbone suie et de POA. La compétition d'un point de vue radiatif entre ces deux fractions conduit à une contribution nulle du BB au forçage. Au final, l'IPCC estime que le forçage radiatif total dû aux effets directs des aérosols est négatif et de l'ordre de  $-0,27 \text{ W m}^{-2}$  (Boucher et al., 2013). Toutefois, du fait de la forte hétérogénéité des aérosols atmosphériques, cette estimation reste sujette à de fortes incertitudes (intervalle de confiance de  $[-0,77 ; +0,23] \text{ W m}^{-2}$ ).



**Figure 1.5 – Forçage radiatif annuel moyen dû aux interactions directes et semi-directes ( $\text{W.m}^{-2}$ ) pour la période de 1750-2010 et pour les principaux constituants des particules atmosphériques : Sulfate, Carbone suie issus des combustibles fossiles (BC FF – Black Carbon from Fossil Fuel), aérosol organique primaire issus des combustibles fossiles (POA FF – Primary Organic Aerosol from Fossil Fuel), feux de biomasse (BB – Biomass Burning), aérosol organique secondaire (SOA – Secondary Organic Aerosol), Nitrate, minérale et la résultante totale. Les boîtes à moustaches hachurés représentent les percentiles 5 à 95 avec la médiane indiquée en trait pleins, ainsi que les valeurs minimales et maximales calculées à l'aide du modèle AeroCom II (Myhre et al., 2013). Les boîtes à moustaches non hachurées correspondent aux meilleures estimations issues de données satellitales auxquelles une incertitude de 90% est associée (d'après Boucher et al., 2013).**

Le dépôt d'aérosols absorbants sur la neige et sur la glace joue également un rôle dans les interactions aérosols-rayonnements en rendant ces surfaces plus absorbantes. Ce phénomène induit un forçage radiatif positif de  $+0,10 \pm 0,10 \text{ W m}^{-2}$  qui contribue donc à un réchauffement de la surface et donc du climat (Forster et al., 2007).

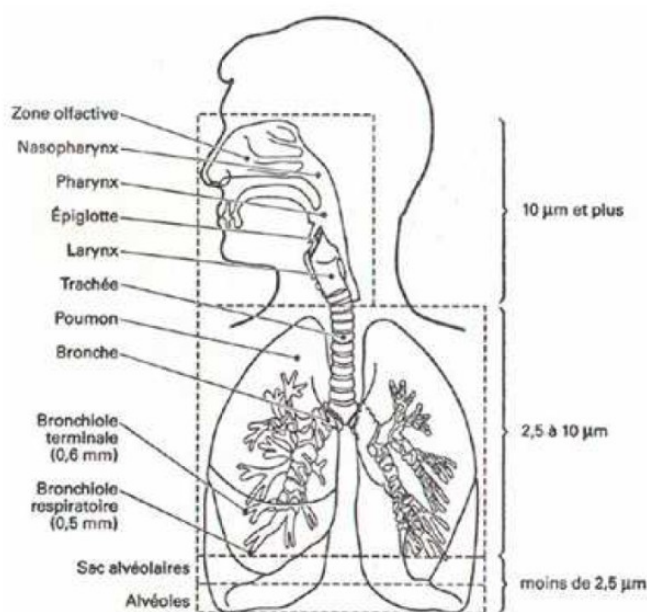
### **1.2.2. Interactions aérosols-nuages**

Les aérosols peuvent, selon leurs propriétés hygroscopiques, servir de noyaux de condensation pour la formation de gouttelettes nuageuses (CCN). Les aérosols contrôlent ainsi en partie les propriétés physiques et optiques des nuages. Un accroissement du nombre en aérosols peut induire un accroissement de la concentration en CCN et donc du nombre de gouttelettes d'eau nuageuse. Pour une saturation en eau donnée, cela s'accompagne d'une réduction de la taille des gouttelettes et d'une augmentation de la réflectivité (albédo) des nuages (Twomey, 1974). Ce phénomène entraîne un refroidissement de l'atmosphère. On parle de premier effet indirect des aérosols ou d'effet Twomey. La modification des propriétés microphysiques des nuages peut aussi entraîner une dynamique différente dans la génération de pluies par le nuage avec des conséquences sur l'évolution et la durée de vie du nuage (Albrecht, 1989). On parle de second effet indirect des aérosols ou d'effet Albrecht. Les aérosols peuvent également modifier les propriétés des nuages de glace. On parle d'effet indirect des aérosols sur les nuages de glace ou d'effet de glaciation. Sur la période 1750-2010, l'IPCC estime que l'ensemble des interactions aérosols-nuages ont induit un forçage radiatif négatif de  $-0,55 \text{ W m}^{-2}$  (Boucher et al., 2013). Là encore, du fait de la forte hétérogénéité des aérosols atmosphériques et de la complexité des phénomènes mis en jeu, cette estimation reste sujette à de fortes incertitudes (intervalle de confiance de  $[-1,33 ; +0,06] \text{ W m}^{-2}$ ).

### **1.3. Impact sur la santé**

#### **1.3.1. Pénétration des aérosols dans l'organisme**

Les aérosols pénètrent dans l'organisme via les voies respiratoires. Le dépôt des aérosols dans l'appareil respiratoire se déroule essentiellement suivant trois mécanismes : la sédimentation pour les aérosols les plus gros, l'impaction au niveau des bifurcations bronchiques, et la diffusion pour les aérosols les plus fins. Le site de déposition des aérosols dans l'appareil respiratoire est donc déterminé par leur taille. On peut ainsi mettre en évidence trois régions de dépôt : la région naso-pharyngée où sédimentent les aérosols ayant un diamètre supérieur à  $10 \mu\text{m}$ , la région trachéo-bronchiale dans laquelle pénètrent les  $\text{PM}_{10}$  et la région alvéolaire dans laquelle pénètrent les  $\text{PM}_{2,5}$ . La Figure 1.6 résume et schématise la pénétration des aérosols en fonction de leur diamètre.



**Figure 1.6 – Pénétration des particules dans l’organisme (d’après l’Institut de Veille Sanitaire et un schéma du Dr. J. Harkema).**

L’impact des aérosols sur la santé d’un individu va également dépendre de leur persistance dans les voies respiratoires et donc de la capacité des poumons à éliminer les différents types d’aérosols inhalés. Les aérosols grossiers déposés au niveau des voies aériennes peuvent être éliminés rapidement (en 24 h environ). Pour les aérosols fins déposés au niveau alvéolaire, l’élimination est faite par les macrophages et est plus lente. La demi-vie de ces aérosols peut atteindre des mois et, dans des conditions d’exposition chronique, conduire à de l’accumulation. La persistance des aérosols va également être étroitement liée à leurs propriétés physico-chimiques, en particulier, leur solubilité. Plus les composés de l’aérosol seront solubles, plus ils seront extraits rapidement et interagiront avec l’organisme.

### **1.3.2. Mécanismes physiopathologiques**

L’effet physiologique d’une exposition aiguë aux aérosols va avant tout dépendre des espèces chimiques qui les composent ainsi que des espèces à leurs surfaces. Le contact entre ces espèces chimiques et les cellules de l’organisme va déclencher des mécanismes physiologiques. Les principaux mécanismes sont le stress oxydatif et l’inflammation (Kelly and Mudway, 2007; Pascal et al., 2014). Le stress oxydatif correspond à un déséquilibre entre oxydants et antioxydants au sein d’une cellule. Ce déséquilibre se traduit par la production de radicaux libres qui vont altérer la structure et les fonctions cellulaires pouvant provoquer une diminution de l’activité enzymatique, des lésions cellulaires, ou encore des mutations au niveau de l’ADN. Le stress oxydatif peut être la cause initiale de la pathologie (cancer, asthme...) ou provoquer

l'aggravation d'une pathologie déjà existante. L'inflammation due aux mécanismes immunologiques peut quant à elle conduire à une modification non réversible des voies respiratoires ou remodelage bronchique (Charpin et al., 2016).

### **1.3.3. Effets des aérosols sur la santé**

L'exposition d'un individu aux aérosols peut avoir des effets à court terme (réponse immédiate de l'organisme) ou à long terme pour une exposition chronique. La séparation entre ces deux types d'effets n'est toutefois pas nette, l'addition d'effets à court terme pouvant donner lieu à des effets à long terme.

Une exposition à court terme d'un individu sain à des concentrations importantes d'aérosols peut conduire à des irritations des voies respiratoires, des baisses de la fonction respiratoire ou même des épisodes infectieux. Chez l'individu déjà atteint par une pathologie cardiaque ou respiratoire, l'exposition à des concentrations en aérosols importantes entraîne une exacerbation de la pathologie (McCreanor et al., 2007; Shah et al., 2015) et peut conduire au décès.

Les effets à long terme d'une exposition aux aérosols sont bien plus vastes que les effets à court terme et se mesurent à l'échelle des populations plutôt qu'à l'échelle individuelle. La découverte de ces effets résultant d'études épidémiologiques, il reste bien souvent difficile d'en apporter des explications biologiques. Il est établi que l'exposition à long terme aux  $PM_{2,5}$  favorise notamment le vieillissement prématuré, les pathologies respiratoires chez l'enfant (asthme, etc.), les issues indésirables de grossesse (faible poids de naissances, prématurés, etc.), l'athérosclérose, le diabète, les altérations du neuro-développement des fonctions cognitives, l'anxiété (via des processus biochimiques), l'obésité infantile et les altérations des processus électriques du cœur (Brook et al., 2010; Krämer et al., 2010; Malley et al., 2017; McConnell et al., 2014; Power et al., 2015; Raaschou-Nielsen et al., 2013; World Health Organization, 2013). L'exposition des populations aux  $PM_{2,5}$  a pour effet global une baisse de l'espérance de vie (Tobias et al., 2011). On estime à 3,1 millions pour le monde en 2010 (Lim et al., 2012) et à 48 000 pour la France en 2007-2008 (Pascal et al., 2016) le nombre de décès prématurés qui serait imputable aux  $PM_{2,5}$ .

## **1.4. Autres impacts**

Les aérosols ont un impact sur le bâti et les monuments. Les aérosols de type suies peuvent altérer la transparence du verre et également conduire à une dégradation des bâtiments

(Lefèvre and Ausset, 2002), comme en témoigne la photographie d'une des statues du pont Alexandre III à Paris sur laquelle on constate un noircissement, typique d'un dépôt de suie provenant du trafic (voir Figure 1.7).



**Figure 1.7 – Photographie d'une des statues du pont Alexandre III à Paris, noircie par le dépôt de suies (source AirParif).**

Les aérosols sont également étudiés pour leurs effets phyto-toxiques sur les écosystèmes. Le dépôt ou la pénétration des particules sur ou au sein des végétaux altèrent les principaux processus physiologiques des plantes et sont susceptibles de réduire significativement la productivité des cultures agricoles (Chameides et al., 1999).

Enfin, le dépôt d'aérosols riches en nitrates et/ou sulfates d'ammonium peut conduire à des phénomènes d'acidification des sols et des eaux, ainsi qu'à des phénomènes d'eutrophisation des milieux (accumulation de nutriments), entraînant la prolifération d'espèces envahissantes au détriment de la biodiversité (source ADEME).

## **2. Réglementations sur les concentrations en particules et coûts**

### **2.1. Les réglementations**

La meilleure compréhension et la quantification des impacts des aérosols, particulièrement l'impact sanitaire, ont conduit à l'établissement de réglementations sur les particules. Les

réglementations sur les particules atmosphériques concernent la limitation des émissions et des seuils de concentrations à ne pas dépasser.

### ■ **Limitation des émissions**

L'Union Européenne fixe chaque année des objectifs aux états membres quant aux limitations d'émissions pour différents secteurs d'activité (industrie, agriculture, transport...). Les états membres doivent fournir une estimation régulière de leurs émissions par secteur d'activité. L'Union Européenne a par exemple établi des normes Euro (ou normes européenne d'émission) pour fixer des limites de rejets de polluants pour les véhicules roulant neufs. Ces normes encadrent notamment les émissions de NO<sub>x</sub>, de CO, d'hydrocarbures, et d'aérosols (en masse et, depuis la norme Euro 5, en nombre). La première norme Euro a été introduite en 1992. Le durcissement progressif de la législation européenne conduit au remplacement de la norme en vigueur par une nouvelle plus contraignante tous les cinq ans environ. Entre 1992 et 2014 (norme Euro 6b), la valeur limite de rejet massique de particules par un véhicule particulier diesel est passée de 140 à 4,5 mg km<sup>-1</sup> pour un cycle de conduite normalisé.

En plus des normes Européennes, les émissions de particules par l'industrie sont, en France, réglementées par la législation des installations classées pour la protection de l'environnement. Cette législation impose notamment aux industries fortement émettrices des valeurs limites d'émission en aérosols.

### ■ **Limitation des concentrations**

La mise en place des réglementations sur les concentrations en aérosols dans l'air date de 1999 pour les PM<sub>10</sub> et de 2008 pour les PM<sub>2,5</sub> (source ADEME). Les normes appliquées en France découlent principalement des directives et normes européennes. Pour les PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>, sont définies deux grandeurs :

- les valeurs limites, définies comme les « niveaux à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble »,
- les objectifs de qualité, définis comme les « niveaux à atteindre à long terme et à maintenir, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble ».

Les objectifs de qualité ne sont pas contraignants contrairement aux valeurs limites imposées par l'Union Européennes et dont le non respect peut exposer à des poursuites judiciaires pour l'état membre.

Pour les PM<sub>10</sub>, les valeurs limites sont établies à 40 µg m<sup>-3</sup> en concentration annuelle moyenne et à 50 µg m<sup>-3</sup> en concentration journalière moyenne à ne pas dépasser plus de 35 jours par an. L'objectif de qualité est de 30 µg m<sup>-3</sup> en concentration annuelle moyenne. Pour les PM<sub>2,5</sub>, la valeur limite actuelle est établie à 25 µg m<sup>-3</sup> en concentration annuelle moyenne. Il est prévu d'abaisser cette valeur à 20 µg m<sup>-3</sup> en 2020. La France s'est par ailleurs fixée un objectif de qualité concernant les PM<sub>2,5</sub> à 10 µg m<sup>-3</sup> en concentration annuelle moyenne, se basant sur les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (Krzyzanowski and Cohen, 2008).

### **2.2. Limites des réglementations**

La mise en place de réglementations ne se traduit pas forcément par leur respect. 17 des états membres de l'Union Européenne, dont la France, ont par exemple dépassé à plusieurs reprises en 2011 les valeurs limites de concentration en PM<sub>10</sub>. La France a notamment fait l'objet de poursuites judiciaires de la part de l'Union Européenne pour ce non-respect des normes européenne.

De plus, plusieurs études ont montré que l'exposition aux particules pouvait être dangereuse pour la santé humaine même à des niveaux de concentration inférieurs à ceux fixés par la réglementation européenne (Raaschou-Nielsen et al., 2013; Shah et al., 2013). C'est également la conclusion à laquelle arrive l'OMS qui recommande, des seuils annuels limites de 20 et 10 µg m<sup>-3</sup>, et des concentrations journalières moyennes ne devant pas excéder 50 et 25 µg m<sup>-3</sup> plus de trois jours par an, respectivement pour les PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>. La Figure 1.8 présente les résultats de l'étude européenne Aphekom (Pascal and Medina, 2012) qui a été pilotée par l'Institut de Veille Sanitaire. Dans le cadre de cette étude, les scientifiques ont comparé les concentrations annuelles moyennes en PM<sub>2,5</sub> de 25 grandes villes européennes au cours des années 2004 à 2006 avec le seuil de dangerosité défini par l'OMS. Ils ont également estimé le gain en espérance de vie moyenne si ce seuil était respecté. On constate que ce gain se chiffre à environ 6 mois pour les habitants de Paris. Pour les habitants de Bucarest, ville présentant les concentrations annuelles moyennes en PM<sub>2,5</sub> les plus élevées sur cette période, le gain en espérance de vie atteint jusqu'à près de deux ans. Les réglementations n'ont pas été alignées sur les recommandations de l'OMS dès leur publication principalement à cause des coûts qu'engendrerait la mise aux normes des



installations et des activités pour les différents acteurs (qu'ils soient collectifs ou individuels, publics ou privés).

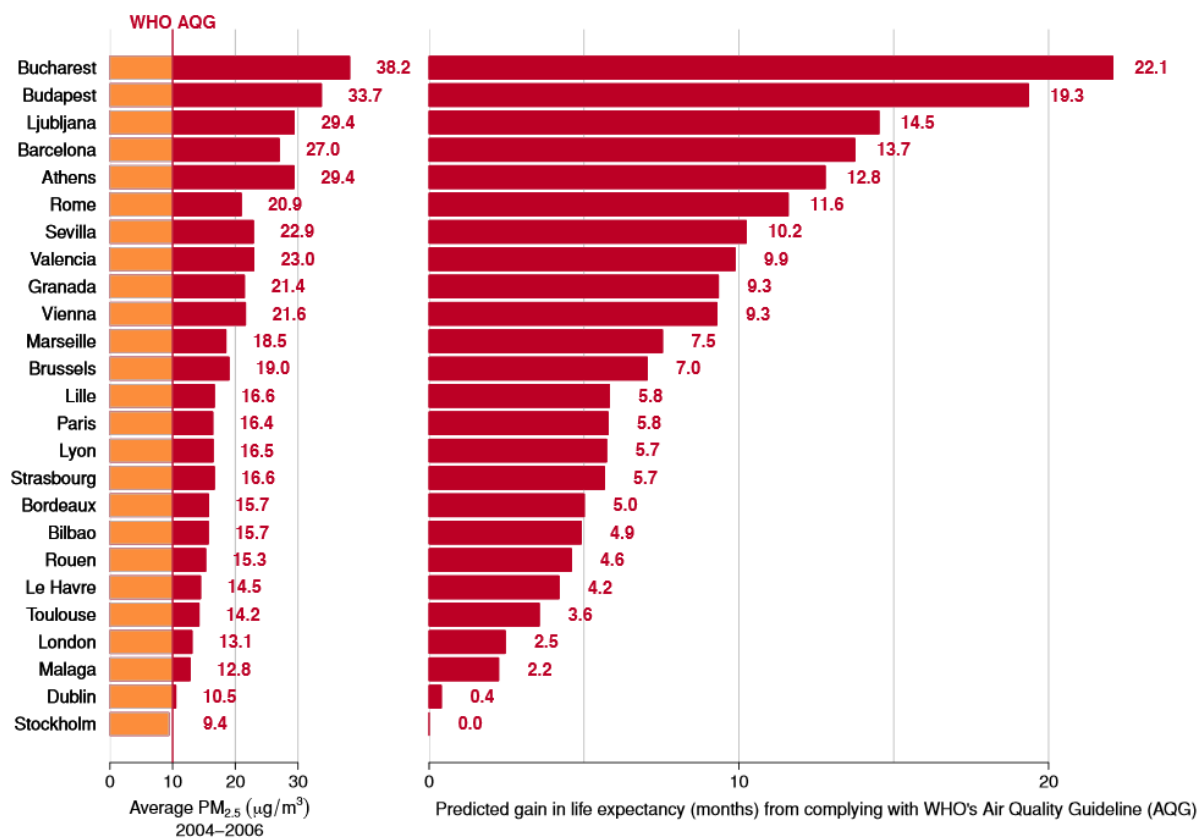


Figure 1.8 – A gauche, les concentrations moyennes annuelles de PM<sub>2,5</sub> de 25 grandes villes européennes pour la période de 2004 à 2006. A droite, l'espérance de vie gagnée en mois si le seuil de dangerosité de l'OMS était respecté (étude Aphekom, Pascal and Medina, 2012).

### 2.3. Coûts de la pollution aux particules

Les impacts sanitaires de la pollution aux aérosols entraînent des coûts monétaires (dus aux traitements médicaux, à la perte de productivité liée aux arrêts de travail, à la baisse de rendement agricole...) et des coûts socio-économiques (liés à la perte de bien-être, aux décès prématurés, à la dégradation des écosystèmes...). Ces coûts sont cependant difficiles à quantifier. Depuis une vingtaine d'année, plusieurs études ont tenté d'estimer les différents coûts induits par cette pollution particulaire. En France, les études estiment le coût sanitaire de la pollution particulaire à plusieurs dizaines de milliards d'euros par an. L'étude OMS-Predit-ADEME de 1999 a estimé à près de 40 milliards d'euros le coût sanitaire de la pollution aux PM<sub>10</sub> pour l'année 1996 (Chanel et al., 1999). L'étude réalisée dans le cadre du projet européen « Clean air for Europe » pour l'année 2000 estime ce coût entre 68 et 97 milliards d'euro (Watkiss et al.,

2005). L'étude OMS-OCDE sur l'année 2010 estime le coût sanitaire de la pollution au  $PM_{2,5}$  à 48 milliards d'euros (WHO Regional Office for Europe OECD, 2015).

Le coût des rénovations des bâtiments publics est aussi conséquent. Le Plan régional de la qualité de l'air d'Île-de-France, élaboré en 2000, a estimé les coûts de rénovation à près d'un milliard d'euro par an pour la région parisienne (source Airparif).

### **3. Variabilité spatio-temporelle des particules fines : mesures et modélisation**

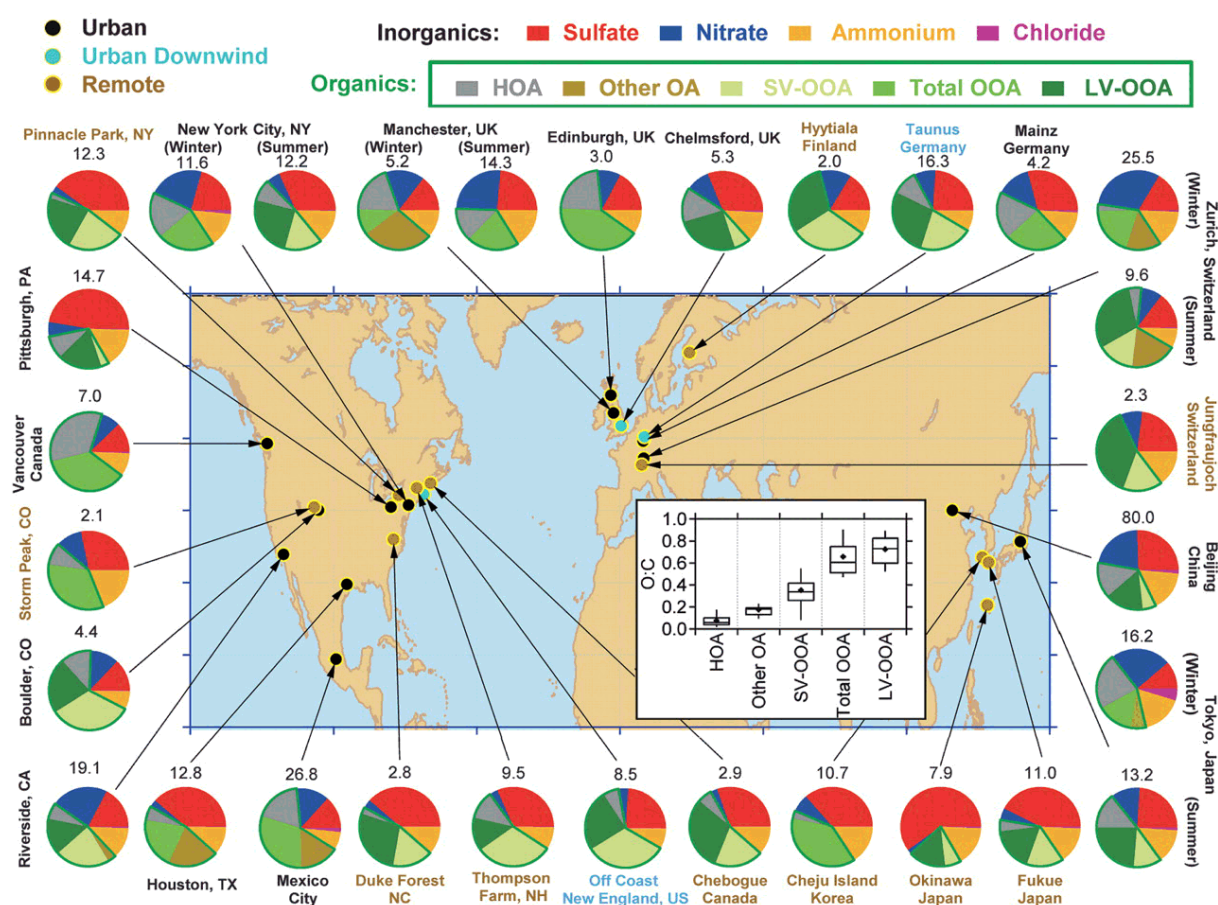
L'impact sanitaire des particules provient principalement des aérosols fins. Ces aérosols fins ont, de plus, des temps de vie atmosphériques longs. Ils contribuent ainsi majoritairement à l'impact des particules sur le climat. Ces impacts dépendent des concentrations des particules fines, de leurs variations spatio-temporelles, de leur composition et de leurs propriétés physico-chimiques.

#### **3.1. Mesures de la composition des particules fines**

Les aérosols fins présentent une importante hétérogénéité spatio-temporelle, en concentration et en composition. A titre d'exemple, la Figure 1.9, tirée de l'étude de Jimenez et al. (2009), rassemble des données de composition des  $PM_1$  (particules ayant un diamètre inférieur à  $1 \mu m$ ) mesurés à l'aide d'AMS (*Aerodyne aerosol Mass Spectrometer*) à différents endroits dans l'hémisphère Nord. Les mesures sont réalisées à des stations se trouvant dans des zones urbaines, périurbaines ou éloignées. L'étude distingue également la saisonnalité en présentant des mesures estivales et hivernales pour quatre stations. La composition inclut les sulfates, les nitrates, l'ammonium, les chlorures et la fraction organique. L'EC, le sodium et les métaux ne sont pas pris en compte dans l'étude. Concernant la fraction organique, une analyse de type PMF (*Positive Matrix Factorization*, Paatero, 1997; Paatero and Tapper, 1994) menée a posteriori, a permis de caractériser différentes fractions :

- les HOA (*hydrocarbon-like organic aerosol*). Cette fraction HOA représente un ensemble d'hydrocarbures (Aiken et al., 2009; Canagaratna et al., 2004). Ces HOA sont assimilés à une émission primaire par utilisation de combustibles fossiles,

- les « Other OA ». Ce « Other OA » inclut le reste de l'aérosol organique primaire, comme par exemple les BBOA (*biomass burning organic aerosol*) caractérisés par la présence de fragments de sucres (Alfarra et al., 2007) et assimilés à une émission primaire par combustion de biomasse,
- les OOA (*oxygenated organic aerosol*). Ces OOA présentent la signature d'une forte oxydation (Aiken et al., 2009). Ils sont associés à une fraction secondaire de l'OA. Sur certains sites de mesure sont distingués les SV-OOA (*semi-volatile OOA*), caractéristiques d'aérosols organiques semi-volatils fraîchement formés, et les LV-OOA (*low-volatility OOA*), caractéristiques d'aérosols organiques peu volatils et plutôt âgés.



**Figure 1.9 – Concentrations (en µg.m<sup>-3</sup>) et composition des PM<sub>1</sub> mesurées par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) en divers points du globe sous différentes atmosphères (Jimenez et al., 2009). Les composés réfractaires (EC, sodium, métaux...) ne sont pas inclus. Les aérosols organiques (OA) sont séparés en plusieurs catégories : Hydrocarbon-like OA (HOA), Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (SV-OOA) et Low-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (LV-OOA). L'encadré représente la distribution des différents composants des aérosols organiques identifiés dans les différents sites en fonction de leur rapport O:C, calculé selon Aiken et al. (2008).**

Les concentrations en PM<sub>1</sub> mesurées présentent une grande variabilité. Ces concentrations varient entre 2 µg m<sup>-3</sup> en zone éloignée à Hyytiälä en Finlande à 80 µg m<sup>-3</sup> dans la zone urbaine

de Pékin en Chine. Les concentrations les plus élevées sont mesurées dans les zones urbaines (New York, Zurich, Pékin, Mexico, Riverside...). La fraction inorganique est globalement dominée par les sulfates (entre 12 et 60% du total environ). La fraction des nitrates est très variable, pouvant être négligeable (~1% à Okinawa par exemple) ou prépondérante (~30% à Zurich, en hiver). La contribution de l'ammonium représente entre 8 et 18% des masses totales de  $PM_{10}$ . L'aérosol organique constitue une fraction importante des  $PM_{10}$  mesurées, en zone urbaine comme en zone éloignée (entre 25 et 70% de la masse totale). La caractérisation de l'OA par PMF montre que la fraction organique primaire est généralement plus importante en hiver qu'en été, principalement en raison de la forte contribution du chauffage domestique (BBOA). La part secondaire de l'aérosol organique domine la fraction organique, en été comme en hiver, et peut représenter jusqu'à plus de 95% de l'OA.

Cette grande variabilité de l'aérosol fin impose qu'un suivi en continu soit réalisé afin de mieux comprendre et quantifier ses impacts. De nombreuses stations de mesure en continu sont installées. Ces stations ont pour la plupart un rôle de contrôle des concentrations en polluants réglementés. Elles mesurent ainsi les concentrations massiques en  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$ . Ces mesures sont généralement effectuées avec une résolution temporelle de l'ordre du quart d'heure par mesures gravimétriques à l'aide de TEOM (*Tapered Element Oscillating Monitor*) (e.g. AirBase : <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-7>). En France, ces stations sont pour beaucoup gérées par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA).

La mesure de la spéciation des aérosols fins est primordiale pour mieux comprendre leurs origines et leur formation. Depuis quelques années, certaines stations de mesure permettent de quantifier en continu les fractions inorganiques ( $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  et  $SO_4^{2-}$ ) dans les particules (e.g. EBAS : <http://ebas.nilu.no/>). Ces mesures peuvent être effectuées après prélèvements sur filtre, permettant l'obtention de données journalières, ou être effectuées automatiquement à l'aide d'AMS, permettant une résolution temporelle de l'ordre de la demi-heure.

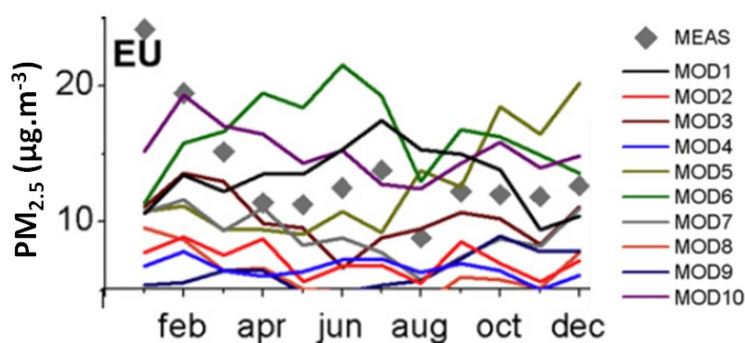
Aujourd'hui, les principales limitations concernent l'analyse de la spéciation de la fraction organique (e.g. Goldstein and Galbally, 2007; Tkacik et al., 2012). Cette fraction est composée d'une multitude d'espèces individuelles, présentes dans l'OA à faibles concentrations et possédant des propriétés physicochimiques différentes. Une des mesures les plus répandues en Europe pour quantifier la fraction organique de l'aérosol est celle de la concentration massique en carbone élémentaire et organique (OC) au sein des  $PM_{2,5}$ . Ces mesures sont obtenues par

calcination a posteriori de filtres et mesure du carbone volatilisé. La calcination par palier permet de faire la distinction entre EC et OC, l'EC s'éliminant à plus haute température que l'OC (Cachier et al., 1989). Toutefois la méthode a le désavantage de ne fournir que la masse des atomes de carbones de la fraction organique et non la masse totale de cette fraction. Pour remonter à cette masse il faut donc appliquer un facteur OM:OC (OM pour *organic matter*), qui est le rapport de la masse organique totale de l'aérosol (incluant les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote...) et la masse des atomes de carbone organique. La grande variabilité de ce rapport peut cependant entraîner une forte incertitude sur le calcul de la masse de matière organique (e.g. Canagaratna et al., 2015).

L'utilisation de l'AMS lors de campagne de mesures (Aiken et al., 2009; Crippa et al., 2013) et dans des stations de mesure de recherche devient de plus en plus fréquente. L'AMS permet une mesure en temps réel de la concentration massique de l'aérosol ultrafin ( $PM_{10}$ ) et fournit également des informations sur sa composition chimique (fragments de masse  $m/z$ , composition élémentaire en atomes de carbone, oxygène, hydrogène et azote). Les données AMS sont régulièrement utilisées ces dix dernières années avec des modèles statistiques de type PMF pour estimer les parts primaires et secondaires de l'aérosol organique (Crippa et al., 2013; Jimenez et al., 2009; Tsigaridis et al., 2014; Zhang et al., 2011). L'interprétation de ces données reste toutefois délicate et ne permet pas directement de remonter aux espèces chimiques.

### **3.2. Modélisation des particules fines**

Les mesures in-situ sont ponctuelles, géographiquement et/ou temporellement. Les modèles de chimie-transport (CTM ou encore modèles de qualité de l'air) sont ainsi utilisés pour suivre l'évolution spatio-temporelle des masses et de la spéciation des particules fines. De grandes campagnes de comparaison modèle/mesure et/ou d'inter-comparaison de modèles ont eu lieu ces dernières années pour évaluer la représentation de la formation de l'aérosol fin dans les CTM (Bessagnet et al., 2016; Solazzo et al., 2012; Tsigaridis et al., 2014).



**Figure 1.10 – Evolution des concentrations moyennes mensuelles de  $PM_{2,5}$  mesurées (losanges) et simulées par différents CTM (lignes) en Europe pour l'année 2006. Cette inter-comparaison a été réalisée dans le cadre de l'exercice AQMEII (adapté de Solazzo et al., 2012).**

Le programme AQMEII (*Air Quality Model Evaluation International Initiative*, Rao et al., 2011) a par exemple consisté en une inter-comparaison de CTM avec notamment pour but l'identification des lacunes et l'évaluation des incertitudes des modèles de chimie-transport. Ce programme a rassemblé une quinzaine d'équipes de recherche internationales qui ont travaillé sur les domaines européen et nord-américain. La Figure 1.10 présente l'évolution des concentrations moyennes mensuelles de  $PM_{2,5}$  mesurées et simulées par les différents CTM en Europe pour l'année 2006 (Solazzo et al., 2012). La comparaison aux mesures montre les modèles ne reproduisent pas correctement l'évolution mensuelle des concentrations en  $PM_{2,5}$  et que la majorité des modèles sous-estiment ces concentrations. Les concentrations élevées mesurées en janvier sont par exemple sous-estimées d'un facteur 1,6 à 5 selon les modèles. Il apparaît également une forte dispersion des moyennes simulées de  $PM_{2,5}$  d'un modèle à l'autre avec des écarts pouvant atteindre un facteur 3 entre les modèles. Solazzo et al. (2012) suggèrent que la principale source d'incertitude sur les concentrations en  $PM_{2,5}$  simulées provient de la représentation des SOA (Solazzo et al., 2012).

L'exercice d'inter-comparaison EURODELTA-III (Bessagnet et al., 2016) avait pour but de comparer et d'évaluer sept CTM sur la base de données de campagnes de mesure intensives en Europe. Dans cet exercice les données d'entrée de tous les modèles ont été identiquement contraintes pour s'assurer que les différences observées étaient dues à la représentation des processus physiques et chimiques. Lors de l'exercice, l'évaluation a notamment porté sur les concentrations de  $PM_{2,5}$ . Les sept CTM sous-estiment généralement les concentrations en  $PM_{2,5}$  l'après-midi (Bessagnet et al., 2016). Les auteurs expliquent en partie ce biais par la nature incomplète des schémas chimiques utilisés pour représenter la production de matière organique et la formation de SOA à partir des émissions du trafic (Jathar et al., 2014) ou de combustion de biomasse (Denier Van Der Gon et al., 2015).

Les comparaisons modèles/mesures des concentrations en OA et SOA montrent une sous-estimation de la fraction organique de l'aérosol par les modèles régionaux. Ciarelli et al. (2016) ont mis par exemple en évidence un biais négatif sur l'estimation des masses d'OA par le CTM CAMx en Europe. L'étude d'Aksoyoglu et al. (2011), toujours avec le modèle CAMx mais sur trois zones urbaines suisses, fait état d'une sous-estimation systématique de la part secondaire de l'OA simulé, pouvant atteindre un facteur 4 par rapport aux mesures AMS. Enfin, dans le cadre de la campagne PARTICULES, menée en région parisienne, Petetin et al. (2014) ont mis en évidence une surestimation des masses d'OA provenant de sources locales (associées principalement à des émissions de POA) par le modèle CHIMERE et une sous-estimation d'un facteur 2 des masses d'OA importées (généralement associées à la formation de SOA) par le même modèle.

Les inter-comparaisons entre modèles montrent aussi une grande variabilité dans les concentrations d'OA et de SOA simulées. Le projet AEROCOM est une initiative internationale qui a pour but de faire avancer la compréhension de l'aérosol global et de son impact sur le climat. Pour ce faire, un grand nombre d'observations (in-situ et satellitaires) a été utilisé pour évaluer plus de 31 modèles globaux de chimie-transport ou de circulation générale. Une partie du projet est notamment focalisé sur l'étude des aérosols organiques (Tsigaridis et al., 2014). Parmi les modèles évalués 4 types de représentation de la formation des SOA se distinguent : (i) des SOA non volatils directement émis, (ii) des SOA non volatils formés chimiquement dans l'atmosphère, (iii) des SOA semi-volatils et (iv) des SOA semi-volatils également formés par vieillissement ou chimie multiphasique. La Figure 1.11 présente les résultats simulés par les modèles de la production globale de SOA, leur masse totale ainsi que leur temps de vie atmosphérique (Tsigaridis et al., 2014). Les différents modèles présentent une grande variabilité et dispersion des estimations. La production de SOA à l'échelle globale simulée par les différents modèles varie entre 19 et 121 Tg.an<sup>-1</sup>, la charge massique moyenne annuelle entre 0,25 et 2,3 Tg et le temps de vie moyen des SOA entre 2 et 15 jours. Cette variabilité se retrouve également dans les évolutions des moyennes mensuelles.

Ces 15 dernières années, notre compréhension des processus impliqués dans la formation d'OA et de SOA s'est fortement améliorée. Les concentrations simulées d'OA par les CTM sont en meilleurs accord avec les mesures. La grande variabilité entre les concentrations simulées d'OA, et en particulier de SOA, par les différents modèles montre cependant que les paramétrisations implantées dans les CTM pour représenter les évolutions spatio-temporelles de SOA ont besoin d'être améliorées.

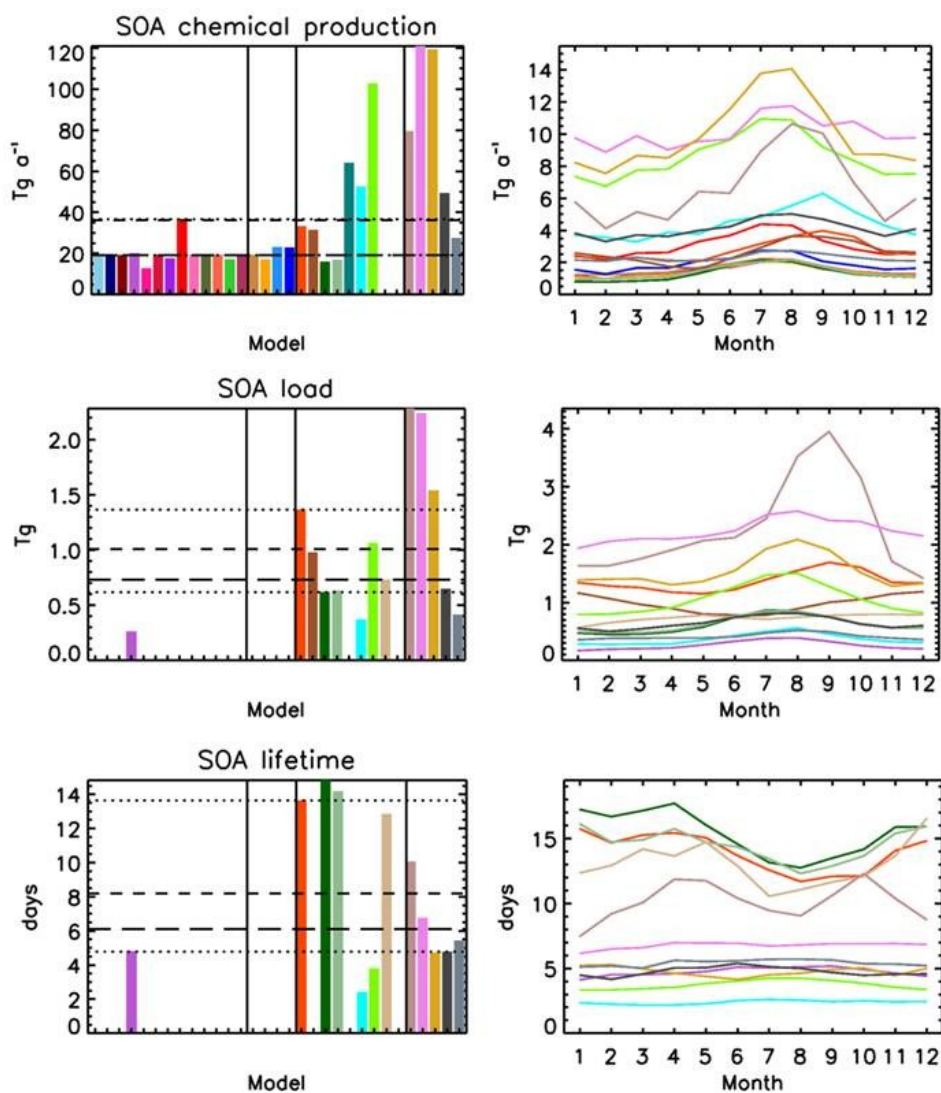


Figure 1.11 – Illustration des résultats de l’inter-comparaison de modèles globaux AEROCOM sur les SOA. Les différents panneaux représentent le détail, modèle par modèle, des estimations des sources (panneaux supérieurs), charges massiques (panneaux intermédiaires) et temps de vie (panneaux inférieurs) des SOA. Les valeurs annuelles moyennes sont présentées à gauche et l’évolution des moyennes mensuelles à droite. Sur les panneaux de gauche, les modèles sont séparés de gauche à droite comme suit : SOA non volatils directement émis, SOA non volatils formés chimiquement dans l’atmosphère, SOA semi-volatils et SOA semi-volatils également formés par vieillissement VBS ou chimie multiphasique (adapté de Tsigaridis et al., 2014).

## 4. Problématique et objectif de la thèse

Les CTM sont devenus des outils indispensables, tant en recherche que pour les décideurs et les agences telles que l’ADEME qui les conseillent. Les CTM sont couramment utilisés pour : (i) identifier les sources de pollution et déterminer leurs impacts, (ii) évaluer l’efficacité des



politiques de réduction des émissions et (iii) prévoir la qualité de l'air et les épisodes de pollution. L'amélioration de la représentation dans les CTM des aérosols organiques et tout particulièrement des SOA est donc primordiale. C'est dans ce cadre que s'inscrivent mes travaux de thèse.

Dans les CTM, les processus chimiques sont représentés de façon simplifiée. La formation des SOA est notamment représentée à l'aide de paramétrisations empiriques, développées sur la base d'observations en chambres de simulation atmosphérique (CSA) (Couvidat et al., 2012; Donahue et al., 2006; Odum Jay et al., 1996; Tsigaridis and Kanakidou, 2003). Une CSA est une enceinte hermétique qui permet l'étude des mécanismes d'oxydation et de transfert de phases qui se déroulent dans l'atmosphère. Les conditions au sein d'une CSA sont contrôlées en termes de température, pression, humidité relative et radiation lumineuse. Lors d'une expérience en CSA, des quantités connues de précurseurs et d'oxydants sont introduites dans le réacteur et un suivi temporel des concentrations gazeuses et particulaires de composés d'intérêt (précurseurs, produits d'oxydation, masse d'aérosols...) est réalisé. Ces études permettent notamment de mesurer les rendements en SOA associés à l'oxydation d'un précurseur donné. Le rendement en SOA,  $Y_{SOA,i}(t)$ , d'une espèce  $i$  à un instant  $t$  est défini comme :

$$Y_{SOA,i}(t) = \frac{m_{SOA}(t)}{\Delta m_i(t)} \quad (E 1.1)$$

où  $m_{SOA}(t)$  est la masse de SOA formé au temps  $t$  et  $\Delta m_i(t)$ , la masse de l'espèce  $i$  consommée au temps  $t$ . Ces rendements en SOA mesurés sont couramment utilisés comme base pour développer des paramétrisations de formation des SOA qui sont ensuite intégrées dans les modèles de qualité de l'air.

Toutefois, l'extrapolation à l'atmosphère des résultats obtenus en CSA est délicate. En effet, pour palier les limites de détection des instruments de mesure, les études en CSA sont généralement menées avec des concentrations initiales de précurseurs largement supérieures à celles rencontrées dans l'atmosphère. De plus, les composés organiques secondaires formés au cours de l'oxydation gazeuse peuvent condenser sur les parois des CSA, que ce soit sous leur forme gazeuse ou particulaire. Ainsi, la masse de SOA formée en CSA au cours de l'oxydation d'un précurseur peut potentiellement être sous-estimée. Enfin pour limiter l'impact de ces effets de paroi, les expériences menées en CSA sont limitées à des échelles de temps de quelques heures. Il est alors délicat d'observer la contribution potentielle des composés organiques secondaires

formés après de nombreuses étapes d'oxydation des précurseurs à la formation de SOA ou encore à leur vieillissement photochimique.

Mes travaux de thèse ont concerné le développement d'une paramétrisation pour la formation des SOA. Afin de s'affranchir des biais accompagnant les mesures en CSA, l'optimisation de cette paramétrisation a été effectuée sur la base d'une représentation quasi-explicite et déterministe des processus. La représentation quasi-explicite et déterministe de la formation des SOA a été simulée à l'aide du générateur de schémas chimiques explicites GECKO-A (« *generator for explicit chemistry and kinetics of organics in the atmosphere* », Aumont et al., 2005, 2012). Les objectifs de mes travaux de thèse ont visé à (i) explorer l'influence des conditions environnementales sur la formation et les propriétés des SOA, (ii) développer une nouvelle paramétrisation pour la formation des SOA sur la base de cette exploration et (iii) évaluer la paramétrisation dans le CTM CHIMERE (Menut et al., 2013).

Ce document s'articule en 6 chapitres, incluant cette introduction et la conclusion. Le chapitre 2 présente l'état des connaissances sur la formation et le vieillissement des SOA. Il décrit les principaux précurseurs gazeux des SOA, l'oxydation des composés organiques volatils et le processus de transfert de phase par faible volatilité. Le chapitre 3 détaille les différents modèles disponibles pour l'étude des SOA. Les principales paramétrisations pour la formation des SOA utilisées dans les CTM, le générateur de schéma d'oxydation explicite GECKO-A et le modèle de chimie-transport CHIMERE, utilisés dans cette thèse y sont présentés. Le chapitre 4 est consacré à l'exploration de la formation des SOA sous différentes conditions environnementales, à l'aide de GECKO-A et au développement de la paramétrisation VBS-GECKO. Enfin, le chapitre 5 présente l'évaluation de VBS-GECKO dans le CTM CHIMERE et une étude des SOA sur le continent Européen durant l'été 2013.



# Chapitre 2

## Formation des aérosols organiques secondaires, sensibilités et limitations

---

La formation des aérosols organiques secondaires (SOA) provient de l'oxydation gazeuse de composés organiques émis dans l'atmosphère (composés organiques primaires, COP). Cette oxydation est progressive et implique la formation d'un grand nombre d'espèces intermédiaires. La succession d'étapes d'oxydation rend ces composés organiques secondaires (SOC) fortement fonctionnalisés. Ces SOC comportent des groupes fonctionnels oxygénés et azotés, tels que les groupements alcools (-OH), acides (-COOH), carbonyle (>C=O), nitrates (-ONO<sub>2</sub>)... Ils sont ainsi moins volatils et/ou plus hydrosolubles que leurs précurseurs émis et sont susceptibles de se distribuer entre la phase gazeuse et les phases condensées pour former les SOA. Une fois en phase condensée, les SOA vont évoluer par des processus d'oxydation, de photolyse et/ou d'oligomérisation. Les espèces formées se redistribuent alors entre les phases condensées et la phase gazeuse en fonction de leur volatilité et/ou solubilité. Dans le cadre de ce travail de thèse, la formation de SOA ne sera abordée qu'au travers de la condensation de SOC peu volatils. La formation de SOA par condensation de SOC de solubilité élevée ne sera pas traitée. La formation des SOA peut être schématisée selon quatre étapes successives : (i) l'émission des COP gazeux précurseurs de SOA, (ii) la formation des SOC de faible volatilité par oxydation des COP, (iii) le transfert de phase de ces SOC fonctionnalisés et (iv) le vieillissement des SOA (voir Figure 2.1). Dans ce chapitre sont présentées les différentes étapes de formation des SOA ainsi que l'influence des conditions environnementales sur cette formation. Le chapitre se conclut sur une

présentation des limitations de notre compréhension des processus pour représenter la formation des SOA dans les modèles.

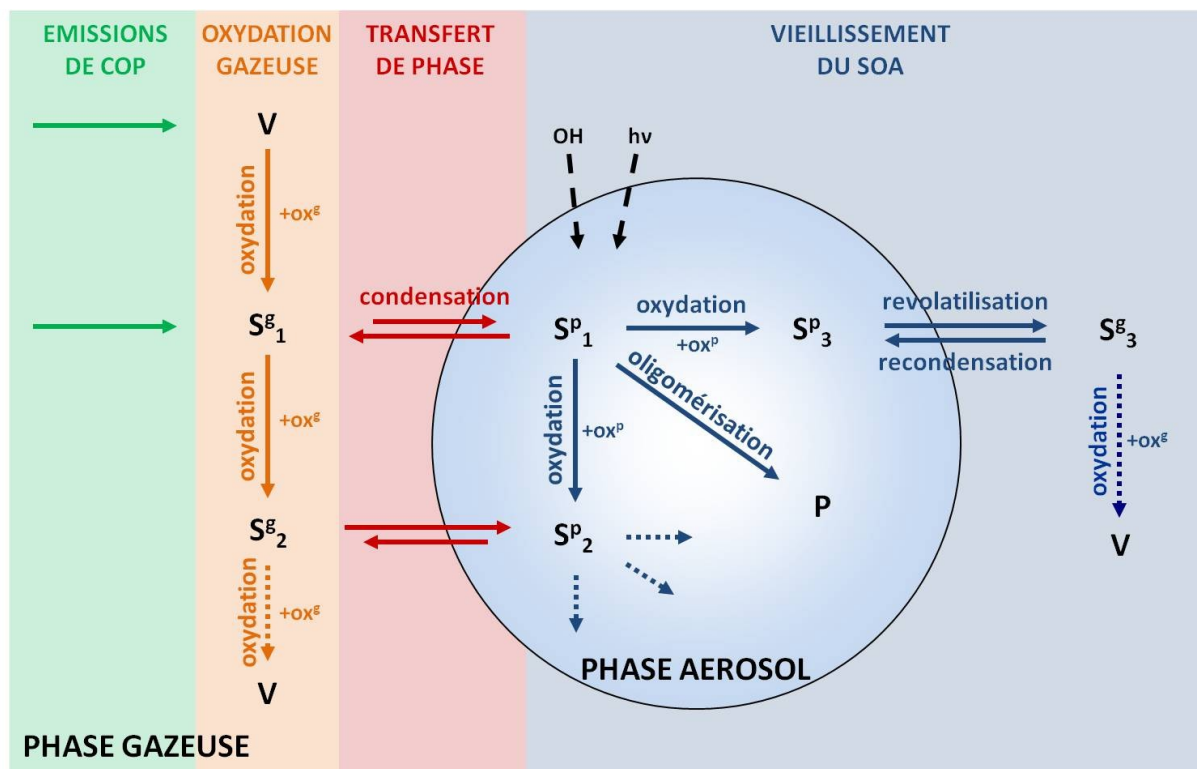


Figure 2.1 – Schématisation des processus d'émissions des précurseurs gazeux de SOA, d'oxydation en phase gazeuse, de transfert gaz/particule et de vieillissement des SOA. S désigne des composés semi-volatils, P des composés non-volatils et V des composés totalement volatils (CO<sub>2</sub>, CO et composés organiques légers) (adapté de Valorso, 2011 et Kroll and Seinfeld, 2008).

## 1. La formation des SOA

### 1.1. Emission des COP gazeux précurseurs de SOA

#### 1.1.1. Les précurseurs biogéniques

Les composés organiques biogéniques émis par un végétal sont notamment produits par des mécanismes biologiques de défense (lors d'une attaque par un herbivore ou infection par un pathogène par exemple), de reproduction (pour l'attraction des pollinisateurs) et d'interactions plante/plante (symbiose, parasitisme) (Cheng et al., 2007; Dewick, 2002; Kesselmeier and Staudt, 1999; Kleist et al., 2012). Le taux d'émission des BVOC par un végétal est fonction du

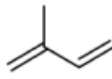
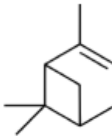
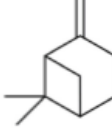
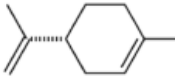
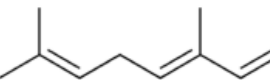
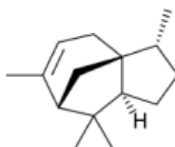
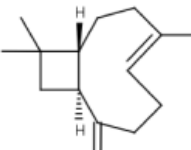
type de végétal, de la température, du rayonnement solaire, de l'humidité ou encore de la pollution (Guenther et al., 1995; Helas et al., 1997; Niinemets et al., 2004). A l'échelle de la planète, les émissions de composés organiques biogéniques sont évaluées à près de 1150 Tg de carbone par an (Guenther et al., 1995). Elles représentent environ 90% des émissions totales de composés organiques non-méthaniques. .

Les composés organiques émis par la végétation sont majoritairement volatils (composés organiques volatils biogéniques, BVOC). La spéciation des émissions de BVOC dépendent du type de végétation. Des arbres de genre *quercus* (chênes) émettent essentiellement de l'isoprène. Les arbres de genre *pinus* (pins) émettent principalement des monoterpènes (Kesselmeier and Staudt, 1999). Parmi les principaux BVOC émis l'échelle globale, on retrouve notamment l'isoprène (44% des émissions de carbone, Guenther et al., 2006), les monoterpènes (11%) et les sesquiterpènes (2,5%) (Sindelarova et al., 2014). En fonction de la végétation, les émissions de monoterpènes peuvent être plus importantes que celles d'isoprène aux échelles locales (Owen et al., 2001; Rinne et al., 2000; Ruuskanen et al., 2007).

L'isoprène, les monoterpènes et les sesquiterpènes font partie de la famille des terpénoïdes dont la structure moléculaire est obtenue par assemblage d'une même unité isoprénique en C<sub>5</sub>. On retrouve donc le groupe des hémiterpènes (isoprène) avec 5 atomes de carbone et 2 insaturations, les monoterpènes avec 10 atomes de carbone et 3 insaturations (cycles et/ou doubles liaisons C=C) et les sesquiterpènes avec 15 atomes de carbone et 4 insaturations (Ruzicka, 1953). Le Tableau 2.1 présente la structure des terpénoïdes détectés le plus fréquemment dans l'atmosphère : l'isoprène, l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le trans- $\beta$ -ocimène et le limonène pour les monoterpènes, ainsi que le  $\gamma$ -cédrene et le  $\beta$ -caryophyllène pour les sesquiterpènes.

La présence de doubles liaisons C=C rend ces composés très réactifs vis-à-vis des principaux oxydants de l'atmosphère : le radical hydroxyle (OH), l'ozone (O<sub>3</sub>) et le radical NO<sub>3</sub> (Calogirou et al., 1999). Les temps de vie de ces composés dans l'atmosphère sont relativement courts : généralement de l'ordre de l'heure avec OH, et de quelques minutes en présence de radicaux NO<sub>3</sub>. Les temps de vie dus à la réactivité avec l'ozone s'échelonnent de la minute à la journée en fonction de la taille du squelette carboné et du nombre de doubles liaisons C=C (voir Tableau 2.1).

Tableau 2.1 – Structure moléculaire et temps de vie des BVOC fréquemment détectés dans l’atmosphère. Le temps de vie des composés est donné en jours, heures (h) ou minutes (min). Les temps de vie sont calculés pour des concentrations en radicaux OH de  $2,0 \times 10^6$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (valeur moyenne diurne sur 12h), en  $\text{O}_3$  de  $7,0 \times 10^{11}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (valeur moyenne sur 24h) et en radicaux  $\text{NO}_3$  de  $2,5 \times 10^8$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (valeur moyenne nocturne sur 12 h) (d’après Atkinson et Arey, 2003).

Composé	Formule brute	Temps de vie		
		[OH] $2,0 \times 10^6$	[O <sub>3</sub> ] $7,0 \times 10^{11}$	[NO <sub>3</sub> ] $2,5 \times 10^8$
Isoprène (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )		1,4 h	1,3 jours	1,6 h
<i>Monoterpènes (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)</i>				
$\alpha$ -pinène		2,6 h	4,6 h	11 min
$\beta$ -pinène		1,8 h	1,1 jours	27 min
d-limonène		49 min	2,0 h	5 min
Trans- $\beta$ -ocimène		33 min	44 min	3 min
<i>Sesquiterpènes (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>)</i>				
$\gamma$ -cédrene		2,1 h	14 h	8 min
$\beta$ -caryophyllène		42 min	2 min	3 min

Les monoterpènes sont reconnus comme étant une des sources les plus importantes de SOA (Claeys et al., 2007; Faiola et al., 2015; Hallquist et al., 2009; Jaoui et al., 2005; Jaoui et Kamens, 2003; Kroll et Seinfeld, 2008; Mentel et al., 2009; Nozière et al., 2015). Les rendements en SOA des monoterpènes principalement émis ont été estimés lors d’expériences en CSA. Lee et al. (2006) ont par exemple mesuré des rendements en SOA de  $\sim 40\%$ ,  $\sim 30\%$  et  $\sim 55\%$  pour respectivement l’oxydation d’ $\alpha$ -pinène, de  $\beta$ -pinène et de limonène par OH à bas NO<sub>x</sub>. Toutefois

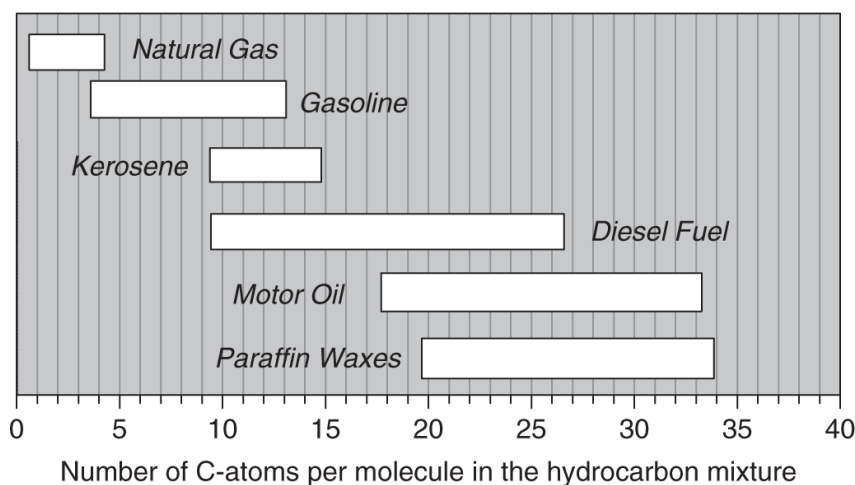
de grandes disparités apparaissent d'une étude à l'autre (Griffin et al., 1999; Hoffmann et al., 1997; Jaoui et Kamens, 2003). A l'échelle globale, des études de modélisation ont estimé que la production de SOA à partir de l'oxydation des monoterpènes représentait entre 13 et 40 Tg.an<sup>-1</sup>, soit environ entre 10 et 30% de la production de SOA totale (Pye et al., 2010; Spracklen et al., 2011; Tsigaridis et al., 2014).

L'isoprène a longtemps été considéré comme un précurseur négligeable dans la formation de SOA du fait de son faible poids moléculaire (Kanakidou et al., 2005) et de son faible rendement en SOA (~1%) (Carlton et al., 2009; Kroll et al., 2005; Lee et al., 2006). Cependant, du fait des grandes quantités d'isoprène émises dans l'atmosphère (~600 Tg.an<sup>-1</sup>, Seinfeld and Pandis, 2016), il peut potentiellement être un important précurseur de SOA (Carlton et al., 2009). Ainsi, des études de modélisation globale ont estimé la production de SOA à partir de l'oxydation de l'isoprène entre 6 et 20 Tg.an<sup>-1</sup> (Heald et al., 2008; Henze and Seinfeld, 2006; Hoyle et al., 2007). Depuis une dizaine d'années, de nombreuses études ont également mis en évidence une contribution de l'isoprène à la formation de SOA via des processus de chimie en phase aqueuse (Carlton et al., 2009; Claeys et al., 2004; El Haddad et al., 2009; Kleindienst et al., 2009; Kroll et al., 2005; Paulot et al., 2009; Surratt et al., 2006). Ces processus peuvent notamment conduire à une augmentation des rendements en SOA d'un facteur 2 à 4 en milieu humide par rapport à un environnement sec (Bregonzio-Rozier et al., 2016).

### **1.1.2. Les précurseurs anthropiques**

Les composés organiques anthropiques sont émis par différents secteurs d'activités. Les principales sources de ces composés sont les combustions d'énergies fossiles et de biomasse dans les secteurs industriel et résidentiel, les transports routier, maritime et aérien, et l'utilisation de solvants par l'industrie. Bien que ne représentant que 10% des émissions de composés organiques gazeux non méthaniques à l'échelle globale (142 Tg de carbone par an, Goldstein and Galbally 2007; Heald et al., 2010), les émissions anthropiques peuvent devenir prépondérantes, localement, dans les zones urbaines et périurbaines.





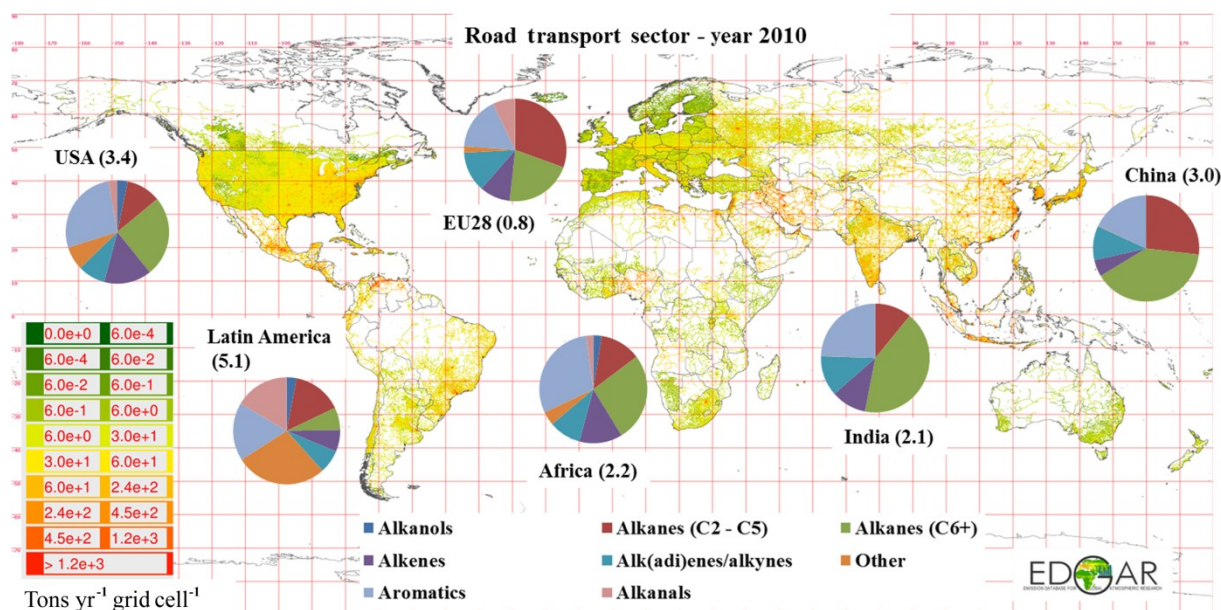
**Figure 2.2 – Nombre de carbones des composés organiques utilisés dans les essences et lubrifiants (d’après Calvert et al., 2008).**

Les composés organiques non méthaniques émis par les activités anthropiques couvrent une large gamme d’espèces avec des longueurs de chaîne carbonées allant de un à plus d’une trentaine d’atomes de carbone (Calvert et al., 2008) (voir Figure 2.2). Ces COP anthropiques sont à plus de 90% des composés à courtes chaînes carbonées ( $C_{<10}$ ) (Passant, 2002), légers et volatils qui sont émis sous forme gazeuse. Les COP plus lourds et peu volatils peuvent à la fois être émis sous forme gazeuse et condensées, cette dernière fraction composant les aérosols organiques primaires (POA).

### ■ Spéciation des COP anthropiques

La spéciation des COP volatils anthropiques a fait l’objet de nombreuses études (Li et al., 2014; Liu et al., 2008; Passant, 2002; Schultz et al., 2007; Theloke and Friedrich, 2007). Ces COP regroupent des espèces aliphatiques, aromatiques, fonctionnalisées ou non. Cette grande variété rend difficile la spéciation individuelle de toutes ces espèces. La Figure 2.3, tirée d’une étude de Huang et al. (2017), représente par exemple la spéciation des émissions mondiales de composés organiques volatils anthropiques par le transport routier pour l’année 2010 selon l’inventaire d’émissions EDGAR (*Emissions Database for Global Atmospheric Research*). Ces estimations sont données par grandes zones géographiques émettrices : USA, Amérique Latine, Union Européenne, Afrique, Inde et Chine. On distingue dans cet inventaire les alcools, les alcanes à moins de 6 atomes de carbone ( $C_{<6}$ ), les alcanes à 6 atomes de carbone ou plus ( $C_{\geq 6}$ ), les alcènes et di-alcènes et alcyne, les composés aromatiques et les aldéhydes. La Figure 2.3 montre une grande variabilité géographique des COP volatils émis par le transport routier. Il en ressort toutefois une importante fraction d’alcanes (entre 25 et 70% environ selon la zone

géographique) et une fraction significative de composés aromatiques (entre 17 et 33% environs). La spéciation des COP émis varie également grandement d'un secteur à l'autre. Ainsi, selon Huang et al. (2017), les aldéhydes représenteraient entre 5 et 60% des émissions de COP du secteur résidentiel mais seraient globalement négligeables pour le secteur routier.



**Figure 2.3 – Carte des émissions de COP anthropiques volatils par le secteur du transport routier en 2010. La contribution relative des différentes familles d'espèces est rapportée dans les diagrammes circulaires pour les principales régions du monde (les chiffres entre parenthèses se réfèrent aux émissions totales (Gg.an<sup>-1</sup>) du secteur du transport routier pour chaque région) (d'après Huang et al., 2017).**

Les COP anthropiques peu volatils ont longtemps été assimilés à des POA intégralement non-volatils (Donahue et al., 2009). Ces composés forment en réalité un mélange complexe d'espèces semi-volatiles se partageant entre les phases gazeuse et condensées (Lipsky and Robinson, 2006; Robinson et al., 2007). Dans l'exemple donné par Robinson et al. (2007) pour les émissions véhiculaires, seuls 25% de ces émissions demeurent en phase condensée dans l'air ambiant. Les 75% restant sont revolatilisés par simple dilution. L'ensemble de ces émissions sont composées par (i) des espèces organiques semi-volatiles se répartissant entre les phases condensées et gazeuse en environnement ambiant et (ii) des espèces de volatilité intermédiaire, trop volatiles pour se retrouver en phase condensée en environnement ambiant après dilution des émissions.

La spéciation des COP anthropiques peu volatils est délicate du fait du grand nombre de composés différents présents en faibles proportions. Ainsi, la grande majorité de ces COP ne peut être identifiée en utilisant des techniques traditionnelles basées sur la chromatographie en

phase gazeuse (Tkacik et al., 2012). Isaacman et al. (2012) ont développé une méthode d'analyse par spectrométrie de masse par ionisation VUV (*vacuum-ultraviolet*). Leur étude aboutit à une spéciation de 82% de la masse d'un carburant diesel (sensé être représentatif des composés émis lors de sa combustion). La Figure 2.4 présente les différentes familles de composés détectées en fonction du nombre de carbone du composé : alcanes cycliques ou non et espèces mono- et poly-aromatiques. Les alcanes sont majoritaires et représentent près de 73% de la masse détectée ; et les espèces aromatiques 27% (figure 2.4).

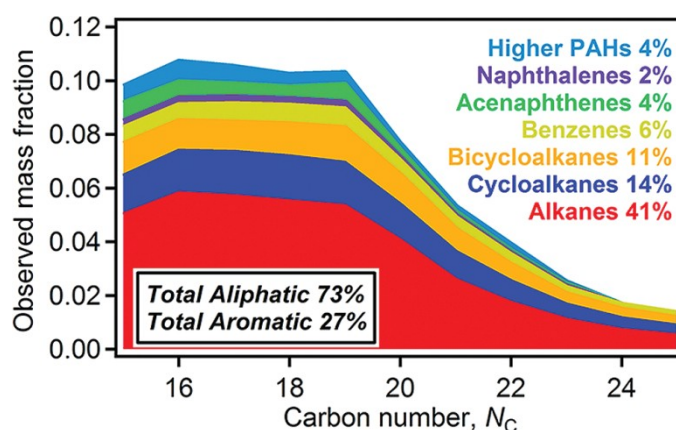


Figure 2.4 – Composition d'un échantillon de carburant diesel analysé en terme de fraction de la masse totale observée pour chaque classe de composé et chaque nombre de carbone dans la gamme de  $C_{15}$  à  $C_{25}$  (d'après Isaacman et al., 2012).

#### ■ Les COP anthropiques précurseurs de SOA

Les alcanes à longue chaîne carbonée et les composés aromatiques sont connus pour être des précurseurs significatifs de SOA. Les COP aromatiques anthropiques sont essentiellement des espèces mono-aromatiques telles que le toluène, le benzène, le m-xylène, le p-xylène, l'o-xylène, l'éthylbenzène ou le triméthylbenzène (Calvert et al. 2002). L'oxydation de certains de ces composés a été étudiée dans des études expérimentales et de modélisation (Derwent et al., 2010; Forstner et al., 1997; Jang and Kamens, 2001; Johnson et al., 2005; Ng et al., 2007; Odum et al., 1996), montrant une réactivité assez lente et essentiellement due à l'oxydation par OH. Les temps de vie des composés aromatiques varient entre environ 4h pour le triméthylbenzène et 10 jours pour le benzène (Seinfeld and Pandis, 2016). Leur rendement en SOA est estimé aux alentours de 20%, variant sensiblement en fonction des composés et des conditions (Li et al., 2016; Ng et al., 2007). Malgré leur réactivité assez lente, les composés aromatiques sont considérés comme ayant un fort potentiel de production de SOA (Calvert et al. 2002). En zone urbaine, du fait de leurs émissions importantes ( $\sim 28 \text{ TgC.an}^{-1}$ , Cabrera-Perez et al., 2016), ils pourraient contribuer à hauteur de 60% aux masses de SOA formées (Nordin et al., 2013).

Les COP aliphatiques anthropiques sont principalement des alcanes linéaires, cycliques ou branchés. Ils représentent près de 50% de la masse des composés organiques présents dans l'atmosphère urbaine (Fraser et al., 1997; Schauer et al., 1999, 2002). Ils réagissent essentiellement en zone urbaine avec OH selon une réactivité qui dépend de leur structure. Le temps de vie du méthane est de l'ordre de 10 ans, celui des alcanes lourds (à plus de 10 atomes de carbones) est inférieur à un jour (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Les rendements en SOA des alcanes ont été mesurés et estimés lors d'études en chambre de simulation atmosphérique (CSA) et d'études de modélisation (Aumont et al., 2013 ; Lim and Ziemann 2009, 2005). Ces rendements sont proches de 0% pour un C<sub>7</sub> linéaire et augmentent graduellement jusqu'à environ 90% pour un C<sub>17</sub> linéaire. Par comparaison avec les alcanes linéaires, les composés branchés ont des rendements inférieurs et les composés cycliques ont des rendements supérieurs (Lim and Ziemann 2009). Malgré les émissions relativement faibles des alcanes à longue chaîne carbonée, ils sont reconnus comme étant des précurseurs significatifs de SOA du fait de leur forts rendements en SOA (Aumont et al., 2013; Craven et al., 2012; Lim and Ziemann, 2009, 2005; Loza et al., 2014; Platt et al., 2013; Presto et al., 2009, 2010, Yee et al., 2012, 2013; Zhao et al., 2016b).

## 1.2. Formation des SOC

L'oxydation gazeuse des composés organiques en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est progressive. La réaction d'un COP émis avec un oxydant mène à la formation d'espèces organiques radicalaires réagissant pour former des espèces organiques stables. Ces espèces organiques stables sont appelées espèces de première génération. Elles vont à leur tour s'oxyder selon des mécanismes similaires pour mener à la formation de nouvelles espèces stables, dites de seconde génération. Les COP s'oxydent ainsi en CO<sub>2</sub> après plusieurs générations. La Figure 2.5 schématise cette oxydation multi-générationnelle ainsi que les mécanismes redondants d'oxydation, à savoir :

- L'oxydation d'un composé organique stable de génération n par l'un des oxydants de l'atmosphère (OH, NO<sub>3</sub> ou O<sub>3</sub>) ou par photolyse. Cette étape conduit à la formation d'un radical alkyle (R·), puis d'un radical peroxyde (RO<sub>2</sub>) par addition d'une molécule de dioxygène.
- La réaction du radical RO<sub>2</sub> par réaction avec NO, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, un autre radical RO<sub>2</sub> ou encore par auto-oxydation. Cette étape conduit à la formation soit d'un radical alkoxyde (RO) soit d'une espèce stable de génération n+1.

- L'évolution du radical RO soit par décomposition ou isomérisation, formant de nouveau un radical RO<sub>2</sub>, soit par réaction avec une molécule de dioxygène, formant une espèce stable de génération n+1.

Le schéma se répète jusqu'à l'oxydation complète en CO<sub>2</sub>.

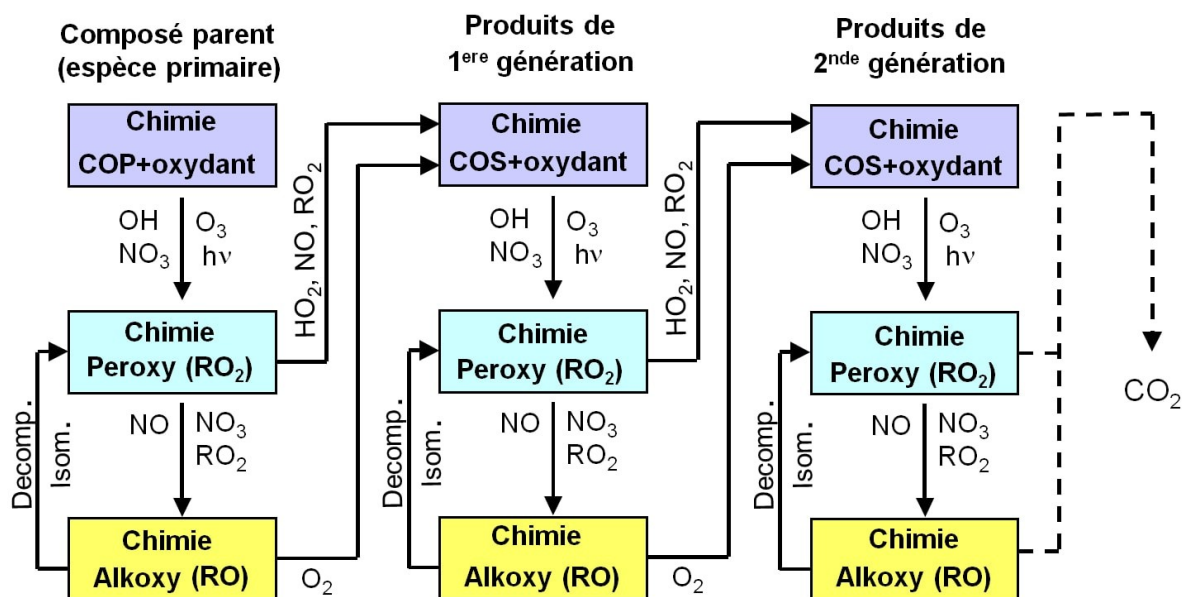


Figure 2.5 – Redondance des principales étapes de l'oxydation des composés organiques dans la troposphère jusqu'à la formation des produits finaux d'oxydation (d'après Aumont et al., 2005).

### 1.2.1 Réactions d'initiations

#### ■ Réactions d'oxydation par OH

Les radicaux hydroxyles (OH) sont formés dans la troposphère par les réactions de photolyse de l'ozone (33% à l'échelle globale), de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10%) et de composés organiques (13%), et par les réactions NO + HO<sub>2</sub> (30%) et O<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub> (14%) (Lelieveld et al., 2016). Ces radicaux sont éliminés de l'atmosphère par réaction avec le CO (39% à l'échelle globale), le CH<sub>4</sub> (12%), les HO<sub>y</sub> (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 18%), les composés organiques à un atome de carbone (15%) et les composés organiques à plusieurs atomes de carbone (14%) (Lelieveld et al., 2016). Le radical OH est un oxydant majoritairement diurne. Sa concentration diurne moyenne est estimée à 1,5 × 10<sup>6</sup> molécules.cm<sup>-3</sup> (Seinfeld et Pandis, 2016). Sa formation, lors de l'ozonolyse des alcènes lui permet d'atteindre des concentrations nocturnes significatives en été, de l'ordre de 7,5 × 10<sup>4</sup> molécules.cm<sup>-3</sup> en Europe par exemple (Lelieveld et al., 2016). Le radical OH est l'oxydant majoritaire des composés organiques dans l'atmosphère (Levy, 1971).

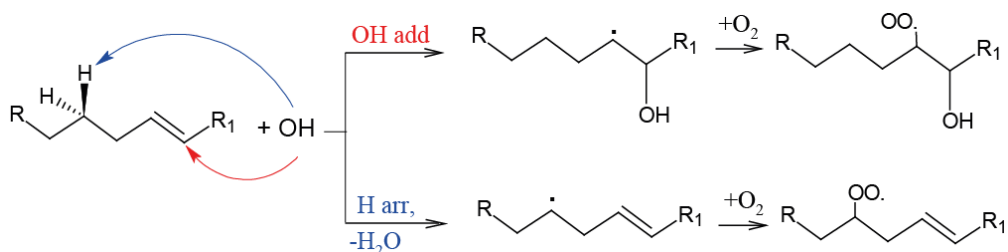


Figure 2.6 – Mécanisme d'oxydation gazeuse d'un composé organique par OH (d'après La, 2016).

L'oxydation gazeuse d'un composé organique par OH est initiée soit par l'arrachement d'un atome d'hydrogène H d'une liaison C-H, soit par l'addition du radical sur une double liaison C=C, conduisant dans les deux cas à la formation d'un radical alkyle (Figure 2.6). Ce radical forme rapidement un radical peroxy RO<sub>2</sub> par addition d'une molécule de dioxygène.

### ■ Réactions d'oxydation par NO<sub>3</sub>

Le radical nitrate (NO<sub>3</sub>) est formé dans la troposphère par la réaction des dioxydes d'azote avec l'ozone NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> (97,5%) et par la réaction HNO<sub>3</sub> + OH (2,5%) (Khan et al., 2015b). Il est éliminé de l'atmosphère notamment par des réactions de photolyse (36%), par des réactions avec NO (18%), HO<sub>2</sub> (7%) ou avec des composés organiques (25%) (Khan et al., 2015b). Le temps de vie de NO<sub>3</sub> à midi est estimé à environ 5 secondes (Seinfeld et Pandis, 2016) et ses concentrations diurnes restent inférieures au ppt (Khan et al., 2015a). Pendant la nuit, en l'absence de photolyse et en présence de fortes concentrations en NO<sub>2</sub>, les concentrations en NO<sub>3</sub> peuvent dépasser les 100 ppt (Asaf et al., 2009). De ce fait, NO<sub>3</sub> est un oxydant majeur de la chimie nocturne (Atkinson, 2000 ; Brown et Stutz, 2012).

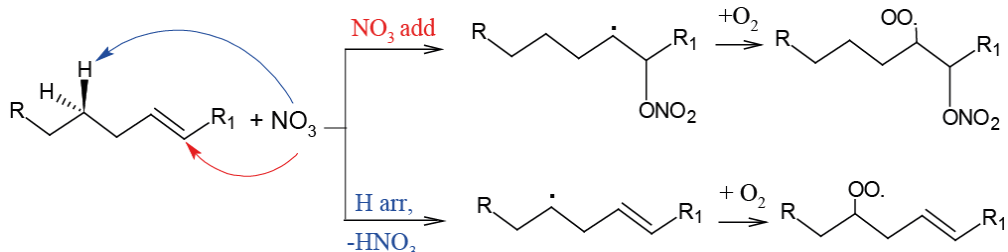


Figure 2.7 – Mécanisme d'oxydation gazeuse d'un composé organique par NO<sub>3</sub> (d'après La, 2016).

Les processus d'oxydation d'un composé organique avec NO<sub>3</sub> sont similaires à ceux avec OH. L'oxydation est initiée soit par l'arrachement d'un atome d'hydrogène H d'une liaison C-H, soit par l'addition du radical sur une double liaison C=C, conduisant dans les deux cas à la formation d'un radical alkyle (figure 2.7). Ce radical forme un radical peroxy par addition d'une molécule

de dioxygène. La réaction d'arrachement d'un proton par  $\text{NO}_3$  étant lente, elle est minoritaire devant la réaction d'addition (Atkinson et Arey, 2003).

### ■ Réactions d'oxydation par $\text{O}_3$

L'ozone troposphérique a deux sources : la photolyse du  $\text{NO}_2$  (87%) et le transport depuis la stratosphère (13%) (Seinfeld and Pandis, 2016). Il est principalement éliminé de l'atmosphère par dépôt sec (15%), réaction avec  $\text{HO}_2$  (25%),  $\text{OH}$  (10%) ou par photolyse (46%) (Crutzen et al., 1999). L'ozone troposphérique est une espèce relativement stable avec, à l'échelle globale, un temps de vie moyen de 19 jours (Murray et al., 2014) et des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de ppb. Du fait de son temps de vie long et de ses concentrations importantes, l'ozone joue le rôle d'oxydant à la fois diurne et nocturne.

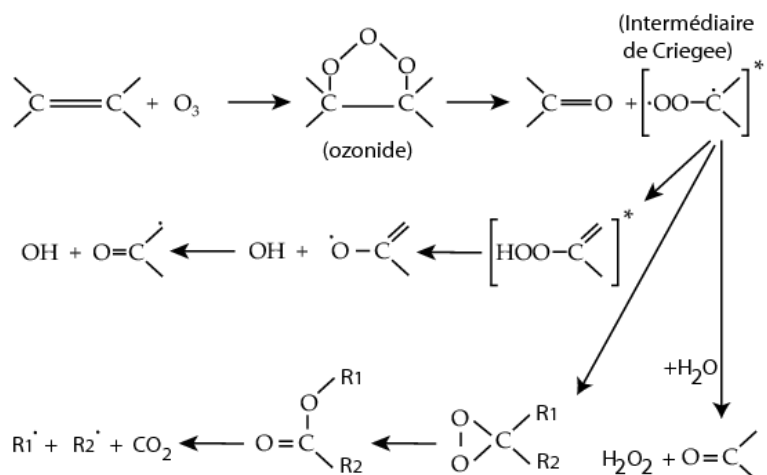
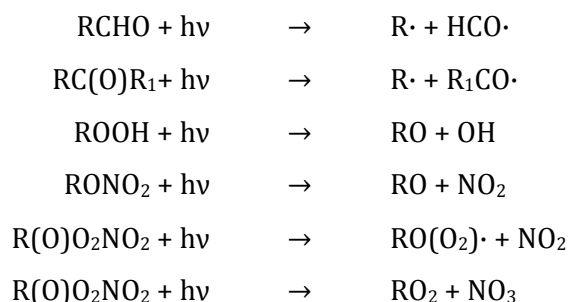


Figure 2.8 – Mécanisme d'oxydation gazeuse d'un composé organique insaturé par l'ozone (d'après Valorso, 2011).

L'ozone est réactif avec les alcènes (Seinfeld and Pankow, 2003).  $\text{O}_3$  s'additionne sur la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  pour former un ozonide instable (Figure 2.8) qui se décompose rapidement pour former un composé carbonylé et un intermédiaire bi-radicalaire aussi appelé intermédiaire de Criegee. Les intermédiaires de Criegee évoluent soit en se stabilisant par collision, soit par des réactions unimoléculaires (Calvert et al., 2000). La réaction unimoléculaire dominante est une réaction de décomposition entraînant la production d'un radical  $\text{OH}$  via un composé intermédiaire (hydropéroxyde excité) (Fick et al., 2002). Dans le cas où cette réaction n'est pas possible en raison de la structure de la molécule considérée, l'intermédiaire de Criegee peut se stabiliser et réagir en formant un carbonyle ou bien se décomposer.

### ■ Réactions de photolyse

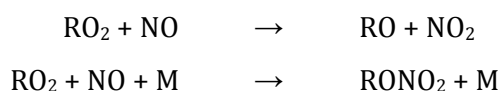
Certains composés organiques oxygénés, tels que les espèces carbonylées (cétones et aldéhydes), les hydroperoxydes, et les nitrates, sont susceptibles d'absorber le rayonnement solaire. Ce rayonnement peut alors être assez énergétique pour conduire à la rupture de liaisons chimiques. Ce processus conduit à la formation d'espèces radicalaires :



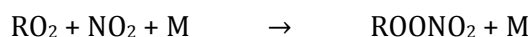
Par exemple, la photolyse d'une espèce carbonylée conduit à la rupture d'une liaison carbone-carbone en alpha du carbone portant la fonction.

### 1.2.2. Réactions des radicaux peroxydes (RO<sub>2</sub>)

L'évolution des radicaux peroxydes dépend des conditions du milieu d'oxydation et de la structure de ces radicaux. Dans un milieu riche en NO<sub>x</sub>, RO<sub>2</sub> réagit avec NO selon deux réactions :



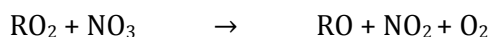
La première réaction est majoritaire et conduit à la formation d'un radical alkoxyde (RO). La seconde réaction conduit quant à elle à la formation d'un nitrate organique (RONO<sub>2</sub>). Le rendement de cette réaction augmente pour les longues chaînes carbonées (Atkinson et al., 1994) ainsi que pour des conditions de fortes pressions et faibles températures. Ces nitrates organiques ont un impact sur le transport des NO<sub>x</sub> à longue distance (Ng et al., 2017; Perring et al., 2013). Toujours dans un milieu riche en NO<sub>x</sub>, RO<sub>2</sub> réagit également avec NO<sub>2</sub> pour former un peroxy-nitrate suivant la réaction :





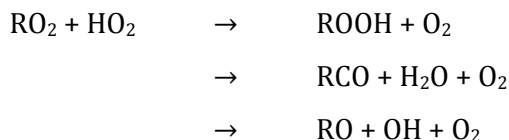
Les peroxy-nitrates ainsi formés sont très instables thermiquement aux températures de la basse troposphère et se décomposent rapidement pour reformer le couple  $RO_2 + NO_2$ . Les peroxyacylnitrates ( $R(O)OONO_2$ ), aussi appelés PAN, sont une exception du fait d'une stabilité thermique supérieure. Ils peuvent ainsi jouer un rôle important dans le transport longue-distance des  $NO_x$  (Singh, 1987).

De nuit,  $RO_2$  peut aussi réagir avec un radical  $NO_3$ , suivant la réaction :



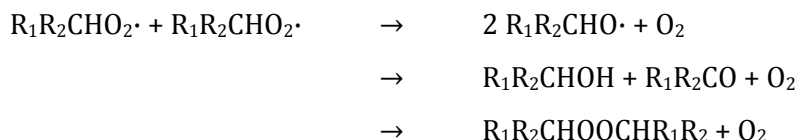
Dans cette réaction,  $NO_3$  joue un rôle comparable à  $NO$  le jour en permettant la conversion du  $RO_2$  en  $RO$  (Bey et al., 2001).

Sous de faibles concentrations de  $NO_x$ ,  $RO_2$  réagit avec  $HO_2$  selon trois voies réactionnelles :



La voie menant à la formation d'un hydroperoxyde ( $ROOH$ ) est majoritaire devant celle menant à la formation d'un carbonyle ( $RCO$ ) et d'une molécule d'eau (Calvert et al., 2008). La troisième voie, source de radicaux  $OH$ , n'entre en concurrence avec la première que pour certains  $RO_2$  : les radicaux acyl et  $\alpha$ -carbonyl peroxy ( $RC(O)O_2\cdot$  et  $RC(O)CH_2O_2\cdot$  respectivement) (Hasson et al., 2004).

Un radical  $RO_2$  peut également réagir avec un second radical  $RO_2$  suivant les réactions :



La première voie propage la chimie radicalaire avec la formation de deux radicaux alkoxy ( $RO$ ) alors que les deux dernières sont des réactions de terminaison. A noter que la seconde

réaction, menant à la formation d'un alcool et d'un carbonyle n'est pas possible pour des RO<sub>2</sub> tertiaires et que la troisième est négligeable devant les deux autres (Seinfeld and Pandis, 2016).

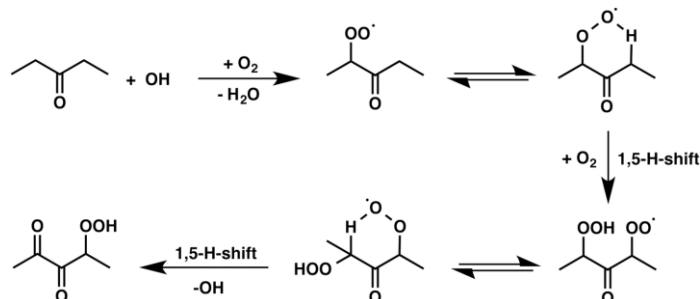


Figure 2.9 – Mécanisme d'auto-oxydation d'un RO<sub>2</sub>, exemple du 3-pentanone (d'après Seinfeld et Pandis, 2016).

Si le temps de vie du RO<sub>2</sub> est assez long, un phénomène d'auto-oxydation peut se produire (Crounse et al., 2012, 2013; Vereecken et al., 2015). Ce phénomène consiste en l'arrachement intramoléculaire d'un atome d'hydrogène H par un groupement peroxy, pour former un radical alkyle comportant une fonction hydroperoxyde. Une molécule d'O<sub>2</sub> s'additionne rapidement sur l'alkyl pour former un nouveau RO<sub>2</sub> pouvant à son tour s'auto-oxyder (Figure 2.9). Ce phénomène entraîne une forte fonctionnalisation des produits de première génération. Ce mécanisme chimique a notamment été mis en évidence lors d'expériences en CSA sur l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (Ehn et al., 2014; Jokinen et al., 2014) et d'alcènes cycliques (Mentel et al., 2015; Rissanen et al., 2015).

### 1.2.3. Evolution des radicaux alkoxyles (RO)

Les radicaux alkoxyles (RO) peuvent évoluer suivant trois voies réactionnelles (Atkinson, 2000) (Figure 2.10) :

- La décomposition par rupture d'une liaison C-C. Elle conduit à la formation d'un carbonyle et d'un radical alkyle. Cette voie d'évolution est favorisée pour les composés branchés ou avec un niveau d'oxydation élevé.
- L'isomérisation par migration d'un atome d'hydrogène au sein de la molécule via un état transitoire cyclique à six membres. Le produit final est un radical alkyle possédant un nouveau groupement alcool.
- L'arrachement d'un atome d'hydrogène par une molécule de dioxygène. Il conduit à la formation d'un carbonyle et d'un radical HO<sub>2</sub>. Cette voie n'est compétitive qu'à très basse température et quand l'isomérisation est impossible (Atkinson, 2007).

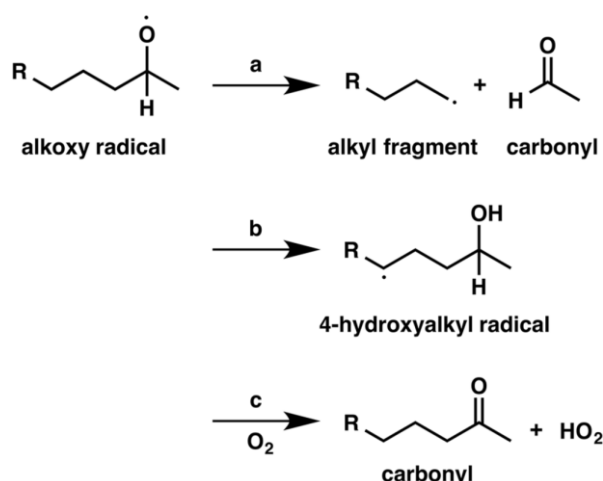


Figure 2.10 – Les différentes voies réactionnelles des radicaux RO : (a) la décomposition, (b) l'isomérisation et (c) la réaction avec O<sub>2</sub> (d'après Kroll and Seinfeld, 2008).

### 1.3. Transfert de phase des SOC de faible volatilité

Le partage d'un SOC de faible volatilité entre la phase gazeuse et la phase condensée a lieu selon un processus d'absorption dans une phase organique (e.g. Pankow, 1994). Le SOC gazeux de faible volatilité diffuse en phase gazeuse vers l'aérosol, se transfère par absorption dans la particule à l'interface, diffuse dans la particule et peut potentiellement réagir (e.g. Schwartz, 1986). En fonction des termes de sources et de puits dans la phase gazeuse et/ou la phase condensée, le SOC de faible volatilité s'absorbe sur et/ou se désorbe de l'aérosol de façon à tendre vers un équilibre entre ses concentrations en phase condensée et en phase gazeuse. Dans cette partie sont présentés le paramètre clé de ce partage qu'est la pression de vapeur saturante des SOC, la théorie de l'équilibre entre le gaz et une particule homogène, ainsi que les limites de ces hypothèses.

#### 1.3.1. Pression de vapeur saturante

Un corps pur liquide introduit dans une enceinte fermée et vide à une température T se met en équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse. La pression d'équilibre du gaz est appelée pression de vapeur saturante ( $P^{\text{sat}}$ ) du corps pur à la température T. La pression de vapeur saturante d'un composé est donc directement liée à sa volatilité. Plus la pression de vapeur saturante d'un composé est faible, moins le composé est volatil.

La pression de vapeur saturante d'un composé dépend de la température. Un accroissement de la température entraîne une augmentation de l'agitation des molécules liquides, favorisant ainsi l'évaporation des molécules liquides vers la phase gazeuse. Le système tendant naturellement à

retrouver un état d'équilibre, la pression de vapeur saturante augmente avec la température. Considérant que le volume molaire du gaz est très supérieur au volume molaire du liquide, la dépendance en température s'exprime par la relation de Clapeyron sous la forme (e.g. Reid et al, 1986) :

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T V_{\text{gaz}}} \quad (\text{E 2.1})$$

avec  $\Delta H_{\text{vap}}$  l'enthalpie de vaporisation du corps pur et  $V_{\text{gaz}}$  le volume gazeux. Faisant l'hypothèse d'un gaz parfait :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{R T}{P^{\text{sat}}} \quad (\text{E 2.2})$$

avec R la constante des gaz parfaits, on obtient :

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{P^{\text{sat}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} dT}{R T^2} \quad (\text{E 2.3})$$

En général, l'enthalpie de vaporisation  $\Delta H_{\text{vap}}$  varie peu avec la température. En la supposant constante sur le domaine de température  $T_1 \rightarrow T_2$  et en intégrant la relation de Clausius-Clapeyron, on obtient :

$$P^{\text{sat}}(T_2) = P^{\text{sat}}(T_1) e^{\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (\text{E 2.4})$$

Connaissant  $\Delta H_{\text{vap}}$  et la pression de vapeur saturante du corps pur à la température  $T_1$ ,  $P^{\text{sat}}(T_1)$ , il est alors possible de calculer  $P^{\text{sat}}(T_2)$ , sa pression de vapeur saturante à la température  $T_2$ .

### 1.3.2. Equilibre des SOC entre le gaz et une particule homogène

#### ■ Théorie générale

L'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs)  $G$  d'un système physico-chimique décrit son énergie potentielle c'est-à-dire sa capacité à évoluer de façon spontanée pour atteindre un état d'équilibre stable. Quand le système arrive à l'équilibre,  $G$  atteint sa valeur minimale et ne varie plus. La variation élémentaire de  $G$  est définie comme :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i \quad (\text{E 2.5})$$

où  $P$  est la pression du système,  $T$  sa température et  $n_i$  la quantité de matière du composé  $i$ . On définit également le potentiel chimique  $\mu_i$  d'une espèce  $i$  comme étant la variation d'énergie du système liée à la variation de la quantité de  $i$  :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (\text{E 2.6})$$

Considérons une parcelle d'air à une température  $T$  et à une pression  $P$  constantes. Chaque espèce gazeuse  $i$  de la parcelle a une pression partielle  $P_i$ . En considérant le gaz comme parfait, le potentiel chimique de l'espèce gazeuse  $i$  peut s'exprimer selon (Denbigh, 1981; Levine, 2002) :

$$\mu_i^G = \mu_i^0(T) + R T \ln(P_i) \quad (\text{E 2.7})$$

avec  $\mu_i^0(T)$  le potentiel chimique standard de l'espèce gazeuse  $i$  à la température  $T$  et  $P_i$  la pression partielle de l'espèce  $i$ . Le potentiel chimique associé à l'espèce  $i$  dans la phase condensée supposée liquide s'exprime selon (Denbigh, 1981; Levine, 2002) :

$$\mu_i^A = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{E 2.8})$$

avec  $\mu_i^*(T, P)$  le potentiel chimique standard de l'espèce gazeuse  $i$  à la température  $T$  et à la pression  $P$ ,  $x_i$  la fraction molaire de l'espèce  $i$  dans le mélange et  $\gamma_i$  le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  en phase condensée. Le coefficient d'activité décrit l'écart entre les interactions d'une espèce dans une phase condensée mélangée et les interactions de l'espèce dans sa phase pure. Par définition,  $\gamma_i$  est égal à 1 pour une phase pure.

Une fois l'équilibre établi, la variation  $dG = dG_{\text{gaz}} - dG_{\text{aéro}}$  est égale à 0. Cela implique que le potentiel chimique gazeux de chaque espèce  $i$  est égal à son potentiel chimique en phase condensée. L'égalité des potentiels chimiques s'exprime selon :

$$\mu_i^G = \mu_i^A \quad (\text{E 2.9})$$

En combinant avec les équations (E 2.7) et (E 2.8) :

$$\mu_i^0(T) + R T \ln(P_i) = \mu_i^*(T, P) + R T \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{E 2.10})$$

soit :

$$P_i = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, P) - \mu_i^0(T)}{R T}\right) \gamma_i x_i = K_i(T, P) \gamma_i x_i \quad (\text{E 2.11})$$

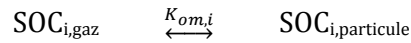
Les potentiels chimiques standards  $\mu_i^*$  et  $\mu_i^0$  sont fonction de la température et de la pression de la masse d'air. La constante  $K_i$  est donc indépendante de la composition des deux phases. Si  $x_i = 1$ , alors  $K_i(T, P)$  est égal à la pression de vapeur saturante  $P_i^{\text{sat}}$  du composé  $i$  pur. L'équation peut ainsi être réécrite comme :

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad (\text{E 2.12})$$

L'équation (E 2.12) est aussi connue sous le nom de loi de Raoult.

■ **Application à la formation des SOA**

La loi de Raoult est communément utilisée pour représenter l'équilibre des SOC entre le gaz et les particules. Une constante de partage entre le gaz et les particules,  $K_{om,i}$ , peut être définie pour chaque  $SOC_i$  (Pankow, 1994) :



Par définition, cette constante de partage s'exprime en  $m^3 \mu g^{-1}$  selon :

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

avec  $C_{p,i}$  et  $C_{g,i}$  étant respectivement les concentrations massiques de l'espèce  $i$  (en  $\mu g m^{-3}$ ) dans la phase particulaire et dans la phase gazeuse et  $C_{OA}$  la concentration massique totale en aérosol organique (en  $\mu g m^{-3}$ ). En considérant que l'espèce  $i$  gazeuse se comporte comme un gaz parfait et en combinant les équations (E 2.12) et (E 2.13), on obtient :

$$K_{om,i} = \frac{R T}{\gamma_i \bar{M}_w P_i^{sat}} \times 10^{-6} \quad (E 2.14)$$

où  $R$  est exprimée en  $atm m^3 mol^{-1} K^{-1}$ ,  $\bar{M}_w$  est la masse molaire moyenne de l'aérosol organique en  $g mol^{-1}$  et le facteur  $10^{-6}$  est introduit pour l'homogénéité des unités. La constante de partage  $K_{om,i}$  d'un  $SOC_i$  dépend principalement de sa pression de vapeur saturante et de son coefficient d'activité dans la phase condensée.

Le coefficient de partage  $\xi_{p,i}$  définit la fraction de l'espèce  $i$  qui est en phase particulaire :

$$\xi_{p,i} = \frac{C_{p,i}}{C_{g,i} + C_{p,i}} \quad (E 2.15)$$

En combinant les équations (E 2.12) et (E 2.15) on obtient :

$$\xi_{p,i} = \left( 1 + \frac{\gamma_i \bar{M}_w P_i^{\text{sat}}}{R T C_{OA}} \times 10^6 \right)^{-1} \quad (\text{E 2.16})$$

Ainsi, la fraction d'un SOC<sub>i</sub> en phase condensée, en plus de dépendre de la pression de vapeur saturante et du coefficient d'activité dans la phase condensée de i, dépend également des conditions environnementales et en particulier de la concentration en aérosol organique (C<sub>OA</sub>) et de la température.

### 1.3.3. Limite de l'hypothèse d'équilibre

Cette description du partage gaz/particule des SOC fait l'hypothèse de l'établissement instantané de l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et condensées. L'hypothèse de l'équilibre a cependant été remise en question :

- (1) l'efficacité des chocs entre les molécules et les particules, représentée par un coefficient d'accommodation, n'est pas totale. Des études ont montré que les coefficients d'accommodation pouvaient être inférieurs à l'unité (entre 10<sup>-3</sup> et 1), limitant ainsi la vitesse du transfert de masse du gaz vers la particule (Grieshop et al., 2007; Lee et al., 2011);
- (2) les particules peuvent exister sous des formes hautement visqueuse, « semi-solide » amorphe ou même vitreuse (Koop et al., 2011; Virtanen et al., 2010; Zobrist et al., 2008), limitant la diffusion dans l'aérosol (Shiraiwa et al., 2013).

Les transferts de masse à l'interface de la particule et dans la particule peuvent ainsi être limitant. Les SOC gazeux ne sont alors pas à l'équilibre avec la phase condensée (Cappa and Wilson, 2011; Saleh et al., 2013; Vaden et al., 2011). Le partage gaz/particule des SOC n'est alors plus contrôlé par un régime thermodynamique mais par un régime cinétique (Shiraiwa and Seinfeld, 2012; Vaden et al., 2011; Virtanen et al., 2010).

## 1.4. Vieillessement des SOA

Les SOA évoluent tout au long du transport des particules, modifiant ainsi la composition chimique des aérosols et leurs propriétés. Ce phénomène est appelé vieillissement des SOA (Rudich et al., 2007). Dans cette partie, les deux principales voies de vieillissement des SOA sont



présentées : (i) l'oxydation gazeuse de composés organiques partagés avec la phase condensée et (ii) la réactivité des composés organiques en phase condensée.

### **1.4.1. Oxydation gazeuse**

Toute modification de la concentration d'un SOC gazeux entraîne une variation de sa pression partielle, et donc un déplacement du transfert de masse du gaz vers la particule ou de la particule vers le gaz pour tendre vers l'équilibre d'absorption. La production en phase gazeuse d'un  $\text{SOC}_i$  fait augmenter sa pression partielle, favorisant le transfert de masse du gaz vers la particule et donc la formation de SOA. L'oxydation gazeuse d'un  $\text{SOC}_i$  entraîne une diminution de sa pression partielle gazeuse, déplaçant son transfert de masse de la phase condensée vers la phase gazeuse. La fraction revolatilisée du  $\text{SOC}_i$  peut alors à son tour s'oxyder selon les réactions présentées section 1.3 de ce chapitre pour conduire à la formation d'un composé de nouvelle génération.

### **1.4.2. Réactivité en phase condensée**

Les composés organiques en phase condensée peuvent réagir avec les oxydants tels que OH,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  ou encore Cl (Rudich et al., 2007). De manière générale, les mécanismes d'oxydation des espèces organiques sont similaires à ceux en phase gazeuse, avec toutefois des rapports de branchement différents (Kroll et Seinfeld, 2008; Rudich et al., 2007).

Les composés organiques en phase condensée peuvent également subir des réactions d'oligomérisation. L'oligomérisation est une réaction d'accrétion de plusieurs monomères qui aboutit à la formation de composés de haut poids moléculaire appelés oligomères (Gao et al., 2004; Kalberer et al., 2006; Mazzoleni et al., 2010; Mead et al., 2013; Tolocka et al., 2004). Les trois principaux mécanismes de formation d'oligomères sont (Ziemann and Atkinson, 2012):

- la formation d'hémiacétals par des réactions d'alcools ou d'hydropéroxydes avec un aldéhyde,
- l'estérification par réaction entre un alcool et un acide carboxylique,
- la condensation aldolique par réaction entre deux composés carbonyles.

La présence d'oligomères a été détectée dans les SOA atmosphériques et pourrait contribuer à hauteur de 25-50% de la masse des SOA dans des systèmes âgés (Denkenberger et al., 2007; Dommen et al., 2006; Kalberer et al., 2006). Ces réactions sont catalysées en milieu acide (Gao

and Ng, 2004; Hallquist et al., 2009; Jang et al., 2002, 2005; Tolocka et al., 2004). La cinétique de ces réactions n'est cependant pas encore tout à fait comprise (Kroll and Seinfeld, 2008; Monod and Liu, 2011).

De récentes études ont aussi mis en évidence le rôle de la photochimie dans l'évolution des composés organiques en phase condensée et le vieillissement des SOA (Epstein et al., 2014; George et al., 2015; Wong et al., 2015).

## 2. Influence des conditions atmosphériques sur la formation des SOA

### 2.1. Relations entre volatilité et structure des SOC

La volatilité, et donc la pression de vapeur saturante des SOC, est la propriété clé pour représenter le partage gaz/particules et la formation des SOA. Murphy et al. (2014) ont élaboré une nomenclature basée sur la volatilité à 298 K des composés organiques pour les regrouper en fonction de leur fraction en phase condensée sous conditions atmosphériques. Cette nomenclature distingue 5 grandes familles :

- Les composés organiques volatils ou VOC (*volatile organic compounds*) dont la  $P_{\text{VOC}}^{\text{sat}}$  est supérieure ou égale à  $10^{-3,5}$  atm. Sous conditions atmosphériques, les VOC sont uniquement présents en phase gazeuse.
- Les composés organiques de volatilité intermédiaire ou IVOC (*intermediate-volatility organic compounds*) dont la  $P_{\text{IVOC}}^{\text{sat}}$  est comprise entre  $10^{-7,5}$  et  $10^{-3,5}$  atm. Les IVOC se retrouvent très majoritairement en phase gazeuse.
- Les composés organiques semi-volatils ou SVOC (*semi volatile organic compounds*) dont la  $P_{\text{SVOC}}^{\text{sat}}$  est comprise entre  $10^{-10,5}$  et  $10^{-7,5}$  atm. Les SVOC peuvent se retrouver à la fois en phases gazeuse et condensées.
- Les composés organiques de faible volatilité ou LVOC (*low-volatility organic compounds*) dont la  $P_{\text{LVOC}}^{\text{sat}}$  est comprise entre  $10^{-13,5}$  et  $10^{-10,5}$  atm. Les LVOC peuvent se partager entre les phases gazeuse et condensées mais se retrouvent très majoritairement en phases condensées.

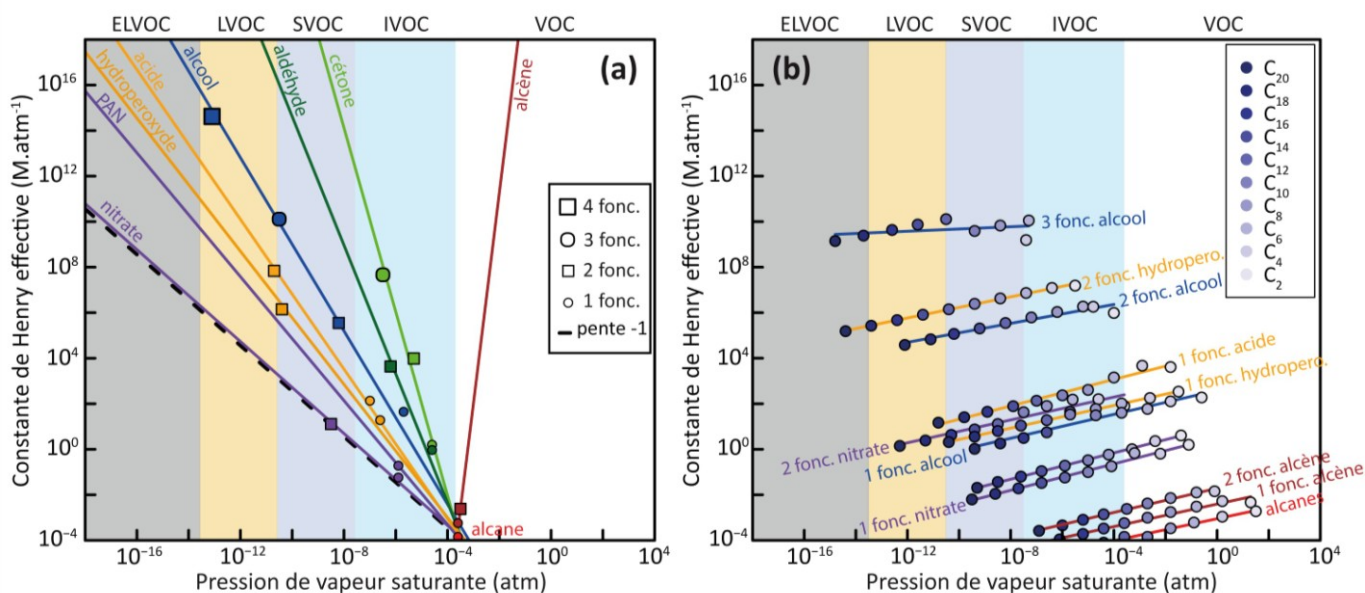
- Les composés organiques de volatilité extrêmement faible ou ELVOC (*extremely low-volatility organic compounds*) dont la  $P_{ELVOC}^{sat}$  est inférieure ou égale à  $10^{-13,5}$ . Sous conditions atmosphériques, les ELVOC sont uniquement présents en phase condensée.

La volatilité d'un composé organique est directement reliée à sa structure moléculaire (e.g. Pankow and Asher, 2008). La Figure 2.11 présente la distribution de composés organiques d'intérêt pour la formation des SOA en termes de solubilité ( $H^{eff}$ , constante de Henry effective) et de volatilité ( $P^{sat}$ ). Les valeurs de  $P^{sat}$  et  $H^{eff}$  sont respectivement estimées avec les relations structure-propriétés de Nannoolal et al. (2004, 2008) et GROHME (Raventos-Duran et al., 2010).

La Figure 2.11.a présente l'influence du nombre et du type de fonction sur la distribution des composés organiques en solubilité et volatilité. Le squelette carboné des espèces comporte 12 atomes de carbone liés selon une structure linéaire : des hydrocarbures (le n-dodécane, le n-dodéc-6-ène et le n-dodéc-4,8-diène) et des espèces comportant une ou plusieurs fonctions d'intérêt atmosphérique (-OH, -CH=O, C=O, C=O(OH), -OOH, -C=O(OOH), -ONO<sub>2</sub> et -C=O(OONO<sub>2</sub>)). Les hydrocarbures à 12 atomes de carbone (n-dodécane, n-dodéc-6-ène et n-dodéc-4,8-diène) sont des espèces gazeuses (IVOC-VOC) de  $P^{sat} > 10^{-4}$  atm. La présence d'un groupement fonctionnel entraîne une diminution de la volatilité par rapport à l'alcane d'environ un ordre de grandeur pour les cétones et aldéhydes, de deux ordres de grandeur pour les alcools, PAN et nitrates et de trois ordres de grandeur pour les hydroperoxyde et acide. Les C<sub>12</sub> monofonctionnels sont des IVOC, donc gazeux dans l'atmosphère. L'ajout d'une deuxième ou troisième fonction de même type diminue la pression de vapeur saturante. Ces espèces di- ou trifonctionnelles sont, dans le cas des PAN, nitrates, acides, hydroperoxydes et alcools des SVOC ou LVOC, pouvant donc se distribuer entre la phase gazeuse et la phase particulaire. L'ajout de fonctions entraîne également une augmentation de l'hydro-solubilité des espèces.

La distribution des espèces dans l'espace volatilité-solubilité dépend également de leur nombre d'atomes de carbone. La Figure 2.11.b reporte la distribution en solubilité/volatilité des hydrocarbures, des espèces mono-, di- ou trifonctionnelles pour les composés avec des longueurs de chaîne carbonée allant de 2 à 20 atomes de carbone. L'ajout de deux carbones à la structure du composé entraîne une diminution de  $P^{sat}$  d'environ un ordre de grandeur. Les hydrocarbures avec 12 atomes de carbone ou moins sont des VOC et ceux avec entre 13 et 20 atomes de carbone sont des IVOC ayant. Ces hydrocarbures sont ainsi majoritairement en phase gazeuse sous conditions atmosphériques. Les espèces fonctionnalisées à plus de 14 atomes de carbone sont soit des SVOC, des LVOC ou des ELVOC. Une fraction significative de ces espèces est

ainsi en phase particulaire dans l’atmosphère. L’augmentation du nombre de carbones entraîne une faible diminution de la solubilité dans l’eau des espèces.



**Figure 2.11 - Influence de la structure des SOC sur leur volatilité ( $P^{sat}$ ) et leur hydro-solubilité ( $H^{eff}$ ) : (a) type et nombre de fonctions et (b) nombre d’atomes de carbone. Les valeurs de  $P^{sat}$  et  $H^{eff}$  sont estimées selon les relations structure-propriétés de Nannoolal et al. (2004, 2008) et GROHME (Raventos-Duran et al., 2010) respectivement. Pour (a), les estimations sont réalisées pour un squelette carboné linéaire commun de 12 atomes de carbone (adapté de Lannuque, 2014).**

## 2.2. Influence des voies d’oxydation

L’oxydation atmosphérique d’un composé organique en CO<sub>2</sub> résulte d’un enchaînement de différentes voies d’oxydation en compétition. Les voies réactionnelles suivies déterminent la structure des composés secondaires formés (nombre d’atomes de carbone, nombre et types de fonctions...) et donc leur volatilité. De nombreuses voies d’oxydation sont à prendre en compte. Les compétitions entre réaction dépendent des conditions chimiques du milieu.

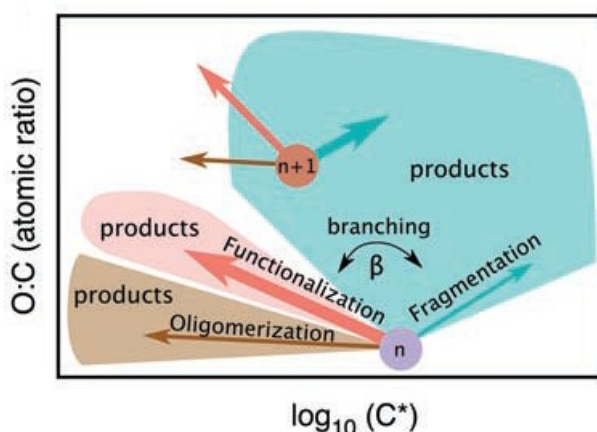
On distingue trois grandes voies réactionnelles atmosphériques qui vont avoir une incidence sur la volatilité des SOA (Figure 2.12):

- les voies conduisant à la rupture de la chaîne carbonée, menant à une augmentation de la volatilité des composés organiques. On parle alors de fragmentation.
- les voies conduisant à l’ajout de fonctions oxygénées et/ou azotées sur la chaîne carbonée, menant à une diminution de la volatilité des composés organiques. On parle

alors de fonctionnalisation. La diminution de volatilité qui dépend du type de fonction ajoutée (voir Figure 2.11.a)

- les voies conduisant à la formation d'oligomères, menant à la formation de composés organiques de très faible volatilité mais influant peu sur l'oxydation des molécules.

La compétition entre ces trois voies réactionnelles est déterminante pour la formation des SOA (Chacon-Madrid and Donahue, 2011; Kroll and Seinfeld, 2008).



**Figure 2.12 – Schématisation des effets de l'oligomérisation, de la fonctionnalisation et de la fragmentation des espèces organiques sur leur répartition dans un espace de volatilité vs. Ratio O:C. Les composés issus de la fragmentation sont plus oxygénés et possèdent une volatilité plus grande que le précurseur. Les composés issus de la fonctionnalisation sont aussi plus oxygénés mais possèdent une volatilité plus faible que le précurseur. Enfin les composés issus de l'oligomérisation ont un ratio d'oxygénation semblable au précurseur mais une volatilité bien plus faible (d'après Jimenez et al., 2009).**

### ■ Influence des réactions d'initiation

Les réactions d'oxydation avec les radicaux OH et NO<sub>3</sub>, que ce soit par arrachement d'un atome d'hydrogène ou par addition sur une double liaison C=C, mènent à la formation d'un radical alkyle en conservant la longueur de la chaîne carbonée. Dans le cas de l'addition, le radical alkyle porte une fonction additionnelle (alcool ou nitrate), favorisant donc la fonctionnalisation.

Les réactions d'ozonolyse conduisent à la rupture d'une double liaison C=C. Si la double liaison est dans un cycle, l'ozonolyse est une voie de fonctionnalisation par formation d'un radical de Criegee comportant une fonction carbonylée. Si la double liaison n'est pas dans un cycle, l'ozonolyse est une voie de fragmentation par production de deux composés à plus courte chaîne : un composé carbonylé et un radical de Criegee.

La photolyse d'un groupement chromophore entraîne aussi la rupture de liaisons chimiques, soit au niveau d'une liaison C-C, soit au niveau d'un atome d'oxygène. La longueur de chaîne carbonée des fragments dépend de la position du site réactionnel sensible sur le squelette du précurseur. Globalement, la photolyse peut donc être considérée comme une voie de fragmentation.

#### ■ Influence de la chimie des radicaux peroxydes

Les processus d'auto-oxydation des  $RO_2$  mènent à l'ajout de plusieurs fonctions oxygénées sur le squelette de la molécule sans mettre fin à la chimie radicalaire. Cette fonctionnalisation multiple et rapide conduit à la formation d'ELVOC se partageant avec l'aérosol et pouvant même former de nouvelles particules par nucléation (e.g. Kirkby et al., 2016). Les réactions d'accrétion  $RO_2 + RO_2$  forment une espèce dont la longueur de chaîne carbonée est égale à l'addition de celles des précurseurs. L'espèce formée a donc une volatilité fortement diminuée.

La réaction des  $RO_2$  avec NO ou  $HO_2$  formant une espèce stable favorise l'addition d'une fonction (nitrate, hydroperoxyde, cétone..). Ces réactions entraînent une fonctionnalisation des SOC. La Figure 2.11 montre que l'amplitude de la diminution de la pression de vapeur saturante associée à l'ajout d'une fonction dépend du type de cette dernière.

#### ■ Influence de la chimie des radicaux alkoxydes

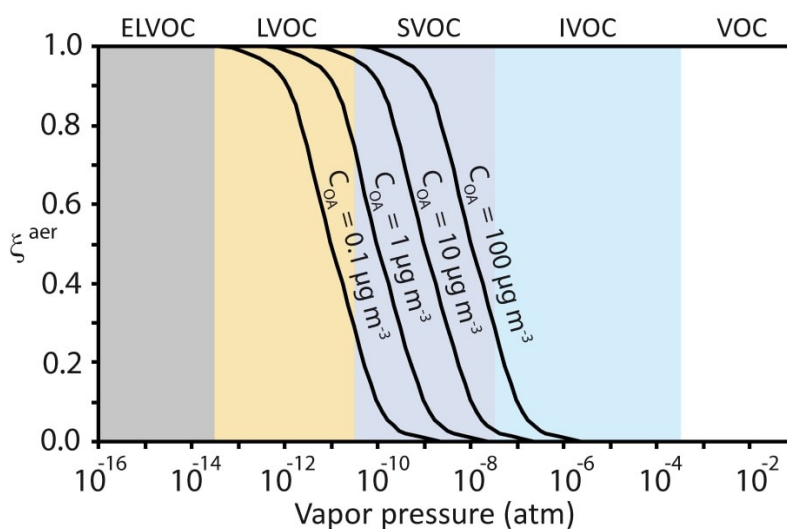
La réaction des RO avec  $O_2$  fait peu varier la volatilité du RO. La décomposition du RO va entraîner la fragmentation de l'espèce et l'isomérisation va relancer sa chimie radicalaire. Lors de l'évolution de RO, la contribution de la voie de décomposition dirige la capacité d'une espèce à former des SOA (Atkinson et al., 2008). La structure du radical RO a une incidence directe sur cette évolution. Une structure ramifiée possède un plus fort potentiel de décomposition qu'une structure linéaire ou qu'une structure cyclique (ouverture du cycle lors de la décomposition du radical) (Lim and Ziemann, 2009).

## 2.3. Influences des conditions environnementales

#### ■ Influence de la concentration en aérosol organique préexistant $C_{OA}$

La concentration en aérosol organique préexistant  $C_{OA}$  influence le partage gaz/particule (voir E 2.16). Dans l'atmosphère,  $C_{OA}$  couvre une gamme allant typiquement de la centaine de  $ng\ m^{-3}$  à plusieurs dizaines de  $\mu g\ m^{-3}$  (Seinfeld and Pandis, 2016). Plus  $C_{OA}$  est grand, plus le partage des

composés organiques est favorisé vers la phase particulaire. La Figure 2.13 présente la dépendance du coefficient de partage des composés organiques en fonction de leur volatilité et de la concentration  $C_{OA}$ , à une température fixée à 298 K. Les ELVOC sont totalement en phase particulaire, indépendamment des concentrations en  $C_{OA}$ . Similairement,  $C_{OA}$  n'impacte pas le partage des VOC, composés à 100% en phase gazeuse. Le partage des composés ayant une  $P^{sat}$  entre  $10^{-10}$  et  $10^{-8}$  atm est en revanche fortement dépendant des valeurs de  $C_{OA}$ . A titre d'exemple, une espèce ayant une  $P^{sat}$  égale à  $10^{-9}$  atm se retrouvera à environ 5, 30, 80 ou 95% en phase particulaire selon que la concentration en aérosol organique  $C_{OA}$  soit de 0.1, 1, 10 ou  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  respectivement.



**Figure 2.13 – Fraction des espèces organiques en phase condensée à l'équilibre thermodynamique en fonction de leur pression de vapeur saturante pour des conditions atmosphériques typiques, à une température de 298 K. Le calcul est effectué en considérant que la phase condensée se comporte comme un mélange idéal constitué d'espèces de masse molaire moyenne de  $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (adapté de Valorso et al., 2011).**

### ■ Influence de la température

La température apparaît directement dans l'équation du coefficient de partage au numérateur et indirectement dans la  $P^{sat}$  au dénominateur (E 2.16). La dépendance directe de  $K_{om}$  à la température est négligeable devant celle de  $P^{sat}$  au travers de l'équation de Clausius-Clapeyron (E 2.4). Une variation de la température de  $\pm 25$  K entraîne une variation directe de  $\pm 2\%$  du coefficient de partage. Selon l'équation de Clausius-Clapeyron,  $P_i^{sat}$  dépend de la température et de son enthalpie de vaporisation  $\Delta H_{vap,i}$ . La Figure 2.14 représente la distribution des espèces produites au cours de l'oxydation de l'octadécane en terme de  $\Delta H_{vap,i}$  et de  $P_i^{sat}$  à 298K. Sur la Figure, la longueur des flèches représente l'effet d'une variation de  $\pm 25$  K sur la  $P_i^{sat}$ . Les lignes en pointillés gris représentent les droites d'équi-répartition entre les phases gazeuse et aérosol

pour quatre valeurs de  $C_{OA}$ . Plus la  $P_i^{sat}$  d'une espèce  $i$  est faible, plus sa  $\Delta H_{vap,i}$  est élevée et donc plus la variation de  $P_i^{sat}$  induite par une variation de température est importante. Une variation de température modifie fortement le partage gaz/particule. Par exemple, pour une espèce ayant une enthalpie de vaporisation de  $125 \text{ kJ mol}^{-1}$ , une variation de température de  $50 \text{ K}$  entraîne une modification de sa pression de vapeur saturante de près de 4 ordres de grandeur. Dans le cas d'une concentration en aérosol organique de  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ , cette variation de 4 ordres de grandeur de  $P^{sat}$  fait que l'espèce est à 99% en phase gazeuse à  $323 \text{ K}$  et à 99% en phase particulaire à  $273 \text{ K}$ .

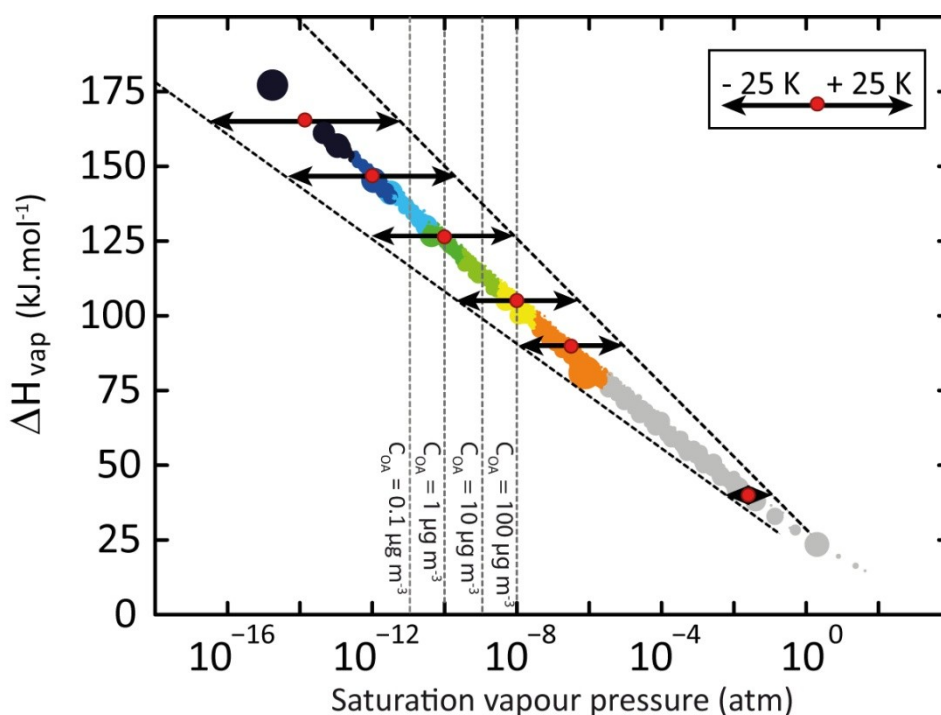


Figure 2.14 - Influence de la température sur la volatilité et le partage gaz/particules des composés organiques secondaires, exemple des produits de l'oxydation de l'octadécane selon une étude de modélisation avec GECKO-A. Les bulles représentent la distribution des espèces en terme de volatilité ( $P_i^{sat}$ ) et d'enthalpie de vaporisation ( $\Delta H_{vap,i}$ ), toutes deux estimées selon Nannoolal et al. (2004 et 2008). En pointillés gris sont représentées les droites d'équi-répartition 50-50 entre les phases gazeuse (à droite) et aérosol (à gauche) pour quatre valeurs de  $C_{OA}$ . L'effet d'une variation de  $\pm 25 \text{ K}$  sur la  $P_i^{sat}$  est présenté par des flèches pour 6 espèces (points rouges) de  $\Delta H_{vap,i}$  égales à 40, 90, 105, 125, 145 et  $165 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



### **3. Limitations pour la représentation de la formation des SOA dans les modèles**

La représentation de la formation des SOA dans les modèles, qu'ils soient de chimie-transport ou de boîte, nécessite de décrire l'ensemble des processus impliqués. La fiabilité des modèles dépend de notre compréhension des processus. Cette compréhension demeure toutefois limitée du fait de la complexité du phénomène et des incertitudes qui l'accompagnent.

Comme présenté dans la partie 1.1 de ce chapitre, la grande variété des précurseurs de SOA émis dans l'atmosphère ne permet pas de connaître la spéciation de tous les COP. Cette difficulté est d'autant plus importante pour les SOC. En effet pour un COP donné, il existe un grand nombre de produits secondaires formés. Les schémas réactionnels explicites montrent que le nombre de réactions et de SOC augmentent exponentiellement avec le nombre de carbones du précurseur (Aumont et al., 2005). Ainsi, l'oxydation d'un hydrocarbure à 8 atomes de carbone engendre une succession de réactions dont le nombre total est de l'ordre de la dizaine de millions, menant à la formation de près d'un million de SOC différents (e.g. Aumont et al., 2005). Toutes ces transformations modifient significativement les propriétés physico-chimiques des SOC, telle que leur pression de vapeur saturante, propriété clé dans la formation des SOA. La matrice organique atmosphérique est donc d'une extrême complexité et consiste en un mélange varié de molécules aux propriétés physico-chimiques différentes (Goldstein and Galbally, 2007). Seule une infime fraction des SOC atmosphériques a été observée et étudiée pour en définir les propriétés. De ces informations parcellaires résultent de nombreuses incertitudes quant au devenir multiphasique des SOC qui se répercutent sur la qualité des modèles de formation des SOA.

Parmi ces incertitudes et ces inconnues, on retiendra notamment :

- la méconnaissance de certains mécanismes réactionnels et l'impossibilité de mesurer toutes les données cinétiques d'oxydation gazeuse des milliers de composés organiques aux structures complexes,
- les informations mécanistiques sur la chimie en phase condensée qui restent actuellement parcellaires et les données cinétiques quasi-inexistantes (e.g. Kroll and Seinfeld, 2008; Monod and Liu, 2011),

- les nombreuses incertitudes sur l'état physique des SOA qui influence en particulier les transferts de masse gaz/particule ainsi que la chimie dans la particule (e.g. Koop et al., 2011; Mouchel-Vallon et al., 2013; Virtanen et al., 2010; Zobrist et al., 2008),
- la grande variabilité des processus d'oxydation et des processus de transfert de phase en fonction des différentes conditions environnementales telles que la température, la concentration en aérosols organiques, l'humidité relative, l'ensoleillement, les concentrations en oxydants et en NOx (e.g. Bregonzio-Rozier et al., 2016; Hodzic et al., 2015; Ng et al., 2007; Odum et al., 1996).

Toutes ces incertitudes rendent particulièrement délicate la représentation de la formation des SOA dans les différents modèles de chimie-transport mais également dans les modèles de boîte, obligeant bien souvent à recourir à des simplifications. Ces deux approches de modélisation sont l'objet du chapitre suivant.



# Chapitre 3

## Modélisation des aérosols organiques secondaires

---

L'utilisation des modèles numériques pour représenter la formation et l'évolution des SOA permet (i) d'évaluer notre compréhension des processus par confrontation avec les observations (Carter, 2010), (ii) d'interpréter les résultats mesurés sur le terrain ou en chambre de simulation atmosphérique et (iii) de prédire/prévoir la formation des SOA dans l'atmosphère et ses impacts sur la qualité de l'air et l'environnement (Hayes et al., 2015; Heald et al., 2008). Deux grands types de modélisation sont généralement utilisés : (i) une modélisation 3D avec une représentation empirique et simplifiée de la formation et du vieillissement des SOA au sein de modèles de chimie-transport ou (ii) une modélisation 0D avec une représentation déterministe et détaillée de la formation et du vieillissement des SOA dans un modèle de boîte.

Ces deux approches ont été utilisées dans le cadre de cette thèse. La première section de ce chapitre introduit les modèles de chimie-transport (CTM), les différents types de paramétrisations utilisées dans les CTM pour représenter la formation des SOA et présente le modèle CHIMERE qui a été utilisé dans le cadre de ce travail. La seconde section de ce chapitre présente les modèles décrivant de manière explicite la formation des SOA et tout particulièrement le fonctionnement du générateur de schéma chimique GECKO-A, utilisé dans cette thèse pour explorer la dépendance de la formation des SOA aux conditions environnementales et développer une nouvelle paramétrisation pour les CTM. Enfin, la dernière section décrit la configuration des modèles GECKO-A et CHIMERE utilisée dans ces travaux de thèse.

## 1. Modélisation des SOA dans les CTM

### 1.1. Introduction aux modèles de chimie-transport

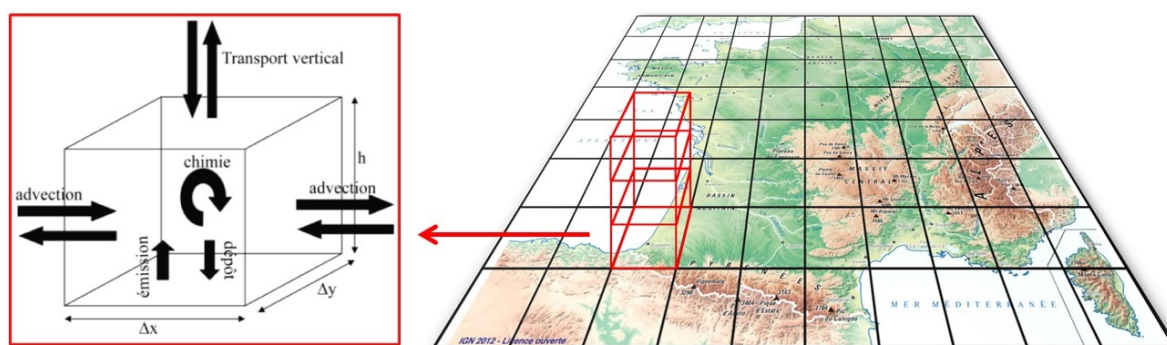
Jusqu'aux années 1970, les intérêts réglementaires en matière de qualité de l'air ont principalement concerné les zones urbaines. Les premiers modèles ont ainsi été développés pour étudier la pollution de l'air urbain. Les questions de pollutions régionales, telles que les pluies acides, l'ozone, et les particules fines ont entraîné le développement des premiers modèles eulériens de chimie-transport (CTM) régionaux multi-polluants, en Amérique du Nord et en Europe. Ces CTM subissent depuis des constantes améliorations pour répondre aux préoccupations croissantes concernant les impacts de la pollution atmosphérique sur la santé humaine et les écosystèmes sensibles. Ils sont largement utilisés, en complément des mesures, pour comprendre les interactions complexes entre la météorologie et la chimie atmosphérique, et entre le transport et le devenir des polluants. Les CTM jouent également un rôle important dans le développement et l'application des politiques de qualité de l'air. Ils sont utilisés pour faire de la prévision de la qualité de l'air à quelques jours, permettant la mise en place anticipée de mesures de réduction des émissions lors d'épisodes de pollution (circulation alternée, interdiction des feux de cheminée...). Les CTM permettent également d'évaluer les scénarios de réduction d'émissions envisagés par les décideurs pour en quantifier l'efficacité potentielle à court terme comme à l'échelle de plusieurs décennies. Enfin, ils permettent d'étudier l'impact des sources d'émissions sur la formation des polluants (par exemple l'impact de la pollution automobile ou d'une source industrielle).

Le fonctionnement des CTM repose sur la résolution de l'équation de conservation de la masse pour tout composé  $i$  auquel s'appliquent des processus d'émission, de chimie, de diffusion, d'advection et de dépôt :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{émis.}} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{chimie}} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{diff.}} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{advec.}} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{\text{dépôt}} \quad (\text{E 3.1})$$

Cette équation, pour des systèmes aussi complexes que ceux modélisés lors d'études à l'échelle régionale, ne possède pas de solution analytique. L'équation est alors discrétisée spatialement et temporellement, et des méthodes numériques sont utilisées pour la résolution.

L'espace est discrétisé en longitude, latitude et altitude, formant ainsi des mailles ou « boîtes » (Figure 3.1). Dans chacune de ces mailles, les concentrations sont homogènes. Les termes de sources et de puits dus aux différents processus sont renseignés pour chaque espèce  $i$  dans chaque maille. Ces équations différentielles sont résolues à chaque pas de temps à l'aide d'un solveur d'équations différentielles. La résolution spatiale d'un CTM (taille de ses mailles) dépend de l'étude que l'on souhaite réaliser. Une résolution plus fine du modèle et de ses données d'entrée peut permettre de prendre en compte des processus plus locaux mais augmente les ressources informatiques nécessaires et le temps de calcul. Dans la pratique, les résolutions de l'ordre de quelques kilomètres sont utilisées pour les échelles urbaines ou régionales. Les résolutions de quelques dizaines de kilomètres sont utilisées pour les études de domaines continentaux. La discrétisation verticale est généralement réalisée avec une résolution croissante à mesure que l'on se rapproche du sol (typiquement de quelques dizaines de mètres près du sol à quelques kilomètres en altitude).



**Figure 3.1 – Représentation schématique du fonctionnement d'un modèle eulérien de Chimie-Transport : à droite, représentation schématique d'un maillage type et, à gauche, processus considérés dans chacune des mailles.**

Pour renseigner les termes de sources et puits des équations différentielles, un ensemble de données doit être renseigné : des données météorologiques (vent, température, pression, hauteur de couche limite, précipitations...), des données d'émission anthropiques et biogéniques, des données de couverture du sol, des données physico-chimiques (vitesse de dépôt, réactivité, volatilité des composés...) ainsi que des conditions initiales et des conditions aux limites du domaine considéré (voir Figure 3.2).

Pour limiter le temps de calcul, la représentation des différents processus physiques et chimiques dans les CTM est simplifiée. La chimie inorganique implique un nombre limité d'espèces et de réactions. La formation des principaux composés secondaires (nitrate, ammonium et sulfate) est représentée de façon quasi-explicite dans la plupart des CTM. La

chimie organique met en jeu un nombre important d'espèces et de réactions. Cette chimie organique est simplifiée, pour représenter la chimie gazeuse (formation d'ozone, de radicaux...) ou la formation de SOA (formation d'espèces peu volatiles, transfert de phase...). Le nombre d'espèces dans les mécanismes de chimie gazeuse est de l'ordre de plusieurs dizaines et les nombres de réactions de quelques centaines. Différents mécanismes chimiques gazeux réduits sont disponibles dans la littérature : par exemple SAPRC-07 (Carter, 2010), CB05 (Gery et al., 1989; Yarwood et al., 2005), RACM2 (Goliff et al., 2013; Stockwell et al., 1997), MELCHIOR (Derognat et al., 2003; Lattuati, 1997). Depuis maintenant une vingtaine d'années, des relations paramétrées ou paramétrisations sont développés par la communauté scientifique pour représenter, au sein des CTM, la formation des SOA et la chimie gazeuse des espèces organiques impliquées dans cette formation. Les principales paramétrisations développées pour représenter la formation des SOA dans les CTM sont présentées dans la section suivante.

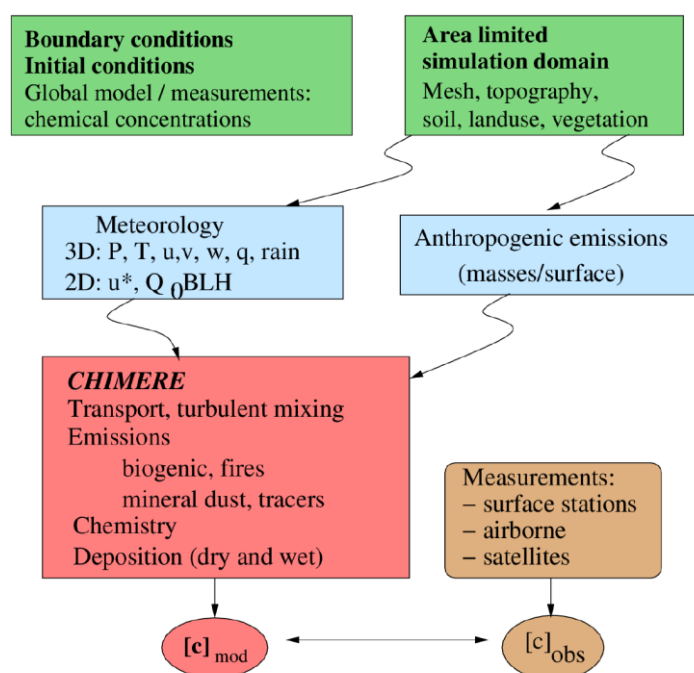
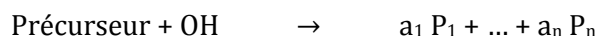


Figure 3.2 – Principe général d'un modèle de transport chimique tel que CHIMERE.  $[c]_{\text{mod}}$  et  $[c]_{\text{obs}}$  représentent les champs de concentrations des espèces chimiques simulés par le modèle et observés, respectivement.

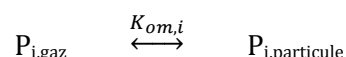
## 1.2. Représentation de la formation des SOA dans les CTM

### 1.2.1. Le modèle à deux produits

Le modèle à deux produits est une paramétrisation empirique conçue par Odum et al. (1996). Dans le cadre de leur étude, les auteurs ont conduit une trentaine d'expériences en chambre de simulation atmosphérique (CSA) pour observer la formation de SOA lors de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, du m-xylène et du 1,2,4-triméthylbenzène par le radical OH. La Figure 3.3 montre l'évolution du rendement maximum en SOA en fonction de la masse d'aérosol organique formée pour l'exemple des expériences d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène. Le rendement maximum observé augmente avec la masse d'aérosol organique formée. Pour représenter cette évolution, Odum et al. (1996) considèrent que l'oxydation d'un précurseur de SOA conduit à la formation de  $n$  produits  $P_i$  semi-volatils selon :



où les  $a_i$  sont des rendements massiques à estimer. Les produits  $P_i$  se partagent entre la phase gazeuse et la phase condensée suivant la théorie de Pankow (1994) :



où  $K_{om,i}$  est la constante de partage du produit  $P_i$  à estimer (voir E 2.14). D'après ces hypothèses, le rendement en SOA  $Y_{\text{SOA}}$  peut être exprimé comme :

$$Y_{\text{SOA}} = C_{\text{OA}} \sum_i \left( \frac{a_i K_{om,i}}{1 + C_{\text{OA}} K_{om,i}} \right) \quad (\text{E 3.2})$$

avec  $C_{\text{OA}}$  la concentration massique en aérosol organique. Les auteurs ont alors optimisé, en supposant un certain nombre de composés  $P_i$ , les couples  $a_i/K_{om,i}$  pour reproduire les évolutions observées des rendements de formation de SOA avec la concentration massique en aérosols organiques. Les résultats montrent que, dans le cas des composés étudiés la formation de deux produits est nécessaire pour capturer l'évolution mesurée. Dans cette paramétrisation, deux produits sont donc considérés et 4 paramètres ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $K_{om,1}$  et  $K_{om,2}$ ) sont à optimiser. La



Figure 3.3 reporte le modèle à deux produits optimisé pour l'exemple de l' $\alpha$ -pinène. Le modèle à deux produits est couramment utilisé dans les CTM pour représenter la formation des SOA à partir de précurseurs gazeux émis. Basée sur l'approche d'Odum, la paramétrisation SORGAM (*Secondary ORGANIC aerosol model*, Schell et al., 2001) est utilisée dans de nombreux CTM (CMAQ, MINNI, RCG, COSMO...) (e.g. Bessagnet et al., 2016; Solazzo et al., 2012).

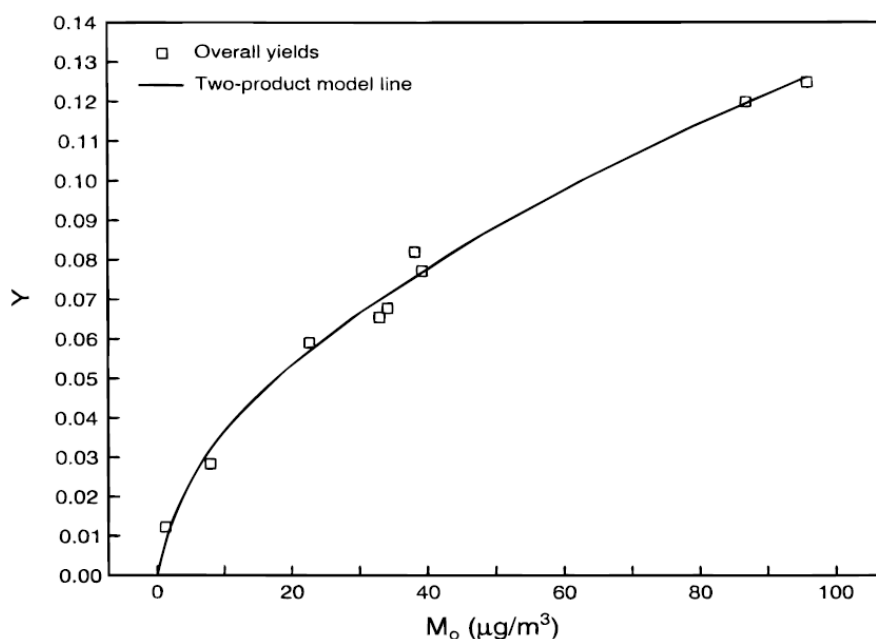


Figure 3.3 – Evolution du rendement maximum en SOA en fonction de la concentration massique d'aérosol organique (ici notée  $M_o$ ) au cours des expériences d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène conduites en chambre de simulation par Odum et al. (1996). Les carrés représentent les données expérimentales et la ligne le résultat d'optimisation du modèle à deux produits.

### 1.2.2. Les modèles « *Volatility Basis Set* » (VBS)

#### ■ L'approche VBS

L'approche « *Volatility Basis Set* » ou VBS est introduite par Donahue et al. en 2006. Les auteurs proposent de représenter les espèces organiques selon une distribution en classes ou « *bins* » de volatilité. La volatilité de ces classes est fixée. Elle est généralement déterminée à 298 K et varie avec la température selon l'équation de Clausius-Clapeyron (E 2.4). La volatilité des espèces est souvent exprimée en termes de concentration de saturation  $C_i^*$ . Cette concentration de saturation est définie comme la concentration massique à laquelle l'espèce  $i$  se retrouve équitablement partagée entre la phase gazeuse et la phase condensée :

$$C_i^* = \frac{1}{K_{om,i}} \quad (E\ 3.3)$$

La relation liant  $P_i^{sat}$  à  $C_i^*$  est donc :

$$C_i^* = \frac{\gamma_i \bar{M}_w}{R T} \times P_i^{sat} \quad (E\ 3.4)$$

Sous des conditions environnementales moyennes ( $\bar{M}_w \approx 250\text{ g mol}^{-1}$  et  $250 < T < 300\text{ K}$ ) et considérant la phase condensées comme idéale,  $C_i^* (\mu\text{g m}^{-3}) \approx P_i^{sat} (\text{atm}) \times 10^{10}$ .

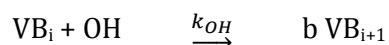
L'approche VBS a, en premier lieu, été appliquée aux émissions de composés de faible volatilité pour rendre compte de leur caractère semi-volatil à l'émission (Grieshop et al., 2009; Robinson et al., 2007; Shrivastava et al., 2008). La Figure 3.4 schématise la distribution en classes de volatilité et le partage gaz/particule de chaque classe des composés organiques de faible volatilité à l'émission. Robinson et al. (2007) ont par exemple proposé une distribution en volatilité pour les émissions de composés organique de faible volatilité pour le trafic routier. Cette distribution comporte 9 classes de volatilité se partageant entre la phase gazeuse et la phase condensée.

Par la suite, l'approche VBS été appliquée à la formation de SOA au cours de l'oxydation d'un précurseur volatil (Hodzic et al., 2010, 2016; Tsimpidi et al., 2010). La Figure 3.4 schématise la formation d'espèces de faible volatilité au cours de l'oxydation d'un précurseur, ainsi que leur partage gaz/particule. Tsimpidi et al. (2010) considèrent par exemple que l'oxydation d'un précurseur de SOA conduit à la formation de 4 classes  $VB_i$  de volatilité décroissante avec l'augmentation de  $i$  selon :

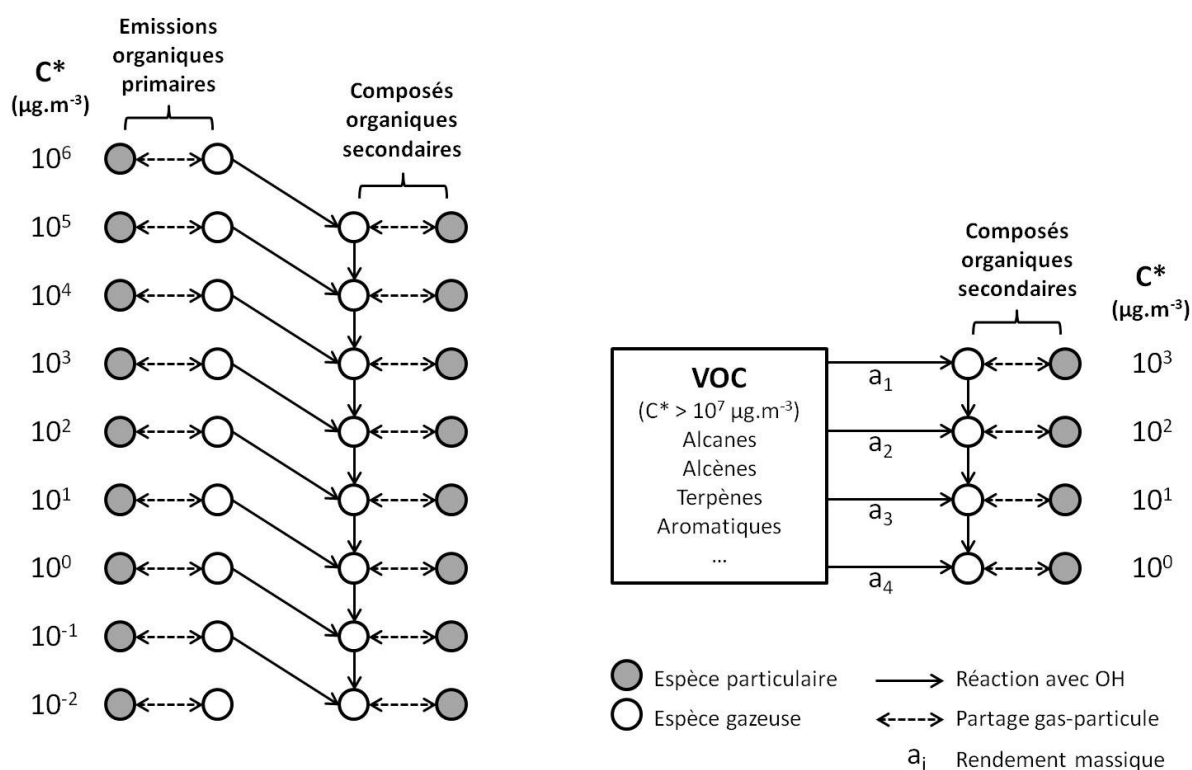


où les  $a_i$  sont des rendements massiques à estimer. Le partage de chaque  $VB_i$  entre la phase gazeuse et particulaire est généralement calculé par la méthode de Pankow (1994). Hodzic et al. (2016) augmentent le nombre de classes à 6 afin d'obtenir une meilleure sensibilité et représentativité des effets de la température et de la concentration en aérosol organique sur le partage des composés organiques.

Cette approche VBS a été étendue pour prendre en compte le vieillissement des classes de volatilité par fonctionnalisation via l'oxydation par OH en phase gazeuse. L'oxydation de chaque  $VB_i$  mène à la formation d'espèces  $VB_{i+1}$  de plus faible volatilité :



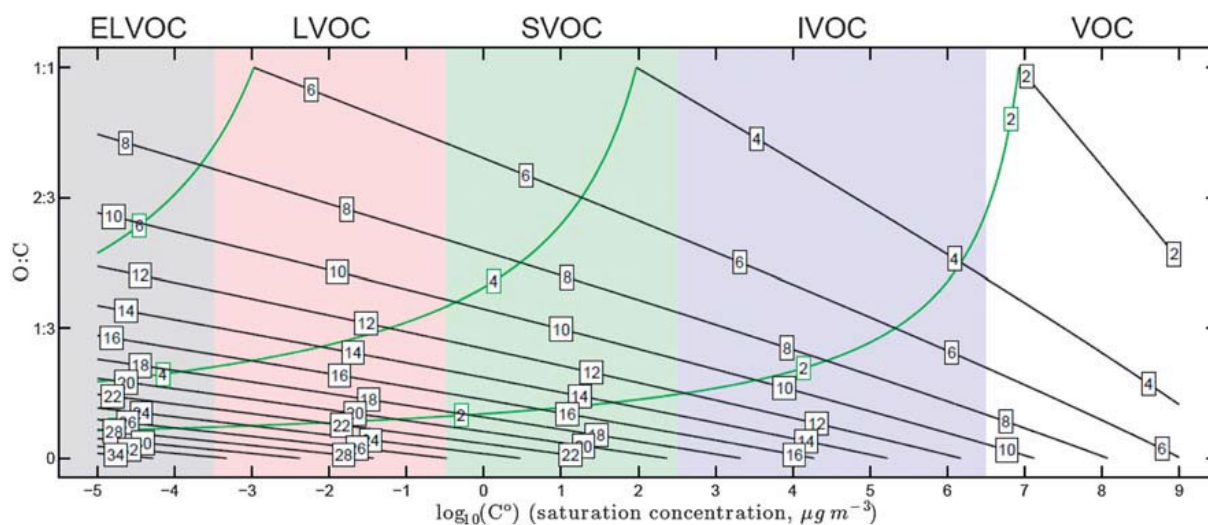
où  $k_{OH}$  est la constante cinétique d'oxydation de la classe de volatilité  $VB_i$  par OH et b le rendement massique pour la classe de volatilité  $VB_{i+1}$ .  $k_{OH}$  et b sont des paramètres à estimer. La Figure 3.4 schématise le vieillissement par oxydation en phase gazeuse des composés organiques de faible volatilité à l'émission et des espèces de faible volatilité formées au cours de l'oxydation d'un précurseur. Généralement, les constantes cinétiques de vieillissement  $k_{OH}$  sont fixées à des valeurs identiques pour toutes les classes. La valeur de  $k_{OH}$  la plus fréquemment utilisée dans la littérature est  $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Hodzic et al., 2016; Robinson et al., 2007; Shrivastava et al., 2008; Tsimpidi et al., 2010). Cette valeur permet une meilleure reproduction des mesures par l'approche VBS (Shrivastava et al., 2008). Plus récemment, Cholakian et al. (2017) ont ajouté des réactions de fragmentations à la VBS. Cette fragmentation permet notamment une meilleure reproduction des concentrations de SOA sur le domaine du bassin ouest de la Méditerranée. La paramétrisation VBS a été implémentée dans la plupart des CTM (CHIMERE, CAMX, CMAQ...) et un grand nombre d'études de modélisation des SOA a été conduit avec cette approche (Barsanti et al., 2013; Hodzic et al., 2010, 2016; Shrivastava et al., 2011; Zhang et al., 2013).



**Figure 3.4 – Représentation du vieillissement photochimique et de la formation de SOA associé à l'approche VBS. Le schéma de gauche représente la distribution des émissions de composés organiques semi-volatils primaires, leur évolution en composés secondaires moins volatils et le vieillissement de cette fraction secondaire vers de plus faibles volatilités. Le schéma de droite représente l'évolution des composés organiques volatils en composés semi-volatils secondaires et leur vieillissement en composés secondaires moins volatils. (adapté de Shrivastava et al., 2008 et Tsimpidi et al., 2010)**

### ■ L'approche VBS-2D

La VBS-2D rajoute une deuxième dimension à la VBS pour renseigner le niveau d'oxydation des classes de volatilité (Donahue et al., 2011, 2012; Murphy et al., 2011). Le niveau d'oxydation de l'OA est disponible avec les mesures d'AMS. Avec la VBS-2D, les résultats simulés peuvent ainsi être évalués sur la base des mesures massiques de l'OA, mais aussi sur son niveau d'oxydation. Le niveau d'oxydation des molécules est calculé via le rapport O:C ou le degré d'oxydation moyen  $\overline{OS}_C$ . La Figure 3.5 présente la distribution des espèces dans l'espace « volatilité – niveau d'oxydation » de la VBS-2D.



**Figure 3.5 – Distribution des composés organiques dans l'espace 2D-VBS en fonction de leur nombre d'oxygènes et de carbones. Les chiffres indiquent le nombre d'atomes de carbones (encadré noir) ou d'oxygènes (encadré vert) dans une molécule. Les lignes relient les composés ayant le même nombre de carbones (ligne noire) et d'oxygènes (ligne verte) pour aider à la lecture (d'après Pandis et al., 2013).**

La VBS-2D prend en compte la probabilité de fonctionnalisation ou de fragmentation lors de la réaction d'un composé organique gazeux avec le radical OH. Donahue et al. (2013) proposent une expression empirique pour estimer les constantes cinétique  $k_{OH}$  des espèces de la VBS-2D. Cette expression a été développée pour représenter (i) l'augmentation de  $k_{OH}$  avec l'augmentation du nombre de carbones, (ii) l'augmentation de  $k_{OH}$  avec l'ajout de groupes fonctionnels oxygénés pour des molécules peu oxygénées, et (iii) la diminution du  $k_{OH}$  pour les molécules hautement oxygénées et moins réactives en raison d'un faible nombre d'atomes H qui peuvent être arrachés. Cette expression empirique dépend du nombre d'atomes de carbone  $n_C$  et d'oxygène  $n_O$ , et du rapport O:C des espèces de la VBS-2D :

$$k_{OH} = 1,2 \times 10^{-12} [n_C + 9n_O - 10(O : C)^2] \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{E 3.5})$$

La fonctionnalisation est représentée par des probabilités de baisse de volatilité d'un ou de plusieurs ordres de grandeur de  $C^*$  et d'ajout d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène. Toutes ces probabilités sont des paramètres à optimiser. Cette optimisation est effectuée sur la base de résultats en chambre de simulation (évolution des masse d'OA et du rapport O:C). La fragmentation, favorisée pour les espèces très oxydées, dépend dans la VBS-2D du rapport O:C de la molécule (Jimenez et al., 2009) selon :

$$f = (O : C)^{\nu} \quad (E 3.6)$$

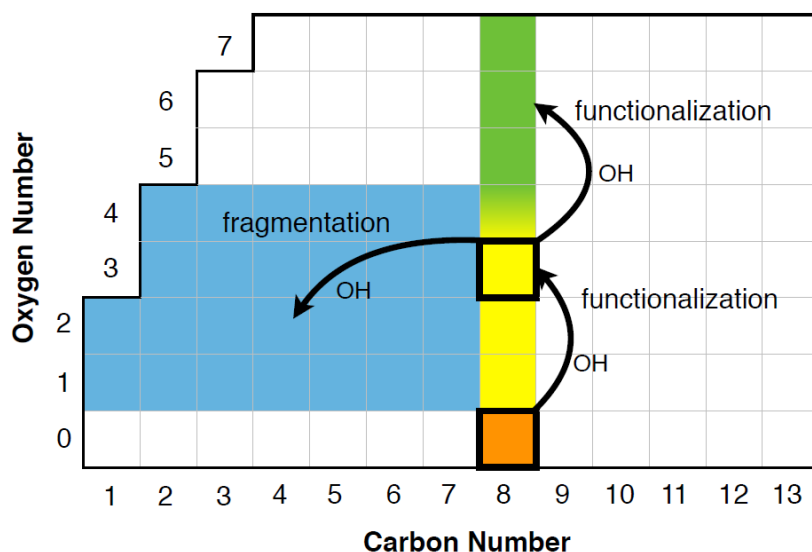
où  $\nu$  est un paramètre à optimiser. La VBS-2D a été implémentée dans le CTM CMAQ pour simuler la formation des SOA en Chine (Zhao et al., 2016a). Elle demande toutefois trop de ressources calculatoires pour être utilisée dans la plupart des CTM (e.g. Ciarelli, 2016).

### 1.2.3. Le *Statistical Oxidation Model* (SOM)

Le *Statistical Oxidation Model* (SOM, Cappa et al., 2013; Cappa and Wilson, 2012) décrit la formation de SOA et l'évolution des composés organiques dans l'espace « nombre d'atomes de carbone ( $N_C$ ) – nombre d'atomes d'oxygène ( $N_O$ ) » (Figure 3.6). Chaque couple  $N_C$ - $N_O$ , est une « espèce SOM », L'oxydation gazeuse des espèces par OH par fonctionnalisation et fragmentation est considérée.

Les propriétés de chaque espèce ( $P^{sat}$ ,  $k_{OH...}$ ), dépendent de  $N_C$  et  $N_O$ . L'évolution dans la grille  $N_C$ - $N_O$  et la variation de volatilité des espèces formées par les réactions d'oxydation dépendent de trois paramètres :

- $P_{func}$  : le vecteur des quatre probabilités d'ajout de 1, 2, 3 ou 4 atomes d'oxygène lors d'une réaction.  $P_{func}$  est identique pour toutes les espèces gazeuses et la somme des quatre probabilités est égale à 1.
- $P_{frag}$  : la probabilité qu'une réaction donnée conduise à la fragmentation en deux molécules plus petites. Cette probabilité dépend du nombre d'oxygènes  $N_O$  présents dans la molécule et d'un facteur  $f_{frag}$  ajustable.
- $\Delta LVP$  : la diminution de volatilité associée à l'ajout d'un atome d'oxygène.



**Figure 3.6 – Illustration de l'espace dans lequel évoluent les espèces dans le modèle SOM (Jathar et al., 2015).**

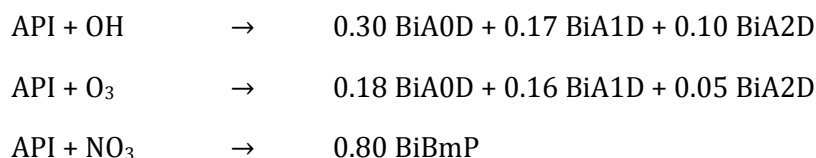
En plus de l'oxydation gazeuse, le SOM prend aussi en compte les réactions des espèces organiques avec les radicaux OH en phase condensée. Chaque réaction en phase condensée avec OH entraîne l'ajout d'un seul atome d'oxygène et la probabilité de fragmentation est équivalente à celle en phase gazeuse.  $P_{\text{func}}$ ,  $\Delta\text{LVP}$ , et  $f_{\text{frag}}$  sont optimisés sur des données d'expériences en chambre de simulation de façon à reproduire l'évolution temporelle de la masse de SOA et du rapport O:C. Le modèle SOM a été implémenté dans le CTM américain UCD/CIT pour modéliser la formation des SOA aux Etats-Unis (Cappa et al., 2016; Jathar et al., 2016).

#### 1.2.4. Les modèles « moléculaires »

Le principe de l'approche « moléculaire » développée par Pun et al. (2002, 2006, 2007) est de représenter les précurseurs émis de SOA, la formation de composés organiques de faible volatilité et leur partage gaz/particule en utilisant des espèces suppléantes et/ou modèles. Les espèces sont assimilées et/ou regroupées au sein d'un nombre limité d'espèces. Ce regroupement est effectué en fonction de la structure ou des propriétés physico-chimiques des composés (masse molaire, pression de vapeur saturante, solubilité...).

Pun et al. (2006) ont par exemple identifié les espèces secondaires contribuant majoritairement aux SOA lors d'expériences d'oxydation de 8 terpènes et sesquiterpènes en CSA. La Figure 3.7 montre la distribution de ces espèces secondaires en fonction de leur volatilité et de leur coefficient de partage octanol/eau. Ce dernier est un indicateur du caractère hydrophile ou hydrophobe des molécules. Sur la base de cette distribution, les auteurs ont rassemblé les

espèces primaires en 6 espèces modèles (API, BPI, LIM, TPO, TPE et HUM) et ont sélectionné 6 espèces modèles pour représenter l'ensemble des espèces de faible volatilité formées au cours de leur oxydation (BiA0D, BiA1D, BiA2D, BiBhP, BiBmP et BiBlP). A titre d'exemple voici les trois réactions d'oxydation avec OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub> de l'espèce modèle API, regroupant α-pinène et sabinène (Pun et al., 2006):



Les espèces formées BiA0D, BiA0D, BiA0D et BiBmP sont des espèces modèles assimilées à des espèces secondaires observées en CSA: l'oxodécane, l'acide pinonique, l'acide pinique et l'oxopentadécadiène (C<sub>15</sub> avec 2 doubles liaisons, une fonction cétone et une fonction aldéhyde) respectivement. Ces composés secondaires peuvent se partager entre la phase gazeuse et les phases condensées pour former les SOA. Les propriétés, et les cinétiques de réactions observées pour les espèces réelles durant les expériences en CSA sont appliquées aux espèces modèles. Les rendements ont été ajustés afin de reproduire la masse de SOA observée en CSA.

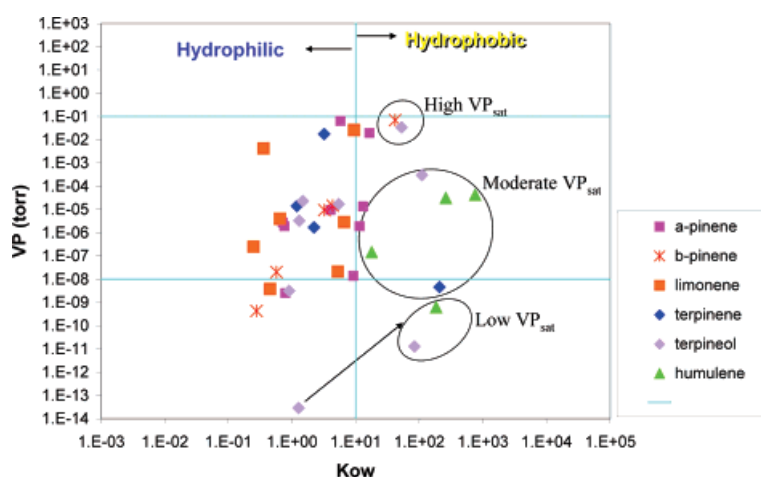


Figure 3.7 - Distribution des principaux composés organiques secondaires biogéniques condensables en fonction de leur coefficient octanol / eau (K<sub>ow</sub>) et de la pression de vapeur de saturation (ici VP) (d'après Pun et al., 2006).

L'approche moléculaire a été également utilisée pour reproduire la formation de SOA par l'oxydation de l'isoprène et des composés aromatiques (Couvidat et al., 2012; Pun and Seigneur, 2007). Cette approche a été utilisée dans plusieurs CTM (CMAQ, Polyphemus, CHIMERE) (Pun et al., 2003 ; Bessagnet et al., 2009 ; Couvidat et al., 2013).



### **1.2.5. Limitations**

Ces différentes paramétrisations permettent de représenter la formation des SOA dans les CTM. Elles comportent toutefois quelques limitations. Ces paramétrisations possèdent plusieurs paramètres ajustables. Ces paramètres sont déterminés pour que la paramétrisation capture correctement les évolutions des masses et/ou des propriétés des SOA observées lors d'expériences en chambre de simulation atmosphérique. Or, comme présenté dans le chapitre 1 section 4, l'extrapolation des résultats obtenus en CSA à l'atmosphère est délicate (concentrations initiales supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles de l'atmosphère, temps d'oxydation courts, irradiation lumineuse différente du spectre solaire, artefacts des effets de paroi...).

La quantité de SOA formée à partir d'un précurseur gazeux dépend principalement de sa structure (longueur de la chaîne carbonée, degré d'insaturation, nombre et type de groupes fonctionnels ...) et des conditions environnementales. Les conditions environnementales influencent principalement (i) la concentration et la structure des composés produits lors de l'oxydation en phase gazeuse (concentrations d'oxydants et de NO<sub>x</sub>, température, photolyse, humidité ...) et (ii) leur partage entre les phases gazeuse et condensées (masse d'aérosol organique préexistante, température...) (e.g. Kroll et Seinfeld, 2008). Les expériences sont limitées en nombre. La variabilité des conditions atmosphériques, et donc leurs impacts sur la formation de SOA, ne peut ainsi pas être représentée.

Un grand nombre de composés organiques, différents en structure et présents en faibles concentrations, sont formés au cours de l'oxydation gazeuse de la matière organique (e.g. Aumont et al., 2005 ; Goldstein and Galbally, 2007). Toutes ces espèces ne sont pas identifiées lors des expériences en CSA. La distribution des propriétés clés dans la formation des SOA, telles que la réactivité, la masse molaire ou encore la  $P^{\text{sat}}$ , ne peuvent pas être renseignées.

## **1.3. Modélisation des SOA avec le CTM CHIMERE**

Le CTM CHIMERE a été utilisé dans le cadre de ce travail de thèse. Cette section présente l'historique du développement du modèle et les différentes configurations disponibles dans le CTM. Le modèle CHIMERE est décrit en détail par Bessagnet et al. (2009) et Menut et al. (2013).

### ■ **Historique du développement de CHIMERE**

CHIMERE est un modèle eulérien de chimie-transport développé depuis 20 ans l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL) et à l'Institut National de l'Environnement Industriel et des risques (INERIS). La première version de CHIMERE a été publiée en 1997. CHIMERE est alors un modèle de boîte (une seule maille est considérée) représentant la chimie en phase gazeuse sur la région Parisienne (Honoré et al., 2000; Vautard et al., 2001). En 2001, le domaine géographique a été étendu à l'Europe avec un maillage cartésien prenant en compte le transport (Schmidt et al., 2001). A partir de 2003, CHIMERE est utilisé pour la prévision et l'analyse de la qualité de l'air au niveau national via la plate-forme PREV'AIR (système français de prévision et de cartographie de la qualité de l'air) gérée par l'INERIS (Honoré et al., 2008; Rouil et al., 2009). En 2004, un module d'aérosol est développé et intégré au modèle (Bessagnet et al., 2004). Les émissions naturelles de poussières et leur re-suspension en Europe sont alors rajoutées (Bessagnet et al., 2008; Hodzic et al., 2006; Vautard et al., 2005). En parallèle à la version « classique » de CHIMERE, une version « DUST » est développée en 2005 pour représenter la poussière minérale (Menut et al., 2005). Dans cette version, un nouveau domaine horizontal est conçu pour couvrir l'ensemble de l'Atlantique Nord, de l'Europe et de l'Afrique du Nord (zone saharienne). En 2006, le code de CHIMERE est parallélisé et le CTM est alors utilisé sur un supercalculateur. Enfin, à partir de 2010, les versions « classique » et « DUST » fusionnent. CHIMERE est généralement utilisé sur des domaines locaux à continentaux (du kilomètre à la centaine de kilomètres de résolution). Depuis 2016, CHIMERE est utilisable sur une échelle hémisphérique (Mailler et al., 2017).

### **1.3.1. Les données d'entrée de CHIMERE**

#### ■ **Données météorologiques**

La météorologie est un paramètre clé des CTM qui influence à la fois la chimie (via notamment la température ou la pression), le transport (via la direction et la force des vents), le dépôt (via les précipitations) et les émissions des composés (notamment des poussières désertiques ou des aérosols marins dont l'émission dépend de la force des vents de surface). Dans CHIMERE, la météorologie est pré-calculée. Les modèles météorologiques disponibles sont ECMWF-IFS (<https://www.ecmwf.int>), WRF (<http://www.wrf-model.org>, Skamarock and Klemp, 2008), ou encore MM5 (<http://www.mmm.ucar.edu/mm5>, Dudhia, 1993).

■ **Données d'émissions**

Le modèle CHIMERE considère les émissions anthropiques, biogéniques, de sel de mer, de poussières minérales et de feux de végétation. Dans le cadre de ma thèse, je me suis intéressé aux émissions anthropiques et biogéniques. Seules ces deux catégories sont présentées ici. Les émissions anthropiques dans chaque maille de surface sont généralement issues d'inventaires d'émissions. Ces inventaires renseignent les émissions des principaux composés gazeux (monoxyde de carbone (CO), ammoniac (NH<sub>3</sub>), composés organiques volatils non méthaniques (NMVOC), oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>)), des particules fines et des particules grossières. Toutes ces émissions anthropiques sont recensées par zone géographique avec une distribution spatiale et temporelle. Elles sont également réparties par secteur d'activité selon des nomenclatures telles que, par exemple, la nomenclature SNAP (*Selected Nomenclature for Air Pollution*). Les dix secteurs d'activité SNAP sont présentés dans le Tableau 3.1. Les émissions totales de NMVOC sont ensuite redistribuées en 221 espèces réelles (Passant, 2002) selon un profil qui dépend du secteur d'activité. Ces 221 espèces sont ensuite ré-agrégées en une douzaine d'espèces primaires modèles en fonction des schémas chimiques utilisés. Les inventaires d'émissions anthropiques disponibles dans le modèle CHIMERE sont ceux du réseau EMEP (*European Monitoring and Evaluation Program*, <http://www.emep.int>, Vestreng, 2003) et de HTAP ([http://edgar.jrc.ec.europa.eu/national\\_reported\\_data/htap.php](http://edgar.jrc.ec.europa.eu/national_reported_data/htap.php)) pour l'ensemble de l'Europe et pour le reste du monde respectivement.

**Tableau 3.1 – Nomenclature des activités anthropiques émettrices (source CITEPA).**

Secteur SNAP	Activité émettrice
1	Combustion dans les industries de l'énergie et de la transformation de l'énergie
2	Combustion hors industrie
3	Combustion dans l'industrie manufacturière
4	Procédés de production
5	Extraction et distribution de combustibles fossiles / énergie géothermique
6	Utilisation de solvants et autres produits
7	Transport routier
8	Autres sources mobiles et machines
9	Traitement et élimination des déchets
10	Agriculture et sylviculture

Les émissions biogéniques sont calculées avec le modèle MEGAN (*Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*, Guenther et al., 2006). Ce modèle détermine les émissions en fonction

du rayonnement solaire, de la température, du type de végétation et de l'indice de surface foliaire (ratio de la surface totale supérieure des feuilles sur la surface du sol au-dessus de laquelle la végétation se développe).

### ■ Données de couvert des sols

La nature et l'usage des sols ont un impact sur les émissions (notamment celles de poussière désertique ou encore celles biogéniques) ainsi que sur les vitesses de dépôt. Les données de couvert des sols ou LUC (*land use cover*) dans chaque maille en différenciant 9 types de surfaces (agricoles, urbaines, océaniques, de prairies, de sols nu, d'arbustes, de forêts de feuillus ou de conifères et d'étendues d'eau intérieures). Dans CHIMERE, ces données peuvent provenir des bases de données USGS (*United States Geological Survey*, Loveland et al., 2000), GLCF (*Global Land Cover Facility*, Hansen and Reed, 2000) ou bien GlobCover Land Cover (Bicheron et al., 2011).

### ■ Conditions aux limites

Lorsque le domaine d'étude ne couvre pas l'ensemble du globe, il est nécessaire de renseigner les conditions aux limites du domaine pour forcer la composition chimique de l'air entrant dans le domaine. Cette étape est particulièrement importante dans le cas d'espèces à temps de vie long pouvant être transportées à de grandes échelles, comme les aérosols. Dans CHIMERE, ces données sont obtenues grâce aux résultats de simulations des modèles globaux MOZART (*Model for OZone And Related chemical Tracers*, Emmons et al, 2010) ou LMDZ-INCA (Hauglustaine et al., 2004).

### ■ Conditions initiales

Les concentrations doivent être initialisées pour chaque simulation. Ces conditions initiales sont généralement obtenues à partir de sorties de modèles globaux ou en prenant des valeurs typiques atmosphériques. Afin d'estomper les effets de cette initialisation, le modèle simule plusieurs jours avant la période d'intérêt. Cette étape préliminaire est appelée « *spin-up* ». Les modèles globaux utilisables dans CHIMERE pour contraindre les conditions initiales sont aussi MOZART ou LMDZ-INCA. Il est également possible d'initialiser la simulation avec une simulation CHIMERE effectuée au préalable avec une résolution spatiale plus faible et sur un plus grand domaine.

### 1.3.2. Les processus chimiques dans CHIMERE

#### ■ Chimie gazeuse pour la formation de l’ozone

Dans CHIMERE, trois schémas chimiques sont proposés pour représenter la chimie gazeuse : MELCHIOR1 (Lattuati, 1997), MELCHIOR2 (Derognat et al., 2003) et SAPRC-07 (Carter, 2010). MELCHIOR1 regroupe environ 300 réactions et 80 espèces. Son objectif principal est de représenter les concentrations d’ozone et de ses précurseurs dans la troposphère continentale. MELCHIOR2 est une version réduite du schéma chimique précédent, permettant de réduire significativement les temps de calcul. MELCHIOR2 comporte une quarantaine d’espèces et une centaine de réactions. Cette version est notamment utilisée dans le cadre des prévisions PREV’AIR. Enfin, SAPRC-07 est le schéma chimique le plus récent proposé dans CHIMERE. Il comporte plus de 275 réactions et 85 espèces.

#### ■ Chimie gazeuse pour la formation des SOA

Dans CHIMERE, le schéma chimique utilisé pour représenter l’oxydation gazeuse des composés organiques menant à la formation des SOA suit une approche moléculaire (voir section 1.2.4 du même chapitre). Le schéma chimique, décrit par Bessagnet et al. (2009), est basé sur le travail de Pun et al. (2006). Il prend en compte la formation des composés organiques semi-volatils à partir de précurseurs biogéniques (isoprène, monoterpènes) et de précurseurs anthropiques aromatiques et aliphatiques dans des conditions « fort NO<sub>x</sub> » et « bas NO<sub>x</sub> ». Le schéma chimique distingue également deux types d’espèces secondaires: les espèces hydrophiles, condensant principalement sur une phase aqueuse, et les espèces hydrophobes, ne condensant que sur une phase organique. Ce schéma a été récemment mis à jour par Couvidat et al. (2017) avec l’implémentation du schéma chimique H<sub>2</sub>O dans une version de développement β du CTM (Couvidat et al., 2012, 2017). Les modifications apportées concernent principalement (i) la chimie de l’isoprène et des composés aromatiques, (ii) la mise à jour des réactions d’oxydation du limonène, (iii) la mise à jour des réactions des terpènes avec NO<sub>3</sub> (iv) l’intégration de l’oxydation de l’humulène comme voie de formation de SOA et (v) la considération de la semi-volatilité et de la réactivité gazeuse des émissions de composés organiques lourds (assimilés à des POA dans les inventaires). Ces dernières sont divisées en trois composés : POAIP, POAmP et POAhP ayant respectivement une volatilité faible ( $P^{\text{sat}} \approx 10^{-10}$  atm), moyenne ( $\approx 10^{-8}$  atm) et élevée ( $\approx 3 \times 10^{-7}$  atm). L’oxydation de ces composés par OH conduit à la formation de composés moins volatils : SOAIP, SOAmP et SOAhP, respectivement associés aux espèces POAIP, POAmP et POAhP. Le schéma chimique de H<sub>2</sub>O est présenté dans le tableau 5.S1.

### 1.3.2. Les processus physiques dans CHIMERE

#### ■ Evolution des aérosols

Dans CHIMERE, la distribution en taille des aérosols est représentée par une approche sectionnelle, considérant jusqu'à un maximum de 16 classes, couvrant une gamme pouvant aller de 40 nm à 40 $\mu$ m de diamètre. Pour représenter l'évolution des aérosols, plusieurs processus sont considérés : la coagulation (e.g. Debry et al., 2007; Jacobson et al., 1994), la condensation/évaporation (e.g. Pandis et al, 1993) et la nucléation pour l'acide sulfurique (Kulmala et al., 1998). Pour les processus de condensation/évaporation, la phase gazeuse est considérée à l'équilibre avec une phase condensée homogène. Les concentrations d'équilibre sont calculées à l'aide du module ISORROPIA (Nenes et al., 1998) pour les espèces inorganiques et selon l'approche de Pankow (1994) pour les espèces organiques.

#### ■ Transport et dépôt

Dans CHIMERE, les paramétrisations de Van Leer (1979), Prather (1986) et Troen and Mahrt (1986) sont utilisées pour représenter respectivement le transport horizontal, le transport vertical et la diffusion verticale dans la couche limite. La diffusion horizontale n'est pas prise en compte.

Le dépôt sec des espèces gazeuses et particulaires est représenté selon la méthode de résistances décrite par Wesely (1989). La vitesse de dépôt dépend de trois résistances : la résistance au transfert vertical, la résistance aérodynamique et la résistance de surface pour les gaz ou la résistance de sédimentation pour les aérosols.

Le dépôt humide des espèces gazeuses au sein du modèle CHIMERE résulte de deux processus : la précipitation des composés gazeux dissous au sein de gouttelettes de nuages et le lessivage par entrainement des composés par les gouttelettes de pluies. Le dépôt humide des aérosols résulte trois processus : le lessivage, la précipitation après coagulation avec des gouttelettes d'eau existantes ou après activation de nouvelles gouttelettes (Guelle et al., 1998; Tsyro, 2002).

## 2. Modélisation explicite des SOA

### 2.1. La modélisation explicite : généralités

La modélisation explicite est généralement utilisée pour évaluer notre niveau de compréhension des processus ou encore en tant que référence pour le développement de schémas chimiques réduits et de paramétrisations pour les CTM. Une modélisation déterministe et explicite pour représenter les processus nécessite de décrire exhaustivement les réactions d'oxydation des composés en phases gazeuse et condensées ainsi que les transferts de masse entre les phases. Ce type de modélisation met en jeu plusieurs millions d'espèces et de réactions. Elle est difficilement utilisable dans des modèles 3D et est généralement implantée dans un modèle de boîte.

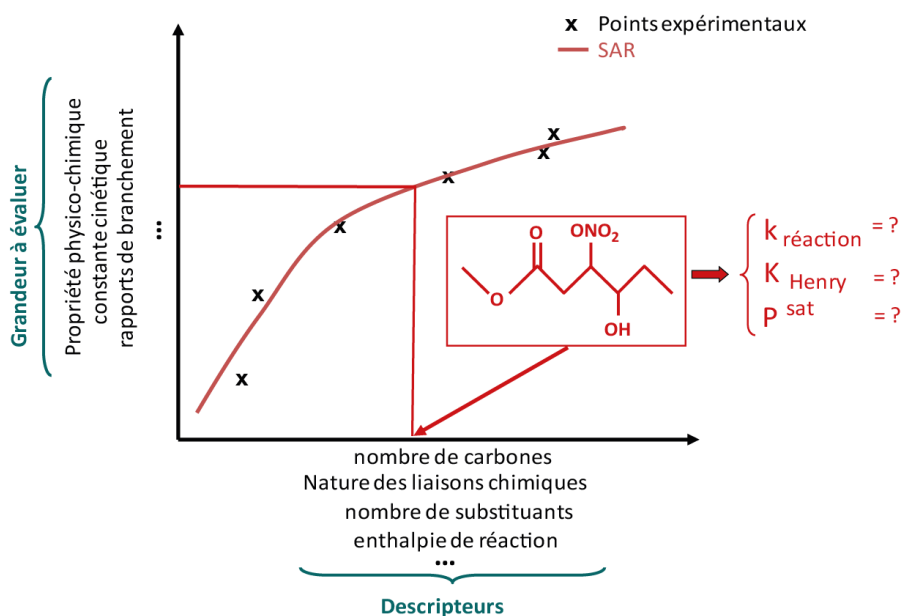
Comme pour la modélisation 3D, la modélisation 0D repose sur la résolution de l'équation de conservation de la masse pour tout composé  $i$  auquel s'appliquent des processus d'émission, de chimie, de diffusion, d'advection et de dépôt (voir E 3.1). Dans un modèle 0D, les concentrations sont homogènes dans la boîte. Cette boîte peut être utilisée (i) en modélisation Eulérienne pour représenter par exemple les enceintes de CSA ou encore une masse d'air homogène sur un domaine géographique fixé et (ii) en modélisation lagrangienne pour représenter l'évolution d'une parcelle d'air advectée dans l'atmosphère. L'équation de conservation de la masse est discrétisée temporellement et est résolue à chaque pas de temps à l'aide d'un solveur d'équations différentielles.

Dans ces équations différentielles, les termes de sources et puits sont écrits explicitement pour chaque composé. Pour décrire explicitement l'oxydation des composés organiques, il faut renseigner, pour chaque composé, la liste des réactions élémentaires, les constantes de vitesse et rapports de branchements associés. L'oxydation d'un composé organique peut être décrite sur la base d'étapes réactionnelles redondantes (voir Figure 2.5). Ces étapes redondantes servent de base à l'élaboration des protocoles d'oxydation en phase gazeuse pour l'écriture des schémas chimiques explicites. Pour décrire le partage entre la phase gazeuse et la phase particulaire des composés organiques formés, il faut écrire pour chaque espèce les équations du transfert de masse et les propriétés associées (pression de vapeur saturante, coefficients d'activité, constante de Henry...). Les grandeurs mesurées sont utilisées lorsqu'elles sont disponibles. Cependant, compte tenu du grand nombre de composés organiques produits au cours de l'oxydation

gazeuse atmosphérique, les données cinétiques et les propriétés physico-chimiques doivent être estimées pour la majorité des espèces.

Les données expérimentales disponibles ont été utilisées afin de développer des méthodes empiriques pour estimer ces données manquantes à partir de la structure des molécules. Ces méthodes d'estimation, habituellement dénommées SAR (*Structure Activity Relationship*), sont construites en identifiant une relation mathématique « simple » reliant les caractéristiques structurales des molécules (nombre de carbones, rapport O:C, nombre et types de groupes fonctionnels...) aux grandeurs cinétiques et thermodynamiques mesurées ( $P^{\text{sat}}$ ,  $H^{\text{eff}}$ ,  $k_{\text{OH}}$ ...). Cette relation est ensuite exploitée pour estimer les propriétés non déterminées expérimentalement. La Figure 3.8 schématise le fonctionnement d'une SAR.

Actuellement, deux modèles détaillés ou explicites pour représenter l'oxydation des composés organiques gazeux et la formation de SOA sont disponibles dans la communauté scientifique : le *Master Chemical Mechanism* (Jenkin et al., 1997, 2003, 2012, 2015 ; Saunders et al., 2003 ; Bloss et al., 2005) et le *Generator for Explicit Chemistry and Kinetic of Organics in the Atmosphere* (Aumont et al., 2005, 2012 ; Camredon et al., 2007 ; Valorso et al., 2011).



**Figure 3.8 - Illustration du fonctionnement d'une relation structure-activités (ou SAR). Les grandeurs mesurées et à extrapoler sont représentées en fonction de descripteurs chimiques ou physiques. Une courbe empirique est ajustée pour représenter la relation entre mesures et descripteurs : l'expression mathématique de cette courbe est utilisée pour l'estimation des valeurs indisponibles dans la littérature (d'après La, 2016)**



## 2.2. Modélisation des SOA avec le MCM

### ■ Description du MCM

Le *Master Chemical Mechanism* (MCM) est un mécanisme chimique qui décrit de façon détaillée l'oxydation gazeuse d'un ensemble de composés organiques émis en CO<sub>2</sub> (<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>). Le mécanisme chimique du MCM est écrit manuellement et a été mis à jour progressivement pour inclure les schémas d'oxydation de composés non-aromatiques (Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003), de composés aromatiques (Bloss et al., 2005; Jenkin et al., 2003), du  $\beta$ -caryophyllène (Jenkin et al., 2012) et de l'isoprène (Jenkin et al., 2015). Actuellement, le MCM dans sa version 3.3.1, décrit la dégradation gazeuse de 142 composés organiques non-méthaniques en CO<sub>2</sub>. Cette oxydation fait intervenir environ 6700 espèces chimiques intermédiaires évoluant selon 17000 réactions. Ayant été évalué et utilisé de nombreuses fois, le MCM est le schéma chimique gazeux de référence dans la communauté scientifique.

### ■ Les études de formation de SOA avec le MCM

L'utilisation du MCM pour l'étude des SOA a principalement concerné l'évaluation de notre compréhension de la formation de SOA, par comparaison des résultats simulés avec des expériences en CSA. Dans ces études, le MCM a été couplé à un module thermodynamique d'absorption en phase condensée construit sur la base de la loi de Raoult. Les composés organiques en phase gazeuse sont considérés à l'équilibre avec une phase condensée homogène, idéale et inerte. Les comparaisons modèle/mesures ont été effectuées pour la formation de SOA à partir de l'ozonolyse de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -pinène (Jenkin, 2004), lors de la photo-oxydation de composés aromatiques (Johnson et al., 2004, 2005) ou encore de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (Camredon et al., 2010; Denjean et al., 2015). A noter que le MCM a déjà été implémenté dans un CTM pour représenter la formation de SOA (Li et al., 2015). Ce type d'études n'est cependant pas envisageable de façon systématique compte tenu du temps de calcul et des ressources de stockage nécessaires.

### ■ Limitations du MCM pour l'étude de formation de SOA

Le MCM ne décrit cependant que l'oxydation de précurseurs ayant un nombre de carbones inférieur ou égal à 12, exception faite du  $\beta$ -caryophyllène. Les précurseurs organiques d'intérêt pour la formation des SOA sont potentiellement des composés à longue chaîne carbonée. Le MCM néglige de plus les voies réactionnelles minoritaires. Ces voies d'oxydation, bien qu'étant

individuellement négligeables, peuvent avoir un impact cumulé considérable sur la production des composés organiques peu volatils impliqués dans la formation des SOA.

## 2.3. Modélisation des SOA avec GECKO-A

L'outil GECKO-A a été utilisé dans le cadre de cette thèse. Cette section présente l'outil GECKO-A, la génération des schémas chimiques, le modèle de boîte et les utilisations de GECKO-A pour l'étude des SOA.

### 2.3.1. Description de GECKO-A

L'écriture de schémas totalement explicites exclut une démarche manuelle car trop coûteuse en temps de travail et surtout difficile à pérenniser. Le *Generator for Explicit Chemistry and Kinetic of Organics in the Atmosphere* (GECKO-A) est développé depuis le début des années 2000 au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, Créteil, France) en partenariat avec le National Center for Atmospheric Research (NCAR, Boulder, Colorado, USA) (Aumont et al., 2005).

Le générateur GECKO-A est un outil informatique permettant la génération automatique de mécanismes chimiques décrivant de manière explicite l'oxydation gazeuse d'un composé organique jusqu'à la formation finale de CO<sub>2</sub>. Le générateur assimile toute donnée venant des études de laboratoire (constantes cinétiques, rendements en produits de réaction...) et estime l'ensemble des données cinétiques et mécanistiques manquantes sur la base de relations de structure/propriétés. GECKO-A estime de plus les propriétés physico-chimiques nécessaires pour décrire les transferts de phase des composés organiques (pression de vapeur saturante, constante de Henry,...). Les voies réactionnelles et les SAR implantées dans le protocole de GECKO-A est régulièrement mis à jour (e.g. Aumont et al., 2012, 2013; La et al., 2016; Valorso et al., 2011).

Le partage gaz/particule des composés organiques est représenté avec GECKO-A selon un processus d'absorption en phase condensée construit sur la base de la loi de Raoult. La phase condensée est considérée homogène, idéale et inerte. Le partage des composés organiques en phase gazeuse et la phase condensée est soit représenté par un équilibre (e.g. Camredon et al., 2007; Valorso et al., 2011), soit dynamiquement (La et al., 2016; McVay et al., 2016). Actuellement trois SAR sont implémentées dans GECKO-A pour estimer la P<sup>sat</sup> des composés organiques (Camredon et al., 2007; Valorso et al., 2011) :

- une combinaison des méthodes Joback (Reid et al., 1986) et de Myrdal and Yalkowsky (1997) pour estimer respectivement la température d'ébullition et  $P^{sat}$ ,
- une combinaison de deux méthodes développées par Nannoolal et al. (2004, 2008) pour estimer la température d'ébullition et  $P^{sat}$ ,
- la méthode SIMPOL.1 développée par Pankow and Asher (2008) pour estimer  $P^{sat}$ .

La version actuellement disponible du GECKO-A permet l'écriture des schémas chimiques explicites gazeux pour tout précurseur à l'exception des composés aromatiques.

### 2.3.2. Génération des schémas chimiques

#### ■ Fonctionnement de GECKO-A

Une liste d'espèces précurseurs est fournie en entrée de GECKO-A. Le générateur analyse alors la structure moléculaire (squelette carboné et groupes fonctionnels) des espèces et représente ces structures à l'aide de deux matrices : (1) une matrice carrée de dimension  $n_c$  (nombre de carbones) pour caractériser les liaisons entre les groupes de la molécule et (2) un vecteur de dimension  $n_c$  pour recenser les groupes de la molécule. La Figure 3.9 présente l'exemple de la matrice de liaisons et de groupes pour la méthacroléine.

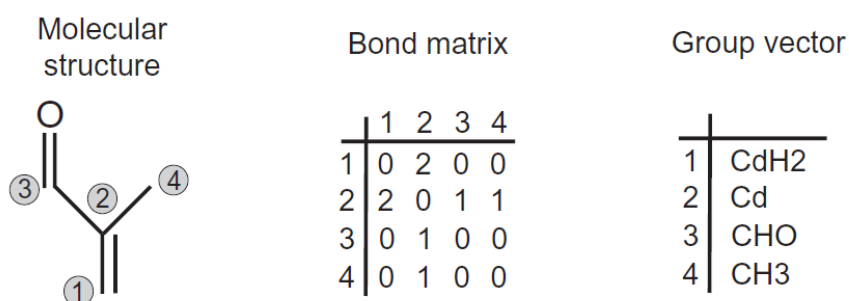


Figure 3.9 - Illustration du codage d'une molécule dans GECKO-A : exemple de la méthacroléine (d'après Aumont et al., 2005).

Une fois la structure du précurseur codée, GECKO-A applique à la molécule un protocole destiné à identifier les sites réactionnels (Figure 3.10). Le générateur commence par déterminer la nature radicalaire ou non de la molécule. Si la molécule est radicalaire, le protocole de GECKO-A affecte au radical la chimie d'un radical alkoxyde, peroxy-alkyle ou peroxy-acyl. Si l'espèce traitée n'est pas radicalaire, le protocole de GECKO-A distingue : (i) les liaisons C-H pour addition ou arrachement via les réactions avec OH, (ii) les doubles liaisons C=C pour l'addition de OH, NO<sub>3</sub> ou pour les réactions d'ozonolyse, (iii) les groupements aldéhydes pour la réaction avec NO<sub>3</sub>, (iv) les groupements chromophores pouvant se photolyser ou encore (v) les groupements PAN,

sensibles à une décomposition thermique. Toutes les réactions possibles sont écrites dans un fichier (réactifs, produits, coefficients stœchiométriques et constantes cinétiques). Les espèces nouvellement formées sont ajoutées à une pile d'espèces pour lesquelles la chimie doit être traitée. Ce processus est répété pour chaque espèce de la pile. La génération des schémas chimiques s'arrête lorsque cette pile est vide. Le schéma chimique explicite d'oxydation du précurseur en CO<sub>2</sub> a alors été généré.

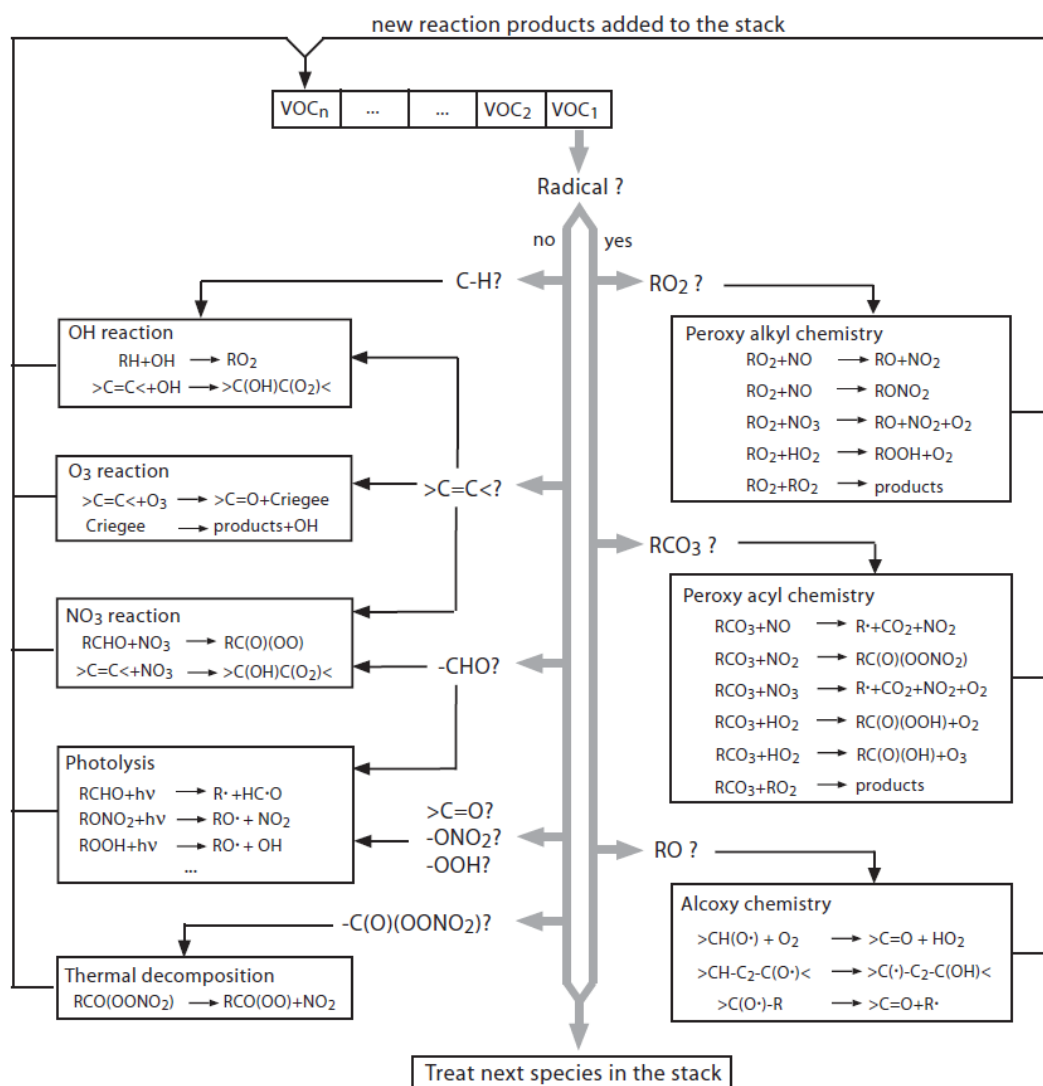


Figure 3.10 – Protocole opératoire de GECKO-A (d'après Aumont et al., 2005).

### ■ Réductions lors de la génération

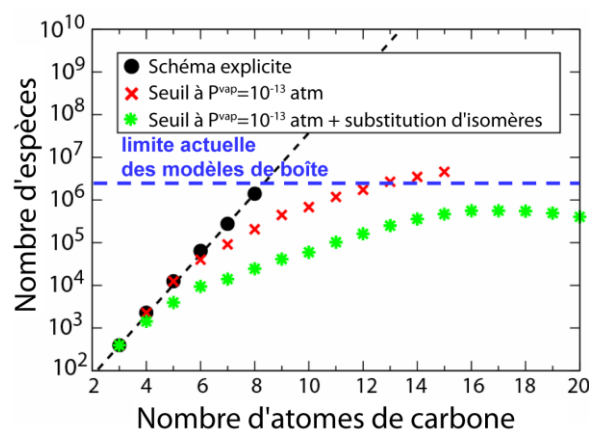
La Figure 3.11 montre l'évolution du nombre d'espèces impliquées dans l'oxydation d'un précurseur en fonction de son nombre de carbones. Le nombre d'espèces augmente exponentiellement avec le nombre d'atomes de carbone du précurseur. Par exemple, l'oxydation

d'un composé à 8 carbones comme l'octane en  $\text{CO}_2$  passe par la formation de  $10^6$  espèces secondaires. Compte tenu des capacités actuelles des calculateurs, une description explicite ne peut être résolue pour des composés à plus de 8 carbones, même pour des simulations effectuées dans un modèle de boîte.

Le protocole de génération de schémas chimiques de GECKO-A permet d'appliquer des réductions systématiques pour limiter le nombre d'espèces et/ou de réactions. Ces réductions sont sélectionnées en fonction des objectifs de l'étude :

- l'influence du nombre de générations d'oxydation du précurseur sur la formation de SOA dépend du précurseur et des conditions environnementales. Les contributions des espèces de  $n^{\text{ième}}$  génération peuvent dans certains cas être ignorées. Un nombre maximal de générations d'oxydation à considérer peut être fixé dans le protocole de GECKO-A (e.g. Aumont et al., 2012). Lorsque ce nombre est atteint, le puits chimique de l'espèce organique est écrit mais pas les produits de réaction ;
- les espèces de très faible volatilité sont majoritairement en phase condensée. Elles ne sont donc plus consommées par la chimie gazeuse. Un seuil en  $P^{\text{sat}}$  peut être fixé dans le protocole de GECKO-A (Valorso et al., 2011). La chimie gazeuse des espèces ayant une volatilité en dessous de ce seuil n'est plus traitée ;
- les espèces organiques aux propriétés similaires peuvent être regroupées. Dans le protocole de GECKO-A, les isomères de position dont le rendement production est faible ( $< 5 \times 10^{-3}$ ) peuvent être regroupés si leur chimie est similaire (Valorso et al., 2011) ;
- des voies réactionnelles peuvent être négligeables dans certaines conditions atmosphériques. C'est par exemple le cas pour la chimie des  $\text{RO}_2$ . Le protocole permet par exemple de supprimer les réactions  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  pour des environnements « bas  $\text{NO}_x$  » ou les réactions  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  pour des environnements « fort  $\text{NO}_x$  » (e.g. La et al., 2016).

La Figure 3.11 montre par exemple le nombre d'espèces organiques du schéma chimique généré en ignorant la réactivité gazeuse des espèces ayant une  $P^{\text{sat}}$  inférieures à  $10^{13}$  atm et en utilisant le regroupement des isomères. Ces réductions permettent par exemple de diminuer le nombre d'espèces organiques de deux ordres de grandeur pour un précurseur à 8 atomes de carbone.



**Figure 3.11 – Nombre d'espèces impliquées dans les schémas d'oxydation explicites générés par l'outil GECKO-A en fonction du nombre d'atomes de carbones de l'hydrocarbure parent. Points noirs : schéma chimique totalement explicite ; points rouges : transformations chimiques des espèces de très faible volatilité ( $P^{\text{sat}} < 10^{-13}$  atm) ignorées en phase gazeuse ; points verts : regroupement en utilisant la méthode de regroupement par isomères (d'après Valorso, 2011).**

### 2.3.3. Le modèle de boîte

Les schémas chimiques générés par le générateur GECKO-A sont ensuite implémentés dans un modèle de boîte 0D. Ils sont traduits sous la forme d'équations différentielles par un programme interpréteur puis le système est résolu numériquement à l'aide du solveur « *two-step* » (Verwer et al., 1996; Verwer and Van Loon, 1994). Dans le modèle de boîte, les conditions de simulation sont précisées en entrée (durée, température, humidité relative, ensoleillement, concentrations initiales...) et définies en fonction des objectifs de l'étude.

### 2.3.4. Les études de formation de SOA avec GECKO-A

Les études de formation de SOA menées avec le générateur GECKO-A ont visé à : (1) explorer la sensibilité de la formation de SOA à la structure des précurseurs et aux conditions environnementales au cours de l'oxydation des alcanes et alcènes (Aumont et al., 2012, 2013 ; Camredon et al., 2007), (2) évaluer notre compréhension des processus de formation de les SOA par comparaison avec des expériences en chambre de simulation atmosphérique au cours de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (Denjean et al., 2015; McVay et al., 2016; Valorso et al., 2011) et des alcanes et alcènes (La et al., 2016) et (3) évaluer et explorer la formation de SOA observées dans des masses d'air, notamment au-dessus de la ville de Mexico dans le cadre de la campagne MILAGRO (Hodzic et al., 2013; Lee-Taylor et al., 2011, 2015).

Le chapitre 4 présente la sensibilité de la formation de SOA aux conditions environnementales et le développement de la paramétrisation VBS-GECKO. Le chapitre 5 présente la modélisation des

SOA sur l'Europe avec CHIMERE et l'évaluation de la VBS-GECKO. Les configurations des modèles GECKO-A et CHIMERE retenues pour ces travaux sont décrits dans les chapitres correspondants.

# Chapitre 4

## Étude de la formation des SOA sous conditions environnementales

–

### Développement de la paramétrisation VBS-GECKO

---

Ce chapitre est consacré à l'étude de la formation des SOA lors de l'oxydation des hydrocarbures sous des conditions représentatives de la troposphère. L'objectif est d'exploiter les mécanismes explicites issus de GECKO-A pour (i) examiner l'évolution des propriétés des espèces organiques caractérisant les phases gazeuse et condensée comme la volatilité, la solubilité dans l'eau ou la réactivité avec OH et (ii) ajuster (optimiser) les paramètres d'un mécanisme simplifié susceptible d'être intégré dans les modèles de chimie-transport. Cette étude a donné lieu à la rédaction d'un article publié en 2018 dans journal *Atmospheric Chemistry and Physics*. Cet article est joint ci-après, complété d'une section (7) apportant quelques précisions méthodologiques à propos de la réalisation de cette étude.



# Exploration of the influence of environmental conditions on secondary organic aerosol formation and organic species properties using explicit simulations: development of the VBS-GECKO parameterization

V. Lannuque<sup>1,2,3</sup>, M. Camredon<sup>1</sup>, F. Couvidat<sup>2</sup>, A. Hodzic<sup>4,5</sup>, R. Valorso<sup>1</sup>, S. Madronich<sup>4</sup>, B. Bessagnet<sup>2</sup>, and B. Aumont<sup>1</sup>

## Abstract

Atmospheric chambers have been widely used to study secondary organic aerosol (SOA) properties and formation from various precursors under different controlled environmental conditions and to develop parameterization to represent SOA formation in chemical-transport models (CTM). Chamber experiments are however limited in number, performed under conditions that differ from the atmosphere and can be subject to potential artifacts from chamber walls. Here the Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A) modelling tool has been used in a box model under various environmental conditions to (i) explore the sensitivity of SOA formation and properties to changes on physical and chemical conditions and (ii) to develop a Volatility Basis Set type parameterization. The set of parent hydrocarbons includes n-alkanes and 1-alkenes with 10, 14, 18, 22, and 26 carbon atoms,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene, benzene, toluene, o-xylene, m-

---

<sup>1</sup> LISA, UMR CNRS 7583, IPSL, Université Paris Est Créteil and Université Paris Diderot, 94010 Créteil Cedex, France.

<sup>2</sup> INERIS, National Institute for Industrial Environment and Risks, Parc Technologique ALATA, 60550 Verneuil-en-Halatte, France.

<sup>3</sup> Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie 20, avenue du Grésillé- BP 90406 49004 Angers Cedex 01 France.

<sup>4</sup> National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA.

<sup>5</sup> Laboratoire d'Aérodologie, Observatoire Midi-Pyrénées, Université Paul Sabatier, CNRS, Toulouse, France.

xylene and p-xylene. Simulated SOA yields and their dependences on the precursor structure, organic aerosol load, temperature and NO<sub>x</sub> levels are consistent with the literature. GECKO-A was used to explore the distribution of molar mass, vaporization enthalpy, OH reaction rate and Henry's law coefficient of the millions of secondary organic compounds formed during the oxidation of the different precursors and under various conditions. From these explicit simulations, a VBS-GECKO parameterization designed to be implemented in 3D air quality models has been tuned to represent SOA formation from the 18 precursors using GECKO-A as a reference. In evaluating the ability of VBS-GECKO to capture the temporal evolution of SOA mass, the mean relative error is less than 20% compared to GECKO-A. The optimization procedure has been automated to facilitate the update of the VBS-GECKO on the basis of the future GECKO-A versions, its extension to other precursors and/or its modification to carry additional information.

## 1. Introduction

Fine particulate matter impacts visibility (e.g. Han et al., 2012), human health (e.g. Lim et al., 2012; Malley et al., 2017) and climate (e.g. Boucher et al., 2013). A large fraction of fine particles is organic, representing between 20 and 90 % of the total mass (e.g. Jimenez et al., 2009). This organic fraction can be directly emitted into the atmosphere (primary organic aerosol, POA) or formed by gas/particle partitioning of low volatility species produced during the oxidation of gaseous organic compounds (secondary organic aerosol, SOA) (e.g. Mader et al., 1952; O'Brien et al., 1975; Grosjean, 1992). The secondary origin of organic aerosol (OA) dominates the primary fraction in most environments (e.g. Gelencsér et al., 2007). SOA are composed of a large number of compounds having various chemical structures and spanning therefore a wide range of physico-chemical properties (reactivity, volatility, molar mass, solubility, optical absorption). The amount of SOA formed from a gaseous precursor depends mainly on its structure (carbon chain length, degree of unsaturation, number and type of functional groups...), and on environmental conditions that influence (i) the concentration and the structure of organic compounds produced during gas phase oxidation (oxidant concentrations and NO<sub>x</sub> levels, temperature, photolysis, humidity...) and (ii) their partitioning between the gas and the condensed phase (pre-existing OA mass ( $C_{oa}$ ), temperature...) (e.g. Kroll and Seinfeld, 2008; Ng et al., 2017; Shrivastava et al., 2017).

SOA formation is represented in chemical-transport models (CTMs) using simplified parameterizations. These parameterizations describe the formation of secondary organic species from the oxidation of gaseous precursors and their consumptions through the use of surrogate species having different volatilities (e.g. Odum et al., 1996; Pun et al., 2002, 2003 and 2006; Tsigaridis et al., 2003; Couvidat et al., 2012; Couvidat et al., 2015), sometimes discretized into decadal volatility bins (e.g. Robinson et al., 2007; Donahue et al., 2006 and 2012; Jimenez et al., 2009; Zhang and Seinfeld, 2012). The gas-particle partitioning of a surrogate species or a given volatility bin is usually described considering an absorption process according to the theory described by Pankow (1994). Comparisons with field observations show that current CTMs have difficulties in reproducing the spatial and temporal variations of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations (e.g. DeGouw et al., 2005; Johnson et al., 2006; Volkamer et al., 2006; Heald et al., 2005; Hodzic et al., 2010; Shrivastava et al., 2011; Couvidat et al., 2012; Solazzo et al., 2012; Im et al., 2015), mainly because of the difficulties to represent the secondary organic fraction of the aerosol (Solazzo et al., 2012).

SOA parameterizations have typically been developed and optimized based on atmospheric chamber data. Atmospheric chambers have been widely used to study SOA formation from various precursors under different controlled environmental conditions. Experiments, being limited in number, do not cover the diversity of atmospheric chemical and physical conditions that influence SOA formation. Smog chamber experiments are also usually performed under conditions that differ from the atmosphere (high level of oxidants and precursors, different light spectrum and intensity, low humidity, short times of ageing...). In addition, SOA formation experiments can be subject to potential artefacts from chamber wall surfaces, such as heterogeneous reactions or aerosol and vapour wall losses (e.g. Mc Murry and Grosjean, 1985; Matsunaga and Ziemann, 2010; La et al., 2016).

The objectives of this study are (i) to explore the influence of environmental conditions on SOA formation and the distribution of physico-chemical properties (volatility, enthalpy of vaporization, molar mass, OH rate constant and water solubility) of the evolving molecular mixture and (ii) to optimize a Volatility Basis Set (VBS) type parameterisation (e.g. Donahue et al., 2006) on the basis of a deterministic and explicit modelling of SOA formation. Deterministic and explicit simulations allow (i) taking into account the influence of various environmental conditions encountered in the atmosphere, (ii) simulating SOA formation under representative concentration regimes and timescales and (iii) accessing detailed properties of organic

compounds in both gas and condensed phases. Nearly-explicit representation of SOA formation under various environmental conditions is possible with GECKO-A (Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) (Aumont et al., 2005; Camredon et al., 2007). The environmental scenarios and the explicit representation of SOA formation are described in section 2. Explicit simulations are used to explore the influence of environmental conditions on SOA formation and the distribution of the physico-chemical properties of species produced during organic compound oxidation in section 3. A VBS type parameterization is optimized and evaluated using explicit simulations as a benchmark in section 4.

## 2. Explicit simulations of SOA formation

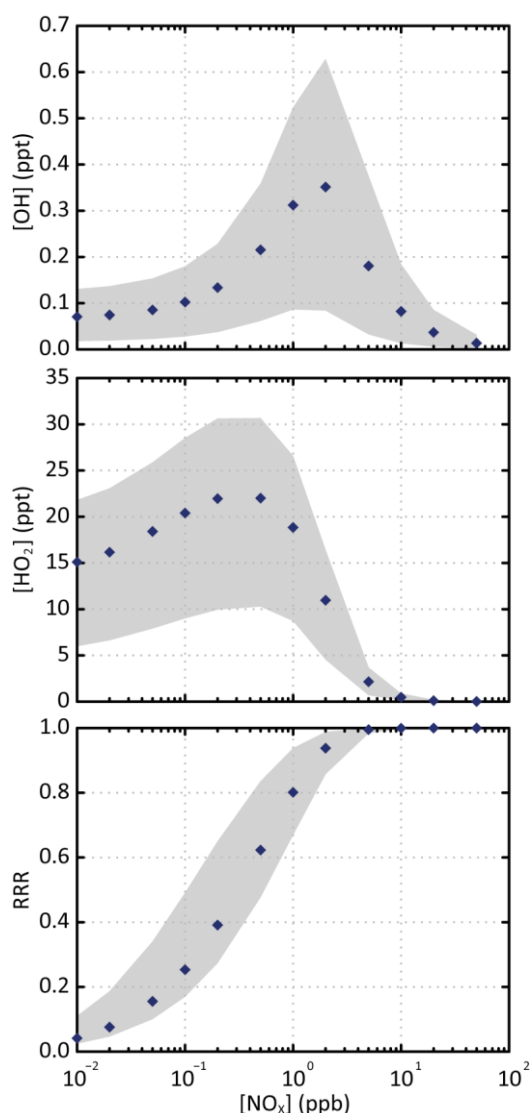
### 2.1. The environmental scenarios

Scenarios were developed in a box model to represent the variability of SOA formation within the range of environmental conditions encountered in the atmosphere (temperature, relative humidity, solar zenith angle, aerosol mass concentration and chemical concentrations). Scenarios were built with various NO<sub>x</sub> concentrations, to cover chemical regimes from low NO<sub>x</sub> to high NO<sub>x</sub> conditions (Table 4.1).

**Table 4.1 – Constant environmental conditions used in the various scenarios. For each scenario, the concentrations of OH, HO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> are at the stationary state induced by the constant conditions. Values in bold represent the conditions used in the "reference scenario".**

<b>Environmental parameter</b>		
Temperature	270 - <b>298</b>	K
Relative humidity	<b>70</b>	%
Solar zenith angle	30 - <b>50</b> - 70	°
C <sub>oa</sub>	0,1 - <b>1</b> - 10	µg m <sup>-3</sup>
[O <sub>3</sub> ]	10 - <b>40</b> - 70	ppb
[NO <sub>x</sub> ]	from 10 <sup>-2</sup> to 10 <sup>2</sup> ( <b>1.25</b> )	ppb
[CO]	<b>120</b>	ppb
[CH <sub>4</sub> ]	<b>1750</b>	ppb
OH lifetime with the surrogate VOC	<b>1</b>	s

To examine the sensitivity of SOA formation to each parameter, chemical and physical conditions were fixed in each scenario. Physical parameters set in the simulations were temperature (270 and 298 K), relative humidity (70%), zenith angle (30, 50 and 70°) and  $C_{oa}$  (0.1, 1 and 10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). The chemistry considered was the reactivity of inorganic species (i.e. the Ox/NOx/HOx chemistry), and the oxidation of CO and CH<sub>4</sub>. The influence of non-methane volatile organic compound (VOC) oxidation on the HOx and NOx cycles was included using a surrogate species. The OH lifetime with respect to reaction with the surrogate VOC was set to 1 s, in the range of what is observed in situ (Lou et al., 2010; Hansen et al., 2014). The oxidation of this surrogate VOC with OH leads to the formation of a surrogate peroxy radical, with a chemistry assumed to be similar to CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Dry deposition was considered for O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> (with deposition rates of  $2.0 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-4}$  and  $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  respectively). Chemical concentrations were fixed for CO (120 ppb), methane (1750 ppb), O<sub>3</sub> (10, 40 and 70 ppb) and NOx (ranging from  $10^{-2}$  to  $10^2$  ppb). Photolysis frequencies were computed for each fixed zenith angle at the surface using the TUV model (Madronich and Flocke, 1998) with rules for organic chromophores described in Aumont et al. (2005). Each simulation was run in a box model until the OH, HO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> stationary state concentrations are reached. These stationary states were used as inputs for our SOA formation scenarios. In each scenario, the initial concentration of a given SOA precursor is set to a low enough value (10 pptC) to not affect significantly both the stationary state conditions of the simulations and the prescribed amount of pre-existing aerosol ( $C_{oa}$ ).



**Figure 4.1 – Simulated stationary state concentration of OH and HO<sub>2</sub> and corresponding RRR as a function of NO<sub>x</sub> concentrations for the various scenarios. The blue points are the simulated values for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of 50° and 40 ppb of ozone. The grey zone corresponds to the range of values simulated in all the scenarios.**

Figure 4.1 shows the simulated stationary state concentrations of OH and HO<sub>2</sub> as a function of NO<sub>x</sub> concentrations for the various scenarios. Simulated evolutions and concentrations of OH and HO<sub>2</sub> with NO<sub>x</sub> are in agreement with the observations (e.g. Stone et al., 2012). The distribution of secondary species depends on the evolution of RO<sub>2</sub> radicals. The branching ratio of RO<sub>2</sub> reacting with NO, called hereafter RRR (for “Reaction Rate Ratio”), is often used to characterize the chemical environment (e.g. Lane et al., 2008). In the scenarios, the loss of RO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (the major RO<sub>2</sub> radical) represents less than 10 %. The RRR was therefore calculated here without considering the RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub> reactions as:

$$\text{RRR} = \frac{k_{\text{RO}_2+\text{NO}}[\text{NO}]}{k_{\text{RO}_2+\text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}[\text{HO}_2]} \quad (\text{E 4.1})$$

where  $k_{\text{RO}_2+\text{NO}}$  and  $k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}$  are the rate constants for the reactions of the peroxy radicals with NO, and HO<sub>2</sub> respectively and [NO] and [HO<sub>2</sub>] the concentration of the different radicals. Figure 4.1 also presents the variation of RRR with NO<sub>x</sub>. Rate constants of RO<sub>2</sub> with NO and HO<sub>2</sub> used to compute RRR are calculated at 298 K:  $k_{\text{RO}_2+\text{NO}} = 9.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Jenkin et al., 1997) and  $k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (e.g. Boyd et al., 2003, assuming a large carbon skeleton for RO<sub>2</sub>). Figure 4.1 shows that most of the RO<sub>2</sub> reacts with NO for NO<sub>x</sub> concentrations higher than 1 ppb. The NO<sub>x</sub> and HO<sub>x</sub> concentrations used in the various scenarios are consistent with typical chemical characteristics of low- to high-NO<sub>x</sub> environments. These stationary state scenarios are representative of the evolution of the tropospheric Ox/NO<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub> chemical system. They were used here to explore explicitly the formation of SOA under the ranges of NO<sub>x</sub> levels, oxidant concentrations, temperature, solar radiation and pre-existing OA mass encountered in the troposphere.

## 2.2. The explicit representation of SOA formation

Aromatic and long chain aliphatic hydrocarbons emitted by anthropogenic activities, and isoprene and terpenic compounds emitted by biogenic sources, are known to be major SOA precursors (e.g. Carlton et al, 2009; Kroll and Seinfeld, 2008; Nordin et al., 2013; Tsigaridis et al., 2014; Zhao et al., 2016a). Explicit oxidation chemical schemes were generated with the GECKO-A modelling tool for 5 linear alkanes (decane, tetradecane, octadecane, docosane and hexacosane), 5 linear 1-alkenes (decene, tetradecene, octadecene, docosene and hexacosene), 5 aromatic compounds (benzene, toluene, m-xylene, o-xylene and p-xylene) and 3 terpenic compounds ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene). The GECKO-A modelling tool does not handle the polycyclic aromatic structures and the current oxidation protocol is not up to date to represent SOA formation from isoprene oxidation. SOA formation from polycyclic aromatic hydrocarbons and isoprene oxidation has thus not been studied here.

The GECKO-A tool is a computer program that automatically writes chemical schemes on the basis of a prescribed protocol. Elementary data are taken from laboratory studies if available and structure/property relationships if not. The protocol implemented in GECKO-A is described by Aumont et al. (2005), with chemistry updates for gas phase oxidation performed by Valorso

et al. (2011) and Aumont et al. (2012, 2013). The evolution of alkoxy radicals through decomposition and isomerisation is estimated using the structure/property relationship developed by Vereecken and Peeters (2009, 2010), as described by La et al. (2016). In the current version, GECKO-A generates explicit chemical schemes for non-aromatic species and uses the Master Chemical Mechanism (MCM, version 3.3.1) to describe the chemistry of species including an aromatic structure (Jenkin et al., 2003; Bloss et al., 2005).

The explicit description of the oxidation of organic precursors involves millions of secondary species and reactions. Explicit chemical schemes cannot be solved for precursors having more than 8 atoms of carbon, even in a box model. Simplifications are therefore needed. In this study, the gaseous reactivity of species having a saturation vapour pressure lower than  $10^{-13}$  atm is not considered as these species are dominantly in the condensed phase. Lumping of position isomers is also allowed if the production yield of a species is lower than  $10^{-3}$  (Valorso et al., 2011).  $RO_2$  mainly reacts with NO,  $HO_2$  and other  $RO_2$ . In our scenario, the  $RO_2$  family is dominated by  $CH_3O_2$ . Among the self  $RO_2$  reactions, only the  $RO_2+CH_3O_2$  are considered when chemical schemes are generated. Furthermore, writing of the oxidation scheme is stopped after formation of the 15<sup>th</sup> generation stable products.

The gas/particle partitioning of each stable organic compound was implemented as described in Camredon et al. (2007). Phase partitioning is described by an absorption process following the Raoult's law (e.g. Pankow, 1994):

$$C_p^i = \frac{R T C_{oa}}{\gamma_i P_i^{sat} \bar{M}_{oa}} \times C_g^i \quad (E 4.2)$$

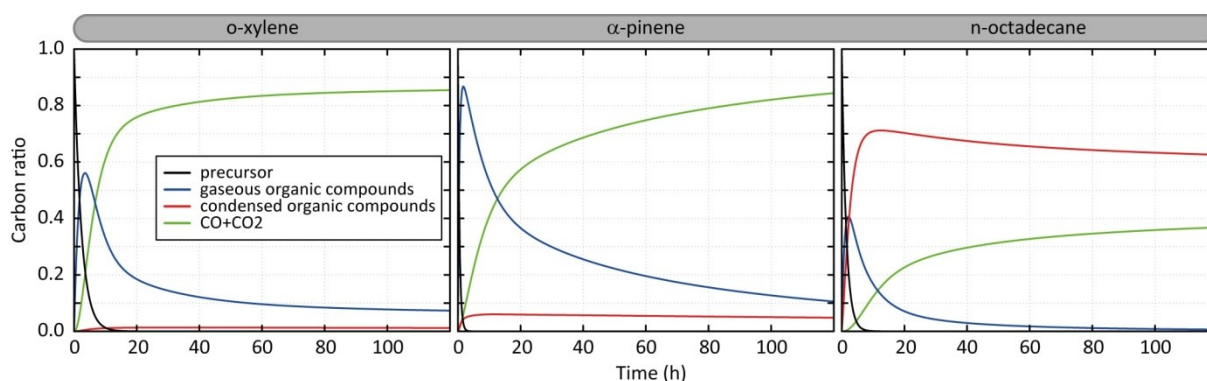
where  $C_p$  and  $C_g$  are the concentration of the species  $i$  in the particulate and the gas phase respectively,  $R$  is the gas constant,  $T$  the temperature,  $\bar{M}_{oa}$  the mean molar weight of the OA (250 g mol<sup>-1</sup>),  $P_i^{sat}$  the saturation vapour pressure of the species  $i$  and  $\gamma_i$  the activity coefficient of the species  $i$  in the condensed phase. The condensed phase is considered homogeneous, ideal ( $\gamma_i=1$ ), inert and at equilibrium with the gas phase. Saturation vapour pressure of each organic compound is estimated using the Nannoolal method (Nannoolal et al., 2004; Nannoolal et al., 2008). Equation (4.2) is solved for the set of organic species using a simple iterative method (Pankow, 1994). For the gas phase oxidation, time integration is solved using the 2-step solver (Verwer and Vanloon, 1994; Verwer et al., 1996).



### 3. Exploration of SOA formation and organic species properties

#### 3.1. Carbon distribution and SOA formation

Figure 4.2 presents the temporal evolution of the carbon during the oxidation of a precursor in the scenario performed at a temperature of 298 K, a zenith angle of 50°, a  $C_{oa}$  of 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 40 ppb of ozone and a RRR of 90%. This scenario is called hereafter the "reference" scenario. Examples are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane oxidation. Under these average conditions, the precursors are oxidized in 10, 6 and 2.5 hours for o-xylene, n-octadecane and  $\alpha$ -pinene respectively. The carbon is first dominantly in the form of secondary gaseous organic compounds (around 55, 85 and 40% at the gaseous maximum for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane respectively). For o-xylene these gas-phase intermediates are mainly transformed into CO and CO<sub>2</sub>, with less than 1% of the carbon present as secondary OA. After 5 days of oxidation, the carbon mainly ends in the form of CO and CO<sub>2</sub> (~85 %), the remaining fraction being mostly gas phase organic carbon. The complete oxidation of  $\alpha$ -pinene into CO and CO<sub>2</sub> takes longer than for o-xylene. During the oxidation, up to 7% of the carbon is in SOA. After 5 days, the carbon initially present as  $\alpha$ -pinene mainly ends in the form of CO and CO<sub>2</sub> (~85 %); the remaining fraction of the carbon is gaseous at 10% and condensed at 5%. For n-octadecane, the full oxidation of the carbon into CO and CO<sub>2</sub> is slow. Gas-phase intermediates produce dominantly low volatility species which transfer to the condensed phase. A maximum carbon fraction of around 70% is in the particle phase after 10 hours of oxidation. The carbon fraction in SOA is slowly transferred back to the gas phase when gaseous oxidation proceeds, leading ultimately to the formation of CO and CO<sub>2</sub>. The oxidation of the carbon into CO and CO<sub>2</sub> occurs only by gas phase oxidation here as the particle phase is represented as inert in this model configuration. After 5 days of oxidation, the carbon is mainly in the aerosol (~62%) and in the form of CO and CO<sub>2</sub> (~38%).



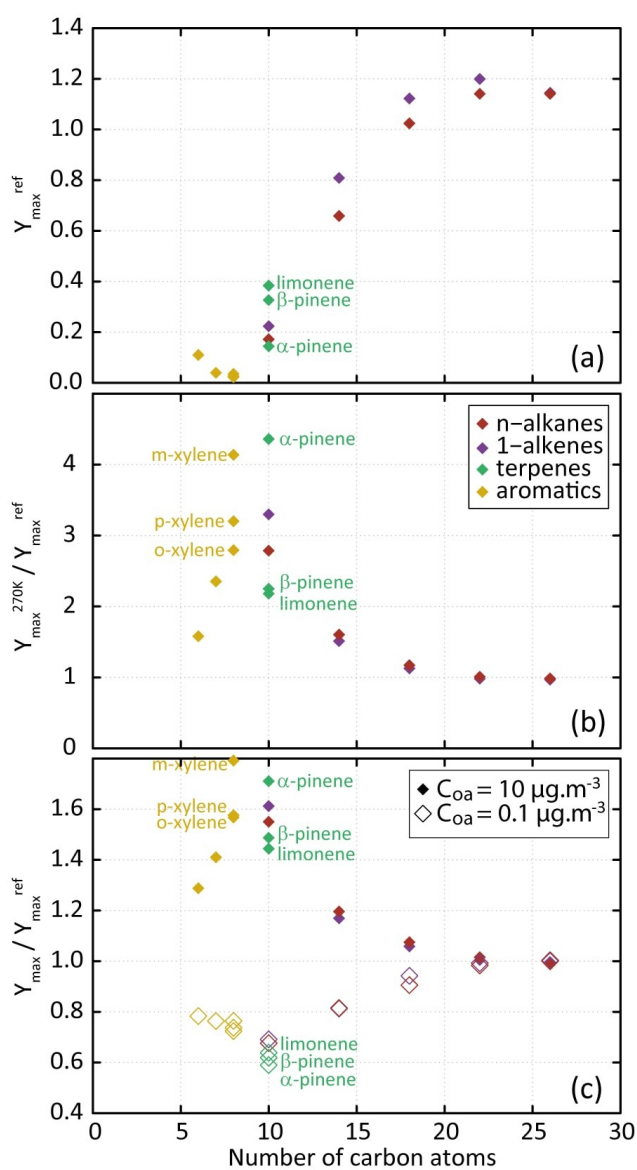
**Figure 4.2** – Temporal evolution of the simulated carbon distribution between the precursor, CO and CO<sub>2</sub> and gaseous and condensed organic compounds. Simulated results are shown for o-xylene, α-pinene and n-octadecane for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of 50°, a C<sub>oa</sub> of 1 μg m<sup>-3</sup>, 40 ppb of ozone and a RRR of 90%.

### 3.2. Influence of environmental parameters on SOA formation

Figure 4.3.a shows the evolution of the maximum SOA yield ( $Y_{\max}$ , calculated as the mass ratio of the produced SOA to the reacted precursor quantity) as a function of the number of carbons in the parent compound. Results are shown for the "reference" scenario; the maximum SOA yield is noted  $Y_{\max}^{\text{ref}}$ . For a given 1-alkane or 1-alkene series, simulated SOA yield increases with the length of the precursor's carbon skeleton. This behaviour as well as the simulated yields are consistent with observations from chamber experiments during n-alkane and 1-alkene oxidation at ambient temperature and high-NO<sub>x</sub> (e.g. Lim and Ziemann, 2009; Matsunaga et al., 2009).  $Y_{\max}$  reaches a plateau of about 1.2 for precursor's chain lengths higher than 18 carbons, independently of their carbon number. These precursors lead to the formation of first generation compounds being dominantly in the condensed phase (e.g. Aumont et al., 2012). For aromatic compounds, simulated  $Y_{\max}$  decreases with increasing number of methyl groups. This  $Y_{\max}$  evolution with the aromatic precursor's structure is consistent with experimental trends observed in chambers (e.g. Ng et al., 2007; Li et al., 2016). For terpenes, simulated  $Y_{\max}$  increases in the following precursor's order: α-pinene, β-pinene and limonene, in agreement with observed behaviours (e.g. Zhao et al., 2015a).

The influence of temperature and pre-existing OA on  $Y_{\max}$  is presented in Figure 4.3.b and 4.3.c. Results are shown for a scenario in which one environmental parameter is changed from the "reference" scenario: the temperature from 298 to 270 K or the C<sub>oa</sub> from 1 to 0.1 or 10 μg m<sup>-3</sup> (the maximum SOA yields are noted hereafter  $Y_{\max}^{270\text{K}}$ ,  $Y_{\max}^{0.1\mu\text{g.m}^{-3}}$  and  $Y_{\max}^{10\mu\text{g.m}^{-3}}$  respectively).

As expected, simulation results show that aerosol yields increase when  $C_{oa}$  increases (e.g. Odum et al., 1996) and when the temperature decreases (e.g. Takekawa et al., 2003). In both cases, the highest sensitivity is simulated for species bearing between 6 and 14 carbon atoms. For these precursors, the secondary organic species contributing to SOA are semi-volatile and their partitioning depends largely on the temperature and  $C_{oa}$ . A low sensitivity of  $Y_{max}$  is simulated for the species with the longest carbon skeleton (i.e. with  $n_c > 18$ ). These low volatility precursors rapidly form low volatility compounds that partition dominantly to the condensed phase, regardless of environmental conditions.



**Figure 4.3 – (a) Dependence of  $Y_{max}$  on the precursor's carbon number for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of 50°, a  $C_{oa}$  of  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ , 40 ppb of ozone and a RRR of 90%. (b) Dependence of  $Y_{max}^{270K} / Y_{max}^{ref}$  on the precursor's carbon number. (c) Dependence**

of  $Y_{\max}^{0.1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}}/Y_{\max}^{\text{ref}}$  (open symbols) and  $Y_{\max}^{10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}}/Y_{\max}^{\text{ref}}$  (filled symbols) on the precursor carbon number.

The influence of NO<sub>x</sub> on  $Y_{\max}$  is presented in Figure 4.4. Results are shown for the "reference" scenario (RRR = 90%) and scenarios into which the RRR is changed from the "reference" scenario to 0, 10, 50 and 100%. Simulated results show that SOA yields generally decreases with the increase of NO<sub>x</sub>. These trends are in agreement with observations (e.g. Ng et al., 2007, Donahue et al., 2005). Again, a weak sensitivity to NO<sub>x</sub> is simulated for largest chain length species (i.e. with  $n_c > 18$ ). These larger chain length compounds produce first oxidation products able to partition dominantly in the condensed phase at all NO<sub>x</sub> levels. The explicit simulations reproduce the observed tendencies of SOA yields with the precursor's structure, NO<sub>x</sub> levels, temperature and pre-existing OA mass. These agreements support their use to explore the physico-chemical properties of organic compounds and as a reference for the development of reduced chemical schemes for SOA formation.

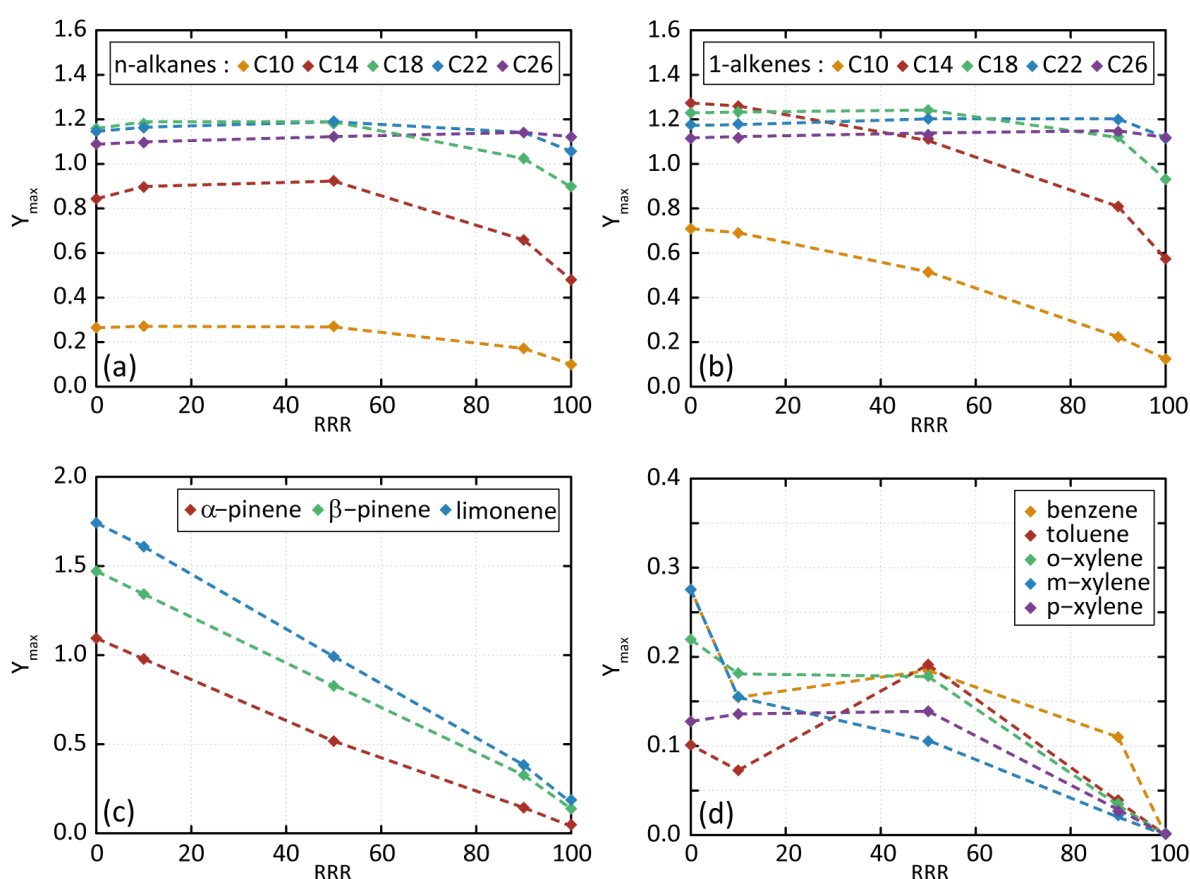


Figure 4.4 – Dependence of  $Y_{\max}$  on RRR (here in %) for n-alkanes (a), 1-alkene (b), terpenes (c) and aromatic species (d) for the scenarios performed at a temperature of 298 K, a zenith angle of 50°, a  $C_{\text{oa}}$  of 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and 40 ppb of ozone. Points are connected with dashed lines to help in seeing trends of  $Y_{\max}$  with RRR.

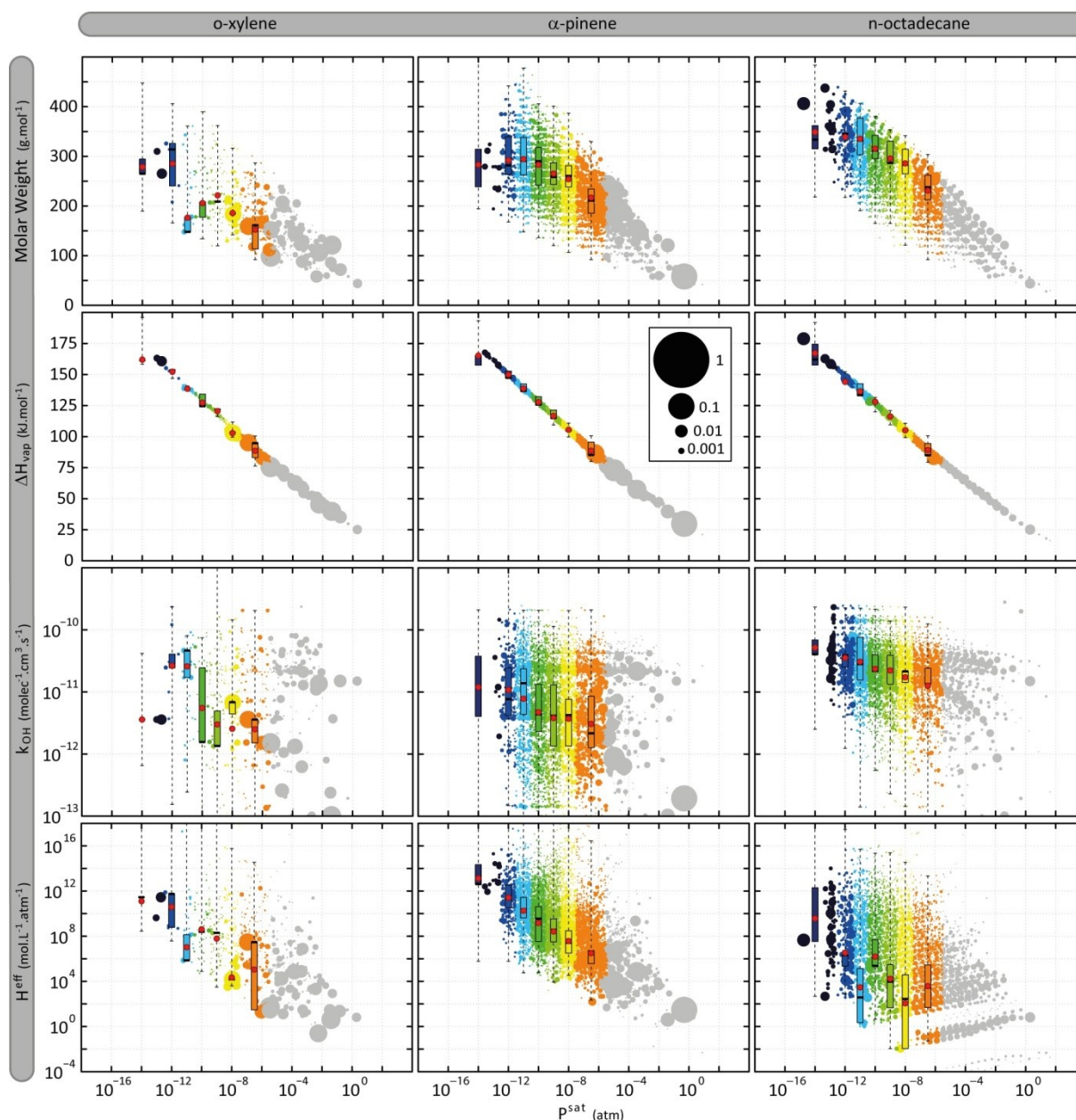
### 3.3. Physico-chemical properties of organic compounds

The explicit simulations were used to explore the distribution of organic species physico-chemical properties that influence organic aerosol formation, in particular:

- (1) the molar mass ( $M_w$ ), needed to convert the aerosol concentration of the species from molecular to mass units;
- (2) the volatility (i.e. saturation vapour pressure) that influences directly the gas/aerosol partitioning of a species. The saturation vapour pressure at a given temperature is calculated in GECKO-A using the Clausius-Clapeyron expression with  $P^{\text{sat}}$  at 298K and vaporization enthalpy ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) estimated from the Nannoolal et al. method (2004, 2008);
- (3) the solubility (i.e. Henry's law coefficient) that influences the dry deposition of organic gases but also potentially its gas/aerosol partitioning for water soluble species. The effective Henry's law coefficient ( $H^{\text{eff}}$ ) at 298K is calculated in GECKO-A with the GROHME method (Raventos-Duran et al., 2010);
- (4) the reaction rate with OH ( $k_{\text{OH}}$ ) that drives the chemical lifetime of organic species. The OH reaction rate at 298 K of each organic compound is estimated in GECKO-A using the Kwok and Atkinson (1995) structure-reactivity relationship with updates described by Aumont et al. (2012) if no experimental data is available.

Figure 4.5 presents the simulated distribution of (a) molar mass, (b) vaporisation enthalpy, (c) OH reactivity and (d) solubility ( $H^{\text{eff}}_{298\text{K}}$ ) as a function of the volatility ( $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$ ) of organic species. Results are presented for a time step close to the maximum of secondary organic compound, after 6 hours of oxidation, for the "reference" scenario. Examples are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane oxidation. Thousands of secondary organic species spanning several orders of magnitudes in properties are formed during the oxidation of a given precursor. The volatility distributions range from  $10^{-15}$  to 1 atm, independently of the precursor structure. Molar mass increases with the decrease of the volatility of organic compounds, varying between around 50 to 400 g.mol<sup>-1</sup> for the highest and lowest volatile species. Simulated results show that species formed at high NO<sub>x</sub> have a molar mass higher than at low NO<sub>x</sub> (see Figure 4.S1 in Supplementary Material). Explicit simulation shows a  $\Delta H_{\text{vap}}$  increase of 12.5 kJ.mol<sup>-1</sup> per logarithm unit decrease of  $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$ , independently to NO<sub>x</sub> levels (see Figure 4.S1 in Supplementary Material). Rate constant of organic species with OH at 298 K vary between  $10^{-13}$  and  $10^{-10}$  molec<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Simulation do not show a clear trend of  $k_{\text{OH}}$  with the volatility of the species, neither with the level of NO<sub>x</sub>,  $k_{\text{OH}}$  being scattered over 3 orders of magnitude for a given

$P^{sat}$  and RRR. Effective Henry's law constant increases with the decrease of organic compound volatility, varying between around 1 and  $10^{16}$  mol.L<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> for the highest and lowest volatile species. NO<sub>x</sub> levels do not have a significant influence on the  $H^{eff}$  distribution of species with the volatility (see Figure 4.S1 in Supplementary Material).



**Figure 4.5 – Distribution of organic species (gaseous and particulate summed) in term of volatility ( $P^{sat}_{298K}$ ) and (a) molar mass (Mw), (b) vaporisation enthalpy ( $\Delta H_{vap}$ ), (c) OH reactivity ( $k_{OH}$ ) and (d) solubility ( $H^{eff}_{298K}$ ). Simulated results are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane after 6h of oxidation for the scenario performed at a temperature of 298K, a zenith angle of 50°, a  $C_{oa}$  of 1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 40 ppb of ozone and a RRR of 90%. Each bubble is a species and the volume of the bubble is proportional to the carbon ratio represented by the species. The bubbles are coloured by volatility classes (see Table 4.2 for the bin bounds). The distribution of the properties weighted by the concentration in carbon atoms of the**

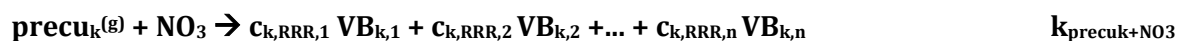
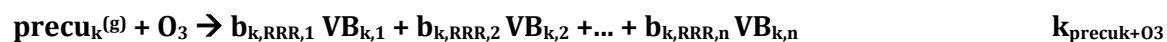
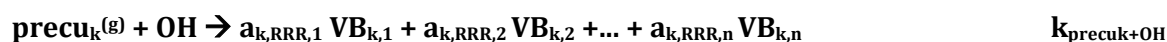
species in each volatility class at 6h is represented as box plots showing the 25, 50 and 75 percentiles and the minimal and maximal values. Red points are the mean properties weighted by the concentration in carbon atoms of the species in each volatility class.

## 4. Development and evaluation of the VBS-GECKO parameterization

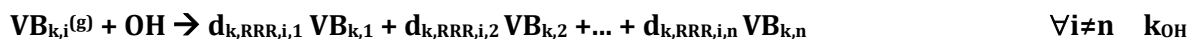
### 4.1. Structure of the parameterization

A Volatility Basis Set type parameterization (e.g. Donahue et al, 2006) was developed on the basis of the explicit GECKO-A simulations. The parameterization, called VBS-GECKO, lumps the secondary organic compounds (SOCs) into bins of saturation vapour pressures at 298 K ( $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$ ) and considers:

- The formation of  $n$  volatility bins ( $\text{VB}_{k,i}$  with  $i$  varying from 1 to  $n$ ) from the gas-phase oxidation for each precursor  $k$  ( $\text{precu}_k$ ). The  $\text{VB}_{k,i}$  are considered to be formed from OH oxidation for all the precursors, and also from  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_3$  oxidation for alkenes and terpenes. The reaction rate constants for the oxidation of a given precursor  $k$  ( $k_{\text{precu}_k+\text{OH}}$ ,  $k_{\text{precu}_k+\text{O}_3}$  and  $k_{\text{precu}_k+\text{NO}_3}$ ) are taken from the GECKO-A database (see Table S1 in the Supplementary Material). Each  $\text{VB}_{k,i}$  is formed with a molecular stoichiometric coefficient that depends on  $\text{NO}_x$  via the RRR ( $a_{k,\text{RRR},i}$ ,  $b_{k,\text{RRR},i}$  and  $c_{k,\text{RRR},i}$  for OH,  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_3$  reaction respectively):



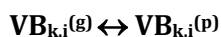
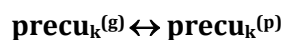
- The ageing of the  $\text{VB}_{k,i}$  from gaseous OH oxidation and photolysis, redistributes the matter between the various  $\text{VB}_{k,i}$ . The OH and photolysis gaseous ageing is considered for all the  $\text{VB}_{k,i}$  except for the lowest volatility bin, the gas phase fraction of that bin being expected to be negligible under atmospheric conditions. The OH reaction rate constant,  $k_{\text{OH}}$ , was set to the same value for each  $\text{VB}_{k,i}$ . These  $\text{VB}_{k,i} + \text{OH}$  reactions lead to the formation of the  $\text{VB}_{k,j}$  with a stoichiometric coefficient  $d_{k,\text{RRR},i,j}$  depending on RRR :



Each  $\text{VB}_{k,i}$  ( $i \neq n$ ) is photolysed with a photolysis constant being proportional to the acetone one ( $J_{\text{acetone}}$ ). The proportionality factor,  $\phi_k$ , is considered to be the same for the  $\text{VB}_{k,i}$  of a given precursor  $k$ . The  $\text{VB}_{k,i}$  photolysis leads to a loss of matter:



- The partitioning of the precursor  $k$  and the  $\text{VB}_{k,i}$  between the gas and the particle phase. The partitioning is described, as in the reference GECKO-A simulations, by an absorption process following the Raoult's law and considering a homogeneous, ideal, inert condensed phase at equilibrium with the gas phase:



## 4.2. VBS-GECKO properties

Explicit simulations were used to select the number and the range of the volatility bins and their properties (molar weight,  $k_{\text{OH}}$ , vaporisation enthalpy and Henry's law constant). Tests were performed to establish the best number and range of volatility bins to get a compromise between the reliability and the size of the VBS-GECKO parameterization. The partitioning of organic species having a  $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$  lower than  $10^{-12}$  atm is almost exclusively in the particulate phase under typical atmospheric conditions. Therefore, the lower volatility bin in the VBS-GECKO parameterization lumps all species having a  $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$  lower than  $10^{-12.5}$  atm. Similarly, organic species having a  $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$  above  $10^{-6}$  atm are dominantly in the gas phase under typical atmospheric conditions and volatility bin is included for species having a  $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$  above  $10^{-5.5}$  atm. Between these thresholds, the gas/particle partitioning of a species depends sensitively on temperature and OA load, so that a finer volatility discretization is desirable. A total of 7 volatility bins were selected for the VBS-GECKO parameterization. The boundaries of the  $k$  volatility bins  $i$ ,  $\text{VB}_{k,i}$ , are the same for all the precursors  $k$ . Bin intervals at 298 K are shown in Table 4.2 and in Figure 4.5 by the different colours of the SOC bubbles.



The properties of the  $k$  volatility bins  $i$ ,  $VB_{k,i}$ , are set to the same value for the various precursors  $k$ . Each of the  $VB_{k,i}$  has for assigned saturation vapour pressure the central value of its logarithmic interval (see Table 2). Molar weight, vaporisation enthalpy and Henry's law constant for each bin  $i$  are set to the mean properties of the SOCs in this volatility bin (i.e. the SOC property weighted by its concentration) during the alkanes explicit simulations (C10, C14, C18, C22 and C26). A same  $k_{OH}$  value of  $4.10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  is used for all the  $VB_{k,i}$  (except for the lowest volatility bin which is considered inert). This value is in the upper range of the SOC rate constants seen in Fig. 4.5 and is similar to that used earlier in VBS parameterisation (e.g. Robinson et al., 2007; Grieshop et al., 2009; Hodzic et al., 2010). Note that the performance of the VBS-GECKO parameterization should only be weakly sensitive to the  $k_{OH}$  value assigned to each  $VB_{k,i}$ . Indeed, compensations occur during the optimization of the  $d_{k,RRR,i,j}$  stoichiometric coefficients (i.e. an upper  $k_{OH}$  value for the reactivity of the  $VB_{k,i}$  will lead to high values of the  $d_{k,RRR,i,i}$  associated to the production of the reacting  $VB_{k,i}$  bin and low values of the  $d_{k,RRR,i,j}$  associated to the production of the other bins). The properties assigned to each bin are summarized in Table 4.2.

In the published VBS type parameterizations, molar weights are usually set to a value of  $250 \text{ g mol}^{-1}$  (e.g. Tsimpidi et al., 2010; Robinson et al., 2007). This value is smaller than the mean values provided by the explicit simulations for the less volatile bins. The vaporization enthalpy used for each bin is also generally smaller in the VBS parameterization, especially for the less volatile bins (e.g. Robinson et al., 2007; Grieshop et al., 2009; Hodzic et al., 2010; Tsimpidi et al., 2010). The difference reaches  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for the less volatile bins. The vaporization enthalpies recently used by Hodzic et al. (2016) and derived from experimental data are however consistent with the VBS-GECKO values obtained here. Dry deposition of low volatility organic compounds has been generally ignored in VBS models and no Henry's law coefficient was therefore assigned to volatility bins until Hodzic et al. (2014). Hodzic et al. (2014) provided Henry's law coefficient for the various volatility bins based on GECKO-A explicit simulations for anthropogenic and biogenic precursors. As expected, Henry's law coefficients provided in table 4.2 agree with most of the values given in Hodzic et al. (2014), both being derived from similar type of simulations.

**Table 4.2 – Properties of the seven bins of the VBS-GECKO parameterization.**

	Bin bounds ( $P^{\text{sat}}_{298}$ )	$P^{\text{sat}}_{298}$	Molar Weight	Vaporization Enthalpy	$H^{\text{eff}}$	$k_{\text{OH}}$
	atm	atm	$\text{g mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$\text{molec}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
<b>VB1</b>	]10 <sup>-7.5</sup> ; 10 <sup>-5.5</sup> ]	10 <sup>-6.5</sup>	210	90	10 <sup>6</sup>	4.10 <sup>-11</sup>
<b>VB2</b>	]10 <sup>-8.5</sup> ; 10 <sup>-7.5</sup> ]	10 <sup>-8</sup>	240	105	10 <sup>7</sup>	4.10 <sup>-11</sup>
<b>VB3</b>	]10 <sup>-9.5</sup> ; 10 <sup>-8.5</sup> ]	10 <sup>-9</sup>	270	115	10 <sup>8</sup>	4.10 <sup>-11</sup>
<b>VB4</b>	]10 <sup>-10.5</sup> ; 10 <sup>-9.5</sup> ]	10 <sup>-10</sup>	300	125	10 <sup>9</sup>	4.10 <sup>-11</sup>
<b>VB5</b>	]10 <sup>-11.5</sup> ; 10 <sup>-10.5</sup> ]	10 <sup>-11</sup>	330	135	10 <sup>10</sup>	4.10 <sup>-11</sup>
<b>VB6</b>	]10 <sup>-12.5</sup> ; 10 <sup>-11.5</sup> ]	10 <sup>-12</sup>	360	145	10 <sup>11</sup>	4.10 <sup>-11</sup>
<b>VB7</b>	]10 <sup>-24</sup> ; 10 <sup>-12.5</sup> ]	10 <sup>-14</sup>	390	165	10 <sup>12</sup>	0

### 4.3. VBS-GECKO optimization

#### 4.3.1. Optimisation scenario and method

Explicit simulations were used to optimize stoichiometric coefficients and photolysis factors of the VBS-GECKO parameterization. A set of stoichiometric coefficients was optimised for each of the 18 precursor's  $k$  and for each RRR. The entire range of RRR is covered by linear interpolation of the stoichiometric coefficients. Each set ( $k, \text{RRR}$ ) of stoichiometric coefficients is optimized using the explicit simulations presented in section 2, with some reactions turned successively off in the GECKO-A chemical schemes to specifically evaluate the coefficients related to the reaction with each oxidant ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ) and photolysis, as described hereafter and summarized in Table 4.3.

For each n-alkane and aromatic  $k$  and for each RRR, the 7  $a_{k, \text{RRR}, i}$  ( $i=1,7$ ) and 42  $d_{k, \text{RRR}, i, j}$  ( $i=1,6$  ;  $j=1,7$ ) coefficients were optimized simultaneously using 6 explicit simulations performed with a zenith angle of 50°, 40 ppb of ozone, at 2 temperatures (270 and 298 K) and for 3 values of  $C_{\text{Oa}}$  (0.1, 1 and 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). For these optimizations, the photolysis reactions of secondary organic compounds were removed in both the GECKO-A and the VBS-GECKO chemical schemes.

For each 1-alkenes and terpenes  $k$ , and for each RRR, the 7  $a_{k, \text{RRR}, i}$  ( $i=1,7$ ), the 7  $b_{k, \text{RRR}, i}$  ( $i=1,7$ ), the 7  $c_{k, \text{RRR}, i}$  ( $i=1,7$ ) and the 42  $d_{k, \text{RRR}, i, j}$  ( $i=1,6$  ;  $j=1,7$ ) coefficients were optimized simultaneously on

11 explicit simulations and considering in each simulation the oxidation of the precursor  $k$  with a single oxidant only (either OH, O<sub>3</sub> or NO<sub>3</sub>). For the simulations taking into account the precursor + OH oxidation only, the same set of 6 simulations described above for alkanes and aromatics was used, i.e. a zenith angle of 50°, 40 ppb of ozone, at 2 temperatures (270 and 298 K) and for 3 values of C<sub>oa</sub> (0.1, 1 and 10 µg.m<sup>-3</sup>). For the simulations accounting only for the precursor reaction with O<sub>3</sub>, a set of 3 simulations was used with 3 O<sub>3</sub> concentrations (10, 40 and 70 ppb), at 298 K and a C<sub>oa</sub> of 1 µg.m<sup>-3</sup>. For the simulations accounting only for the precursor reaction with NO<sub>3</sub>, a set of 2 simulations was used with 40 ppb of ozone, at 298 K, a C<sub>oa</sub> of 1 µg.m<sup>-3</sup> and for 2 NO<sub>3</sub> concentrations (0.04 and 0.4 ppt for the terpenes, 0.4 and 40 ppt for the 1-alkenes). For each oxidant case, the reactions of the precursor with the other oxidants and the photolysis reaction of secondary organic compounds were turned off in both the GECKO-A and the VBS-GECKO chemical schemes.

The set of 49 stoichiometric coefficients for the alkanes and aromatics precursors and the 63 stoichiometric coefficients for the 1-alkenes and terpenes were optimized for 5 RRR (0, 0.1, 0.5, 0.9 and 1). After the optimization of these coefficients, the photolysis factor  $\phi_k$  was finally optimized for each of the 18 precursors  $k$ . Each photolysis factor  $\phi_k$  does not depend on RRR and was optimized simultaneously using the 15 simulations performed for a precursor  $k$  with 3 values of zenith angle (30, 50 and 70°) for the 5 RRR, 40 ppb of ozone, at 298 K and a C<sub>oa</sub> of 1 µg.m<sup>-3</sup>. The optimization was performed for different durations depending on the lifetime of the studied precursor with OH. For the less reactive species (aromatic compounds and n-alkanes), the optimization was realized on a duration of 5 days. For 1-alkenes and terpenes, the optimization duration was 2 and 1 day respectively. The time step used for the optimization was set to 20 minutes.

The optimizations were performed minimizing the Root Mean Square error (RMSE) between the GECKO-A and VBS-GECKO simulated evolutions of the total mass concentration of each of the 7 volatility bins (particulate and gaseous summed). The RMSE was calculated on the entire duration of a set of reference simulations as:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\sum_{j=1}^{n_{\text{time}}} (m_{i,j}^{\text{RED}} - m_{i,j}^{\text{REF}})^2}{n_{\text{time}}} \right\}}{n}} \quad (\text{E 4.3})$$

where  $m^{\text{REF}}_{i,j}$  and  $m^{\text{RED}}_{i,j}$  are the mass of the volatility bin  $i$  at the time step number  $j$  simulated with the GECKO-A and the VBS-GECKO respectively,  $n_{\text{time}}$  the number of time steps over the reference simulations and  $n$  the total number of bins. The optimization was run following a Bound Optimization by Quadratic Approximation method BObyQA (Powell, 2009) under the R software (R Core Team, 2017). The fitted stoichiometric coefficients were bounded between 0 and 1 (range expected for most of the molecular stoichiometric coefficients in a chemical reaction) and the photolysis factors between 0 and 100. The iterative process to minimize the RSME stops when none of the parameters vary more than 0.2% between two successive iterations.

For each n-alkane or aromatic precursor, the 246 parameters (49 stoichiometric coefficients for each of the 5 RRR plus one photolysis coefficient) were adjusted on a total of 45 learning simulations (6 simulations for each of the 5 RRR + 15 simulations for the photolysis coefficient), leading to a total of 16200 simulated time steps (45 simulation of 120 hours each with 3 time steps per hour) providing distinct mass concentrations for the 7 volatility bins. Similarly, for each 1-alkene or terpene, the 316 parameters (63 stoichiometric coefficients for each of the 5 RRR plus one photolysis coefficient) were optimized on 70 learning simulations (11 simulations for each of the 5 RRR + 15 simulations for the photolysis coefficient) leading to a total 10080 simulated time steps for 1-alkene (70 simulations of 48 hours each with 3 time steps per hour) and 5040 for terpene (70 simulations of 24 hours each with 3 time steps per hour). The fitted parameters of the VBS-GECKO parameterization are provided in Table 4.S1 of Supplementary Material.

**Table 4.3 – Simulation conditions of the learning scenarios.**

	Temperature	C <sub>oA</sub>	[OH]	[O <sub>3</sub> ]	[NO <sub>3</sub> ]	Reactivity of the precursor	Photolysis
	K	µg.m <sup>-3</sup>	ppt	ppb	ppt		θ in °
<b>OH Chemistry</b>	270	0.1	Induced by the conditions	40.0	Induced by the conditions	with OH only	No Photolysis reaction for SOCs θ = 50°
		1.0					
		10.0					
	0.1						
	298	1.0					
		10.0					
<b>O<sub>3</sub> Chemistry</b>	298	1.0	Induced by the conditions	10.0	Induced by the conditions	with O <sub>3</sub> only	No Photolysis reaction for SOCs θ = 50°
				40.0			
				70.0			
<b>NO<sub>3</sub> Chemistry</b>	298	1.0	Induced by the conditions	40.0	0.04 (only for terpenes)	with NO <sub>3</sub> only	No Photolysis reaction for SOCs θ = 50°
					0.4		
					40.0 (only for n-alkenes)		
<b>Photolysis</b>	298	1.0	Induced by the conditions	40.0	Induced by the conditions	with OH, O <sub>3</sub> and NO <sub>3</sub>	θ = 30°
							θ = 50°
							θ = 70°

### 4.3.2. Optimisation results

Figure 4.6 presents the temporal evolution of the mass concentration of each volatility bin (gas and particle summed) and of OA in the GECKO-A and VBS-GECKO simulations during the oxidation of a precursor. Results are shown for the simulations performed at a temperature of 298 K, a zenith angle of 50°, a C<sub>oA</sub> of 1 µg.m<sup>-3</sup>, 40 ppb of ozone and a RRR of 90% (i.e. in the scenario previously called the "reference" scenario in Sec. 3.1). Examples are given for o-xylene, α-pinene and n-octadecane oxidation. Note that in Fig. 4.6, organic species with P<sup>sat</sup><sub>298K</sub> values greater than the VBS-GECKO volatility bin upper boundary (i.e. 10<sup>-5.5</sup> atm, see Figure 4.5) are not reported. At the beginning of the oxidation, GECKO-A explicit simulations show that first oxidation species are mainly in the highest volatility bins of the VBS-GECKO volatility range: (1) in VB1 and VB2 for o-xylene, (2) mainly in VB1, but also in VB2, VB3 and VB4, for α-pinene and (3) in VB2 and VB3 for n-octadecane. The oxidation of these first oxidation species leads to the formation of further generation species with a lower volatility, increasing the VB5, VB6 and VB7 mass concentration. As oxidation proceeds, the concentration of the volatility bins generally increases to reach a maximum before decreasing. Nevertheless, this behaviour is not observed for:

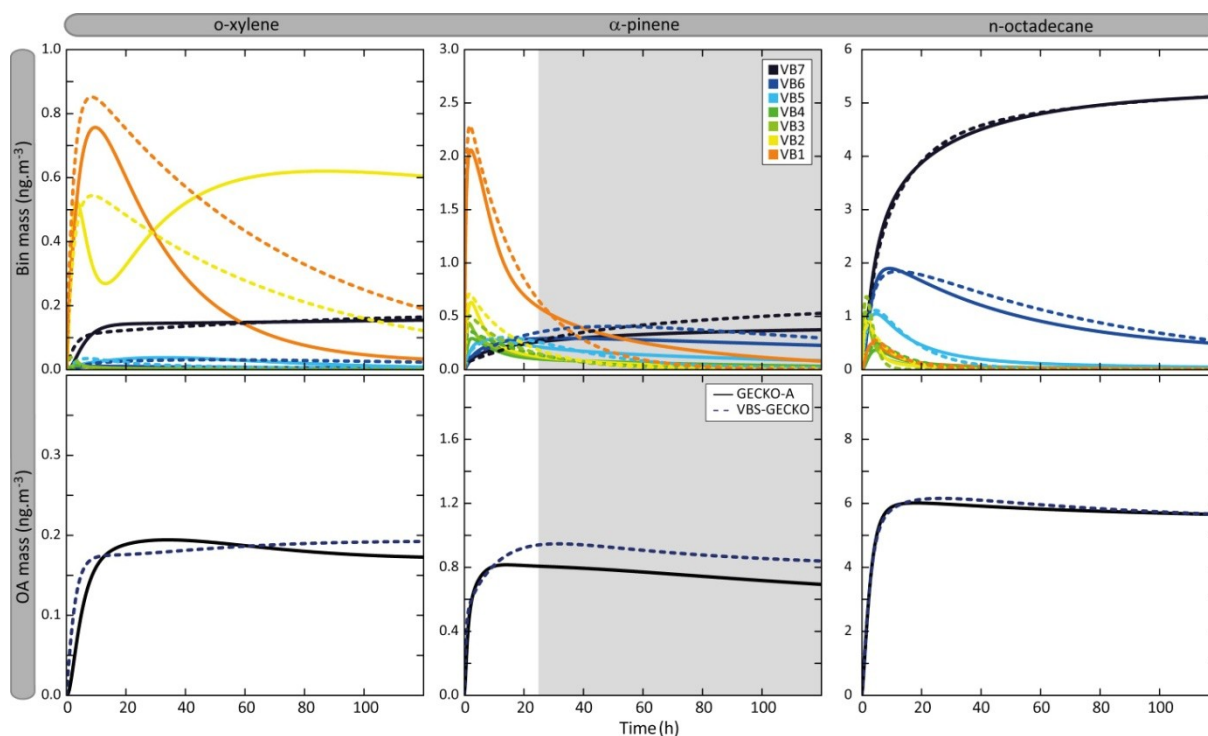
- the VB7 temporal evolution. In this version of the GECKO-A tool, VB7 has no chemical sink (see above) and the concentration of the VB7 therefore increases to reach a plateau.

- the VB2 temporal evolution of o-xylene. Two species contribute to most of this bin in the explicit simulations: a dinitrocresol and a dinitro-dimethyl-phenol. Under the conditions of this simulation, these second generation species have long lifetimes with OH and NO<sub>3</sub> (hundreds of hours) and therefore the chemical loss of VB2 cannot be observed on the timescale of the simulation.

Figure 6 shows that the structure of the VBS-GECKO parameterisation reproduces the temporal evolution of the 7 volatility bin's mass concentration during this learning simulation. The VBS-GECKO parameterisation shows however discrepancies in representing the evolution of the highest volatility bins (VB1 and VB2). The temporal evolution of organic species in VB1 and VB2 is driven by the reactivity of species having a  $P^{\text{sat}}_{298\text{K}}$  values greater than 10<sup>-5.5</sup> atm. As no volatility bin is included for these species in the VBS-GECKO, the VB1 and VB2 mass evolution is less well reproduced than the bins of lower volatility. Species in VB1 and VB2 do not, however, partition substantially into the condensed phase except under heavy aerosol loading and low temperature for VB2. The reliability of the optimization was evaluated comparing the temporal evolution of OA mass (which is not directly optimized during the fitting process) between GECKO-A and VBS-GECKO simulations (see Figure 4.6). The Relative Root Mean Square error (RRMSE) was calculated *a posteriori* for the aerosol mass concentration as:

$$\text{RRMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_{\text{time}}} \left\{ \frac{(M_j^{\text{RED}} - M_j^{\text{REF}})^2}{M_j^{\text{REF}}} \right\}}{n_{\text{time}}}} \quad (\text{E 4.4})$$

with  $M_j^{\text{REF}}$  and  $M_j^{\text{RED}}$  are the mass concentration of organic aerosol formed at each time step  $j$  with the GECKO-A and the VBS-GECKO respectively and  $n_{\text{time}}$  the total number of time steps. The temporal evolution of organic aerosol mass is well reproduced by the parameterization for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane, with a RRMSE lower than 20% (10.2%, 17.1% and 1.8% for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane respectively).



**Figure 4.6 – Temporal evolution of volatility bin mass concentration (top panels) and organic aerosol mass (bottom panel) simulated with GECKO-A (continuous lines) and VBS-GECKO (dashed lines). Simulated results are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane for the scenario performed at a temperature of 298 K, a zenith angle of 50°, a  $C_{oa}$  of 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 40 ppb of ozone and a RRR of 90%. Parameters have been optimized on duration represented by white background on the figure.**

Figure 4.7 shows the distributions of the RRMSE for the OA mass concentration for the various learning simulations and for each precursor. For the n-alkanes and 1-alkenes, the RRMSE increases when the carbon chain length decreases. The mean RRMSE on OA mass evolutions is less than 5% for n-alkanes and 1-alkenes bearing more than 14 carbon atoms. It reaches 23 and 31% for n-decane and 1-decene. For terpenes, the mean of RRMSE are of 24, 23 and 17% for  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene respectively. For the aromatic precursors, the mean of RRMSE are of 23, 45, 32, 36 and 20% for benzene, toluene, o-, m- and p-xylene respectively. The VBS-GECKO parameterization reproduces SOA masses with a RRMSE lesser than 50% for more than 90% of the learning simulations.

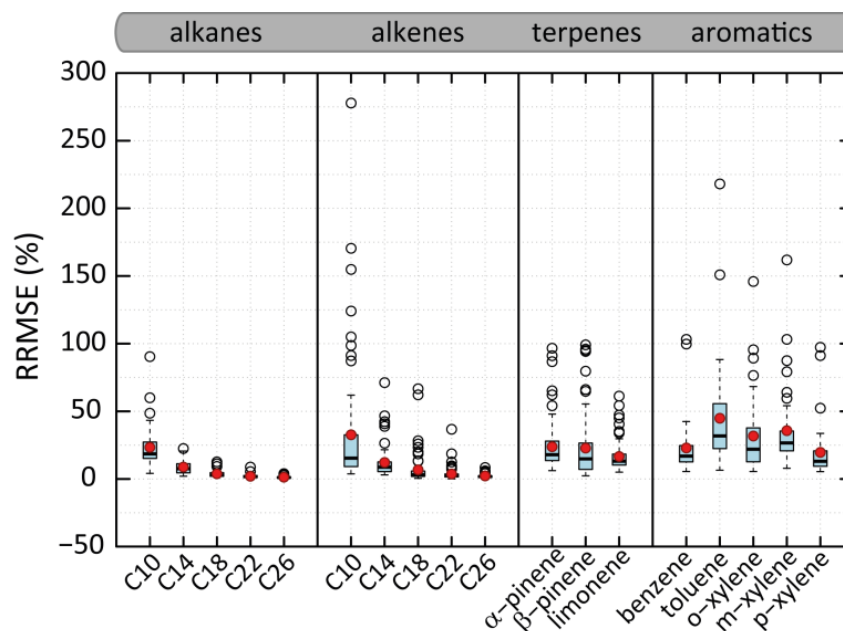


Figure 4.7 – Distributions of the RRMSE on organic aerosol mass concentration calculated between VBS-GECKO and GECKO-A on the learning simulations. The bottom and top of the boxes are the first and third quartiles, the bands inside the boxes represent the medians. The ends of the whiskers represent the lowest RRMSE still within  $1.5 \times$  inter-quartile range (IQR) of the lower quartiles, and the highest RRMSE still within  $1.5$  IQR of the upper quartiles. Red points represent the mean values and empty points the outliers. The number of data is of 45 simulations for n-alkane or aromatic and 70 for 1-alkene or terpene. Time steps for which the OA mass simulated with GECKO-A is under a threshold of  $5 \times 10^{-5} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (i.e. a SOA yield lower than around 1%) are not considered in RRMSE calculation.

## 4.4. VBS-GECKO evaluation

### 4.4.1. Evaluation scenario

Results of the GECKO-A simulations performed in the previous sections were used as a training dataset to fit the coefficients of the parameterization. Here, new simulations are conducted with GECKO-A to produce a validation dataset to assess VBS-GECKO. New box model scenarios were therefore designed for that purpose. These scenarios use a mixture of precursors and environmental conditions not encountered during the training phase, including variations of environmental parameters with time ( $C_{\text{oa}}$ , temperature, photolysis and  $\text{NO}_x$  levels). Scenarios were run for 2 constant  $C_{\text{oa}}$  values ( $2$  and  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ), two types of meteorological conditions for temperature, relative humidity and zenith angle (a “summer” and a “winter” case, called hereafter SUM and WIN respectively) and two  $\text{NO}_x$  conditions (a “high  $\text{NO}_x$ ” and a “low  $\text{NO}_x$ ” case, called hereafter H $\text{NO}_x$  and L $\text{NO}_x$  respectively). A total of 8 scenarios were run.



Diurnal temperature profiles were represented by a sinusoid function with a 5 K amplitude, a maximum reached at 2 pm and average values of 290 and 275 K for the SUM and WIN scenario respectively. Diurnal photolysis frequencies were computed for mid-latitude using the TUV model (Madronich and Flocke, 1998) with zenith angle variations corresponding to the 1<sup>st</sup> of July for the SUM case and 1<sup>st</sup> of January for the WIN scenario. The relative humidity was set to 60 and 85 % for the SUM and WIN scenario respectively. For the HNO<sub>x</sub> and LNO<sub>x</sub> cases, the initial concentration of NO<sub>x</sub> was set at 50 and 0.5 ppb respectively. The OH lifetime with respect to the reaction with the surrogate VOC was again set to 1 s. Chemical concentrations were also fixed for CO, methane and O<sub>3</sub> at 120, 1750 and 40 ppb respectively. The evaluation scenarios started at 12 pm and lasted 5 days. Simulated evolutions of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, OH, HO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations for the HNO<sub>x</sub>\_WIN, HNO<sub>x</sub>\_SUM, LNO<sub>x</sub>\_WIN and LNO<sub>x</sub>\_SUM scenarios are presented in Fig. 4.S2 to Fig. 4.S5 in Supplementary Material.

For each scenario, 3 mixtures of precursors summing up to an initial concentration of 10 pptC were considered: a "biogenic", an "intermediate" and an "anthropogenic" case (called hereafter BIO, INT and ANT respectively). In the BIO case, biogenic compounds (i.e.  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene) represent 90% in carbon of the initial mixture and anthropogenic compounds (i.e. the 5 alkanes, the 5 alkenes and the 5 aromatic compounds) the remaining 10%. In the INT and ANT cases, the biogenic / anthropogenic ratio in carbon is 50% / 50% and 10% / 90% respectively. In the biogenic or anthropogenic family, each species was arbitrarily set to the same level (in pptC unit).

A total of 24 simulations (8 environmental scenarios using each 3 sets of initial mixture of precursors) were run with GECKO-A chemical scheme and VBS-GECKO parameterization.

#### 4.4.2. Evaluation results

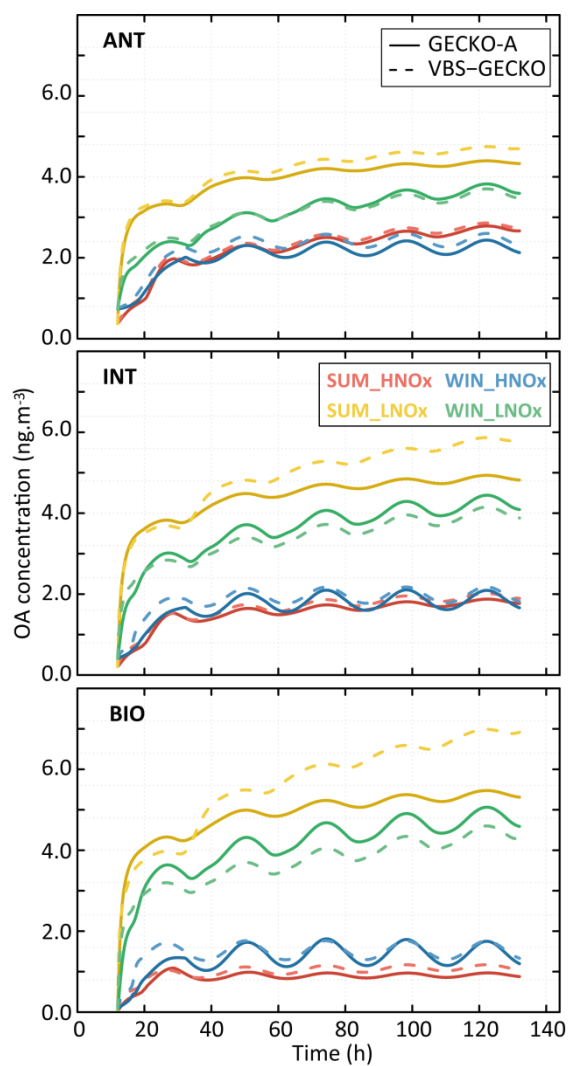
Figure 4.8 shows the temporal evolution of the OA mass concentrations formed according to the GECKO-A and the VBS-GECKO, for the different evaluation scenarios performed with a C<sub>oa</sub> of 2  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Temporal evolutions simulated with a C<sub>oa</sub> of 20  $\mu\text{g m}^{-3}$  are presented in Fig. 4.S6 in Supplementary Material. Figure 4.9 presents the distribution of the relative errors on the OA mass concentrations for the 24 evaluation scenarios. The relative error (RE) is calculated at each time step *i* as:

$$RE_i = \frac{(M_i^{RED} - M_i^{REF})}{M_i^{REF}} \quad (E 4.5)$$

with  $M_i^{REF}$  and  $M_i^{RED}$  are the mass concentration of organic aerosol formed at each time step  $i$  with the GECKO-A and the VBS-GECKO respectively.

Reference GECKO-A simulations show generally (1) a fast increase of OA mass concentration during the first 10h of oxidation, (2) a clear diurnal cycle of OA concentration linked to the temperature variations, with a larger amplitude for the WIN than for the SUM scenarios, (3) higher simulated OA concentrations for the LNOx scenarios with maximum concentration obtained during the summer, (4) a slight increase of OA concentrations with the increase of anthropogenic precursors in the HNOx scenarios and with the increase of biogenic precursors in the LNOx scenarios. These trends are well represented by the VBS-GECKO parameterization as well as the orders of magnitudes of the OA concentrations (mean errors between +/-20%). Low errors are simulated for the ANT mixture (with  $|RE_i| < 15\%$ ). The errors generally increase with the increase of biogenic precursors in the mixture (with  $|RE_i| < 30\%$  for the BIO mixture). In particular, for the summer LNOx scenarios, VBS-GECKO overestimates OA mass from the second day. This overestimation increases with the length of the simulation.

The origin of these errors is not entirely clear, as the role of many important driving variables is masked by the training and fitting procedures. It is however possible to list some of the major simplifications and approximations that were made in developing the VBS-GECKO parameterization: (i) discretization into 7 decadal bins (rather than continuous vapour pressure distribution for example); (ii) use of the same matrix of VB+OH stoichiometric coefficients to represent the reactivity of organic species formed from the oxidation of the precursor with OH, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub>; (iii) use of a single photolytic scale factor (relative to acetone photolysis) to represent the overall photolysis of a complex mixture containing many photo-labile species; (iv) discretization into five RRR with separate optimization and linear interpolation to cover the entire range and; (v) selected simulation duration used for the optimization that is expected to influence the weight given at first or further generation products. More detailed consideration of these important parameters presents a clear opportunity to further improve the parameterization.



**Figure 4.8 – Simulated organic aerosol (OA) mass with GECKO-A (continuous lines) and VBS-GECKO (dashed lines), for the different evaluation scenarios using  $C_{\text{oa}} = 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Top panel presents results for the ANT cases, middle panel for the INT cases and bottom panel for the BIO cases. The different colours represent the different scenarios (see text).**

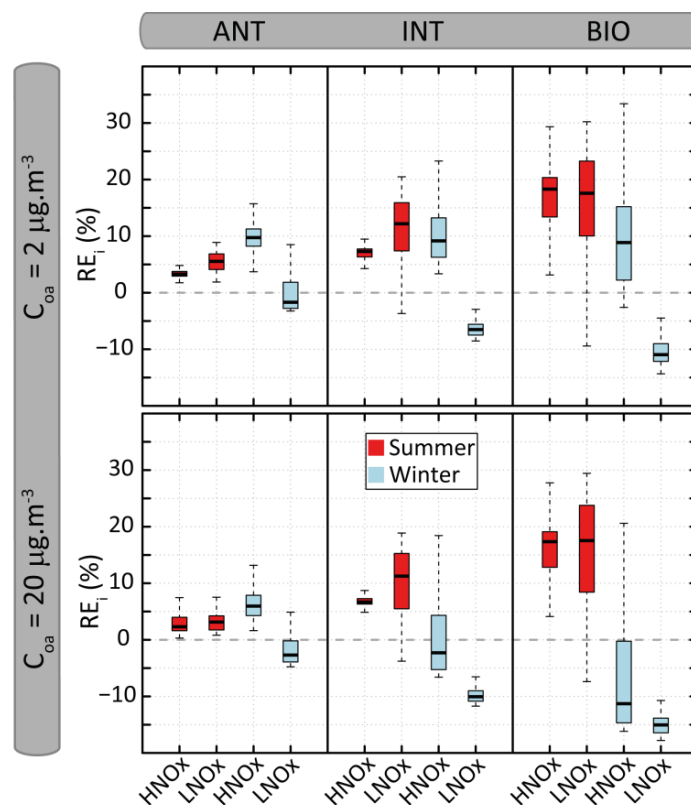


Figure 4.9 - Distribution of the relative errors ( $RE_i$ ) on organic aerosol mass concentration calculated between VBS-GECKO and GECKO-A for the 24 evaluation scenarios. The bottom and top of the boxes are the first and third quartiles, the bands inside the boxes represent the medians. The ends of the whiskers represent the lowest and the highest  $RE_i$ . The number of data is of 361 time steps for each evaluation scenario.

## 5. Conclusions

The GECKO-A modelling tool was used to explore SOA formation from the oxidation of various hydrocarbons in a box model under stationary state scenarios representative of environmental conditions. The set of parent hydrocarbons includes n-alkanes and 1-alkenes with 10, 14, 18, 22, and 26 carbon atoms,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene, benzene, toluene, o-xylene, m-xylene and p-xylene. The developed environmental scenarios allow investigation of the sensitivity of SOA formation to changes of physical (photolysis,  $C_{oa}$ , T, relative humidity) and chemical (Ox/NOx/HOx) conditions. Simulated trends of maximum SOA yields are consistent with the literature data. In particular  $Y_{max}$  increases with the carbon skeleton size of the parent the n-alkane or 1-alkenes, from 0.2 for the  $C_{10}$  a plateau value of 1.2 for the  $C_{>18}$ . For the aromatic compounds,  $Y_{max}$  slightly decrease with number of methyl groups with values below 0.15. For

terpenes, simulated  $Y_{\max}$  increases in the following precursor's order:  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene. As expected,  $Y_{\max}$  increase when temperature decreases and  $C_{\text{OA}}$  increases.  $\text{NO}_x$  conditions drive the distributions of secondary organic species and changes substantially the volatility distribution of the species. Simulated SOA yields generally decreases with the increase of  $\text{NO}_x$  (or RRR). SOA yields from terpene are particularly sensitive to  $\text{NO}_x$  levels, with values in the 1.1 - 1.75 range under low  $\text{NO}_x$  condition (RRR close to 0) to values in the 0.05 – 0.2 range under high  $\text{NO}_x$  conditions (RRR close to 1). SOA yields for species having a large carbon skeleton (i.e. with  $n_c > 18$ ) show a low sensitivity to temperature,  $C_{\text{OA}}$  and  $\text{NO}_x$  regimes as they rapidly form compounds that partition dominantly to the condensed phase. Explicit simulations were used to explore the distribution of the millions of secondary organic species formed during the oxidation of the precursors in term of molar mass, vaporization enthalpy, OH reaction rate and Henry's law coefficient.

Simulation results obtained with the GECKO-A modeling tool were used as a reference to fit a VBS type parameterization. The VBS-GECKO parameterization is designed for 18 selected hydrocarbons and includes OH oxidation for all the hydrocarbons, as well as  $\text{NO}_3$  and  $\text{O}_3$  oxidation for the terpenes and 1-alkenes. For each hydrocarbon, 7 volatility bins are considered, ageing by reaction with OH, photolysis and partitioning according to the Raoult's law. The dependence of SOA formation on  $\text{NO}_x$  levels is represented by a linear interpolation of different sets of parameters optimized for various RRR. Properties of the bins, i.e. molar weight, vaporization enthalpy, OH rate constants and Henry's law coefficient are selected from the reference explicit simulations. The evaluation of the parameterization shows that VBS-GECKO captures the dynamic of SOA formation for a large range of conditions with a mean relative error on OA mass temporal evolution lesser than 20% compared to explicit simulations.

Explicit simulations of organic compound oxidation provided by GECKO-A have been previously used to develop a reduced chemical scheme for the  $\text{HO}_x$ - $\text{NO}_x$ -VOC chemistry (Szopa et al., 2005) as well as to develop reduced parameterizations for SOA formation from semi-volatile and intermediate volatility n-alkanes (Hodzic et al., 2016). For the first time in this study, a reduction protocol has been developed and evaluated to optimize SOA parameterizations from explicit simulations for a large number of precursor species and under various environmental conditions. The optimization procedure has been automated to facilitate the update of the VBS-GECKO on the basis of the future GECKO-A versions, its extension to other precursors and/or its modification to carry additional information (e.g. optical properties, hygroscopicity, N/C ratio).

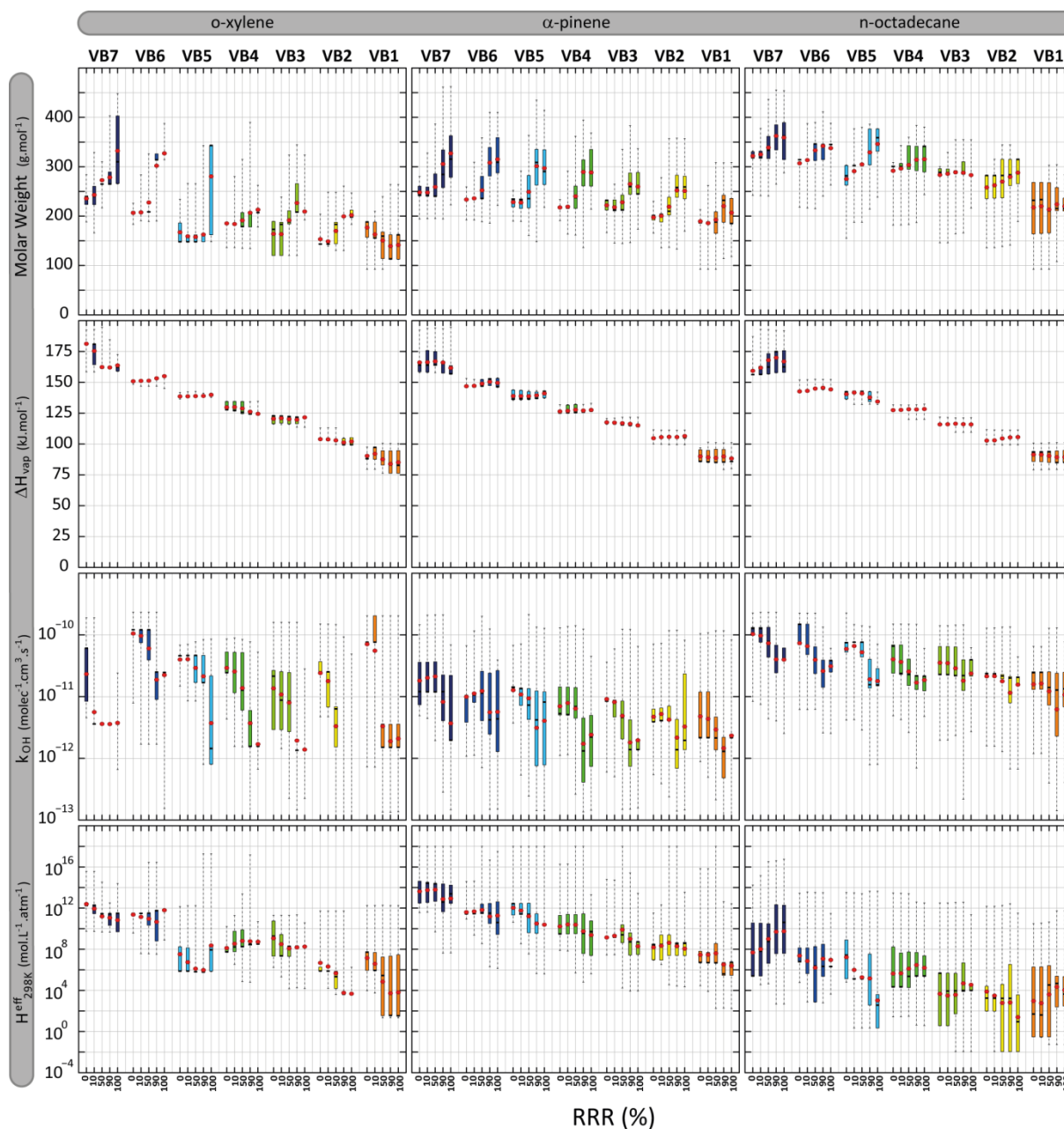
The implementation and the evaluation of VBS-GECKO in a 3D model is the purpose of a companion paper.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and INERIS. We also thank French Ministry of Ecology for its financial support. This publication was developed under Assistance Agreement No.83587701-0 awarded by the U.S. Environmental Protection Agency to A. Hodzic. It has not been formally reviewed by EPA. The views expressed in this document are solely those of authors and do not necessarily reflect those of the Agency.

## 6. Supplementary materials

**Table 4.S1 – matrices of optimized parameters (en raison de la taille importante du tableau, celui-ci a été déplacé en annexe A)**



**Figure 4.S1 – Boxplots of the distribution of organic species (gaseous and particulate summed) in term of volatility ( $P^{sat}_{298K}$ ) and molar mass ( $M_w$ ), vaporisation enthalpy ( $\Delta H_{vap}$ ), OH reactivity ( $k_{OH}$ ) and solubility ( $H^{eff}_{298K}$ ). Simulated results are shown for o-xylene,  $\alpha$ -pinene and n-octadecane oxidation during 5 days of oxidation for the scenarios performed at a temperature of 298K, a zenith angle of  $50^\circ$ , a  $C_{oa}$  of  $1 \mu g m^{-3}$ , 40 ppb of ozone and at 5 different RRR: 0, 10, 50, 90 and 100%. The distribution of the properties weighted by the concentration in carbon atoms of the species in each volatility class is represented as boxplots showing the 25, 50 and 75 percentiles and the minimal and maximal values. Red points are the mean properties weighted by the concentration in carbon atoms of the species in each volatility class.**

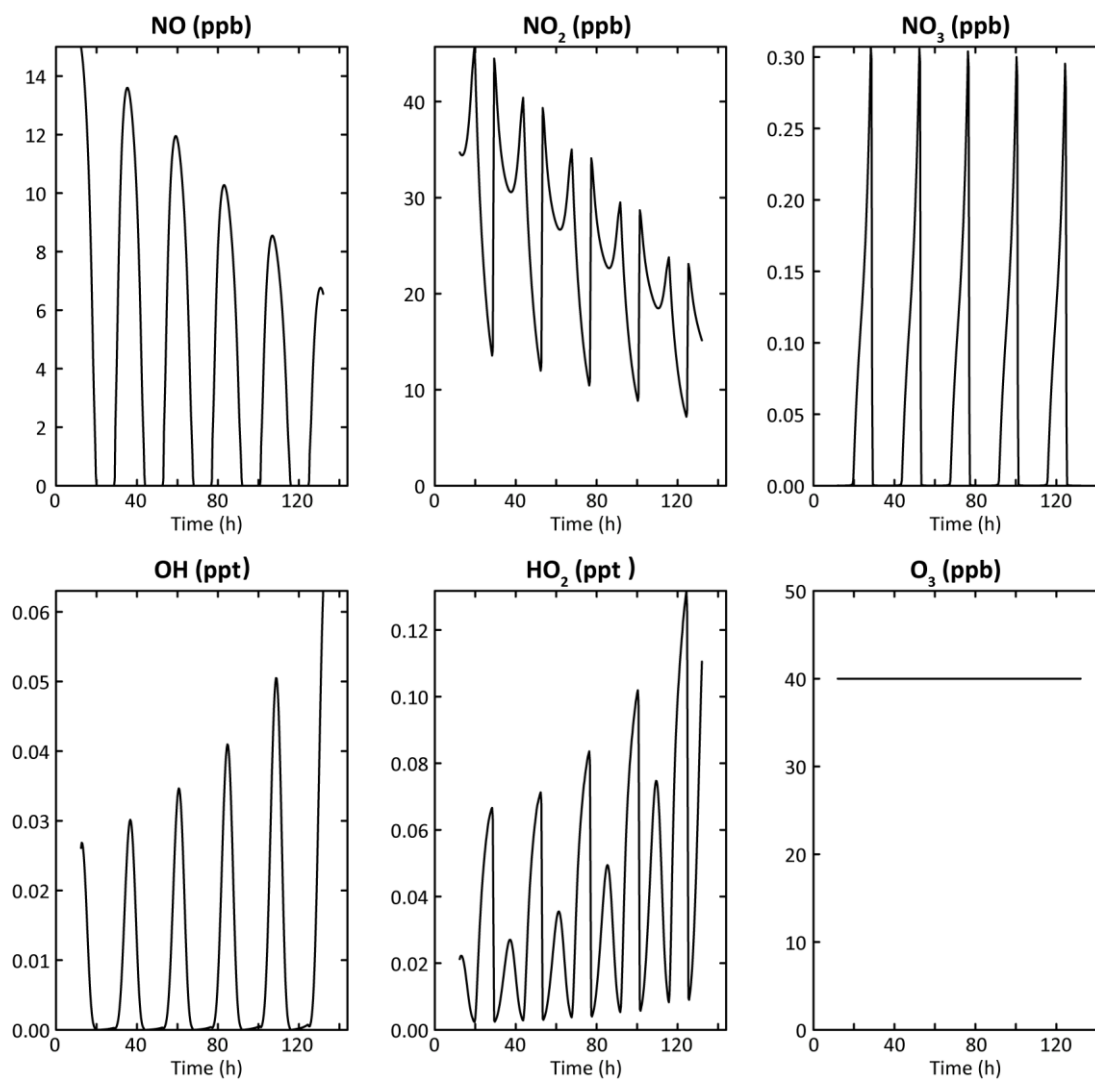
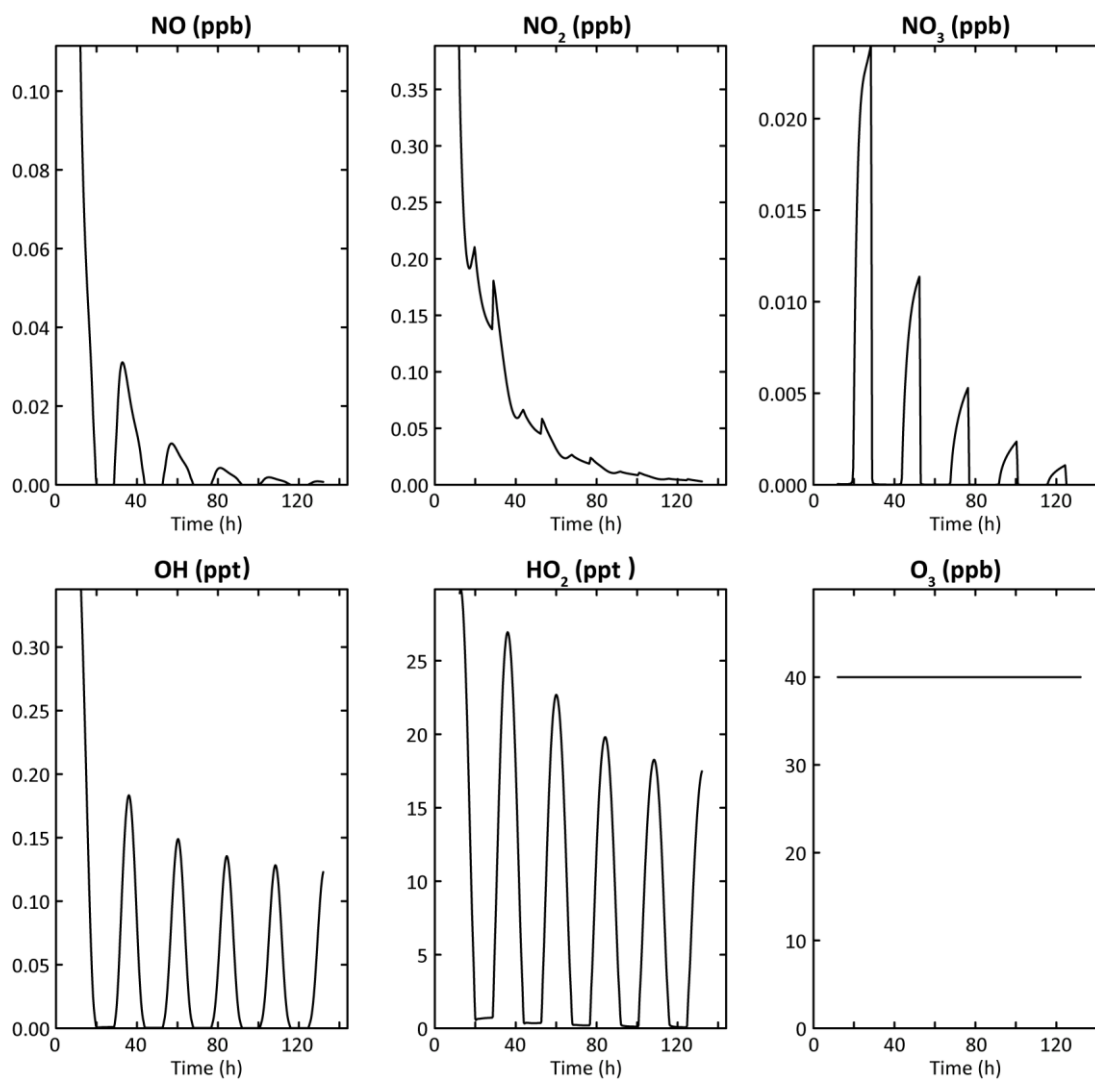
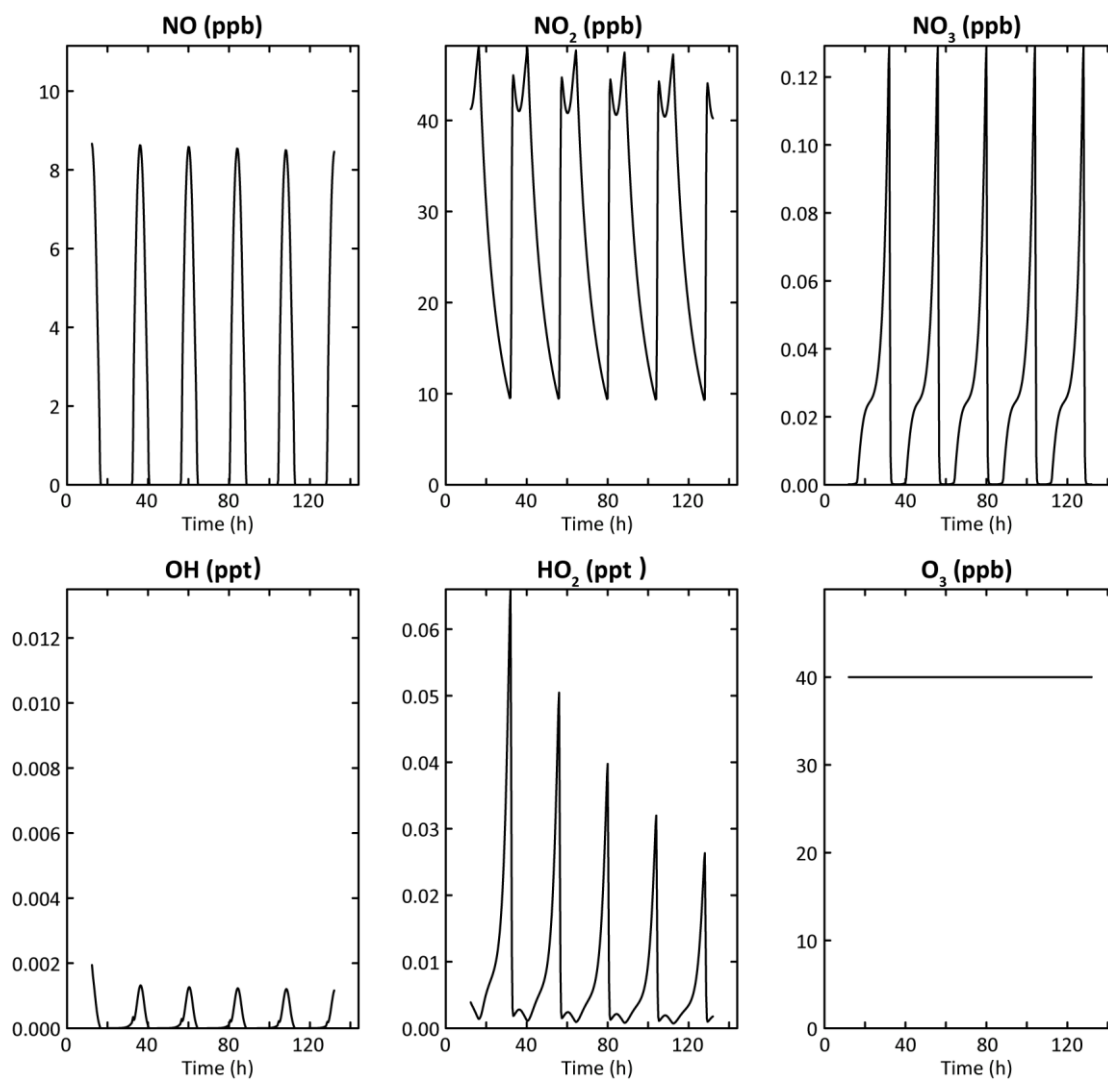


Figure 4.S2 - Simulated temporal evolutions of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, OH, HO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations for the SUM\_HNOX evaluation scenarios.

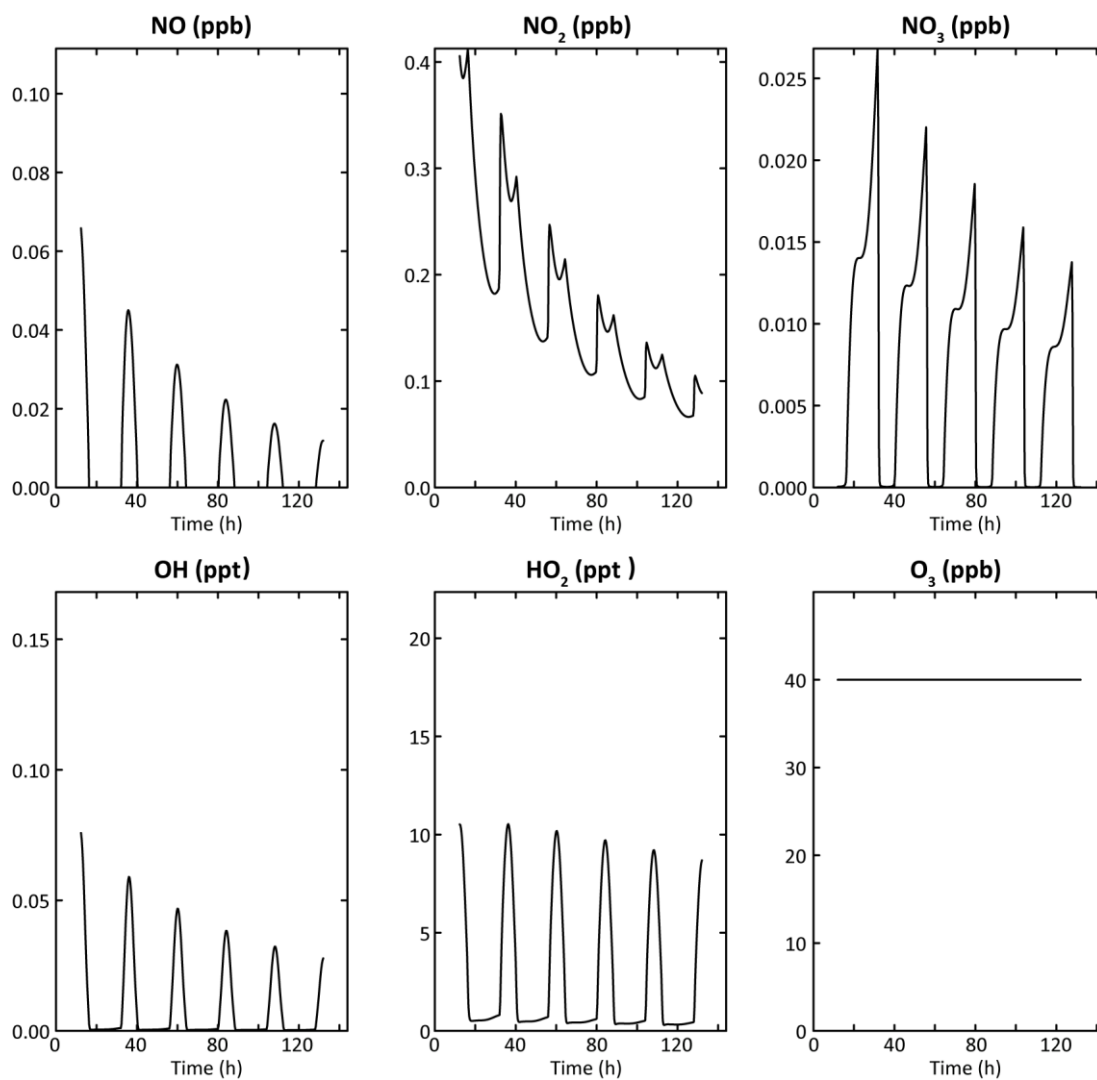




**Figure 4.S3 – Simulated temporal evolutions of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, OH, HO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations for the SUM\_LNOX evaluation scenarios.**



**Figure 4.S4 - Simulated temporal evolutions of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, OH, HO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations for the WIN\_HNOX evaluation scenarios.**



**Figure 4.S5 - Simulated temporal evolutions of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, OH, HO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations for the WIN\_LNOX evaluation scenarios.**

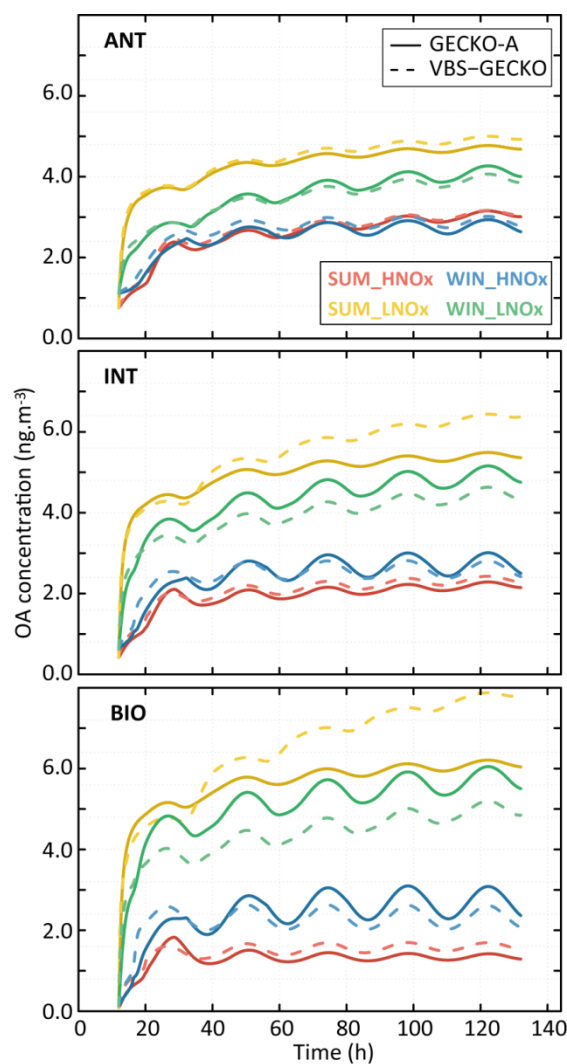


Figure 4.S6 – Simulated organic aerosol (OA) mass with GECKO-A (continuous lines) and VBS-GECKO (dashed lines), for the different evaluation scenarios using  $C_{oa} = 20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Top panel presents results for the ANT cases, middle panel for the INT cases and bottom panel for the BIO cases. The different colours represent the different scenarios (see text).

## 7. Précisions et études complémentaires

Quelques aspects méthodologiques ainsi que les fondements de certains choix opérés pour la conception de la paramétrisation VBS-GECKO, absents de l'article, sont présentés dans cette section.

## 7.1. Sélection des classes de volatilité

Une des premières étapes du développement a été d'établir le nombre et les frontières des différentes classes de volatilité de la VBS-GECKO. La représentativité du modèle augmente a priori avec le nombre de classe de volatilité, au détriment des temps de calcul lors de l'intégration dans les modèles de chimie-transport. Il importe donc d'identifier un compromis acceptable entre précision et temps de calcul. Plusieurs architectures ont été testées dans ce but.

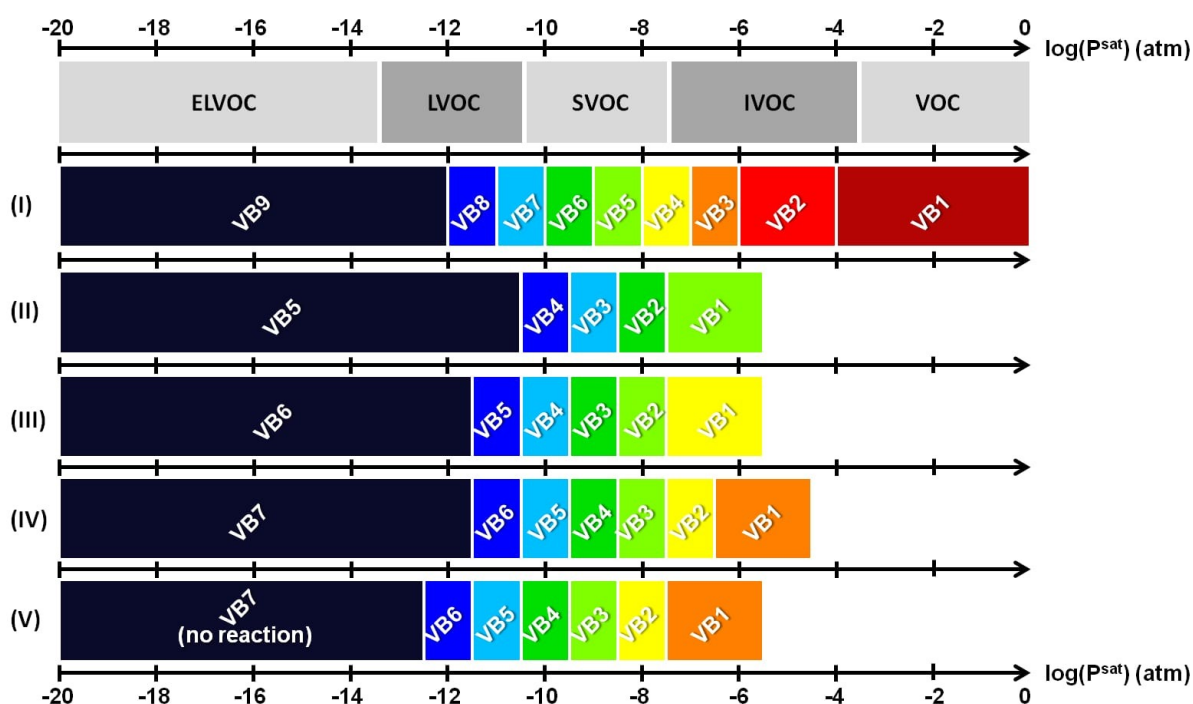


Figure 4.10 – Présentation des frontières des différentes classes de volatilité testées.

Les concentrations en aérosol organique typiques pour des masses d'air continentales sont telles qu'il est possible de déterminer deux volatilités « seuil » (voir section 2.3. du chapitre 2). En effet, lorsque  $P^{\text{sat}} < 10^{-12}$  atm, indépendamment des conditions atmosphériques, les espèces organiques se retrouvent en phase particulaire à plus de 99% à l'équilibre thermodynamique. A l'inverse, lorsque  $P^{\text{sat}} > 10^{-6}$  atm les espèces organiques se retrouvent en phase gazeuse à plus de 99%. Il est ainsi nécessaire d'appliquer une résolution accrue entre ces deux seuils pour décrire au mieux le partage de phases pour l'ensemble des conditions atmosphériques. En revanche, pour les volatilités inférieures, une seule classe de volatilité suffit pour représenter la formation de SOA. Il peut ainsi être considéré que l'ensemble des espèces organiques ayant une volatilité inférieure à  $10^{-12}$  atm auront le même comportement et s'accumuleront en phase particulaire. Il est de plus inutile de rendre réactives les espèces appartenant à cette classe de volatilité, en

raison de sa faible fraction en phase gazeuse. Cela permet de réduire la VBS-GECKO d'une réaction pour chaque précurseur. Enfin, il s'avère superflu de représenter les espèces ayant une volatilité supérieure à  $10^{-5.5}$  atm. En effet, ces espèces sont trop volatiles pour se partager en phase particulaire, et n'interviennent que très peu dans la formation de SOA, même après plusieurs étapes d'oxydation.

Un ensemble de tests a été conduit pour identifier la division de l'échelle de volatilité satisfaisant tous les critères. La figure 4.10 présente les configurations testées, allant de 5 à 9 classes de volatilité. Les tests ont été menés sur la base de simulations explicites de l'oxydation du tétradécane avec des concentrations  $C_{OA}$  de 0.1, 1 et 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  et à des températures de 298 et 270 K. Pour l'ensemble de ces simulations, les  $\text{NO}_x$  ont été fixés à 1 ppb et l'ozone à 40 ppb. La figure 4.11 représente l'évolution de la masse de SOA durant l'oxydation du tétradécane, pour deux conditions atmosphériques différentes, selon le schéma explicite de référence et les schémas réduits et optimisés selon les 5 divisions reportées sur la figure 4.10. La configuration I, à 9 classes de volatilité, est la plus robuste. Cette configuration s'avère en effet parfaitement adapter pour représenter l'évolution de la masse de SOA formée pour les différentes conditions atmosphériques testées. En revanche, les 9 classes réactives rendent cette configuration difficilement implémentable dans un CTM. Les configuration II à IV n'arrivent pas à représenter correctement la formation de SOA pour des conditions de concentration en aérosol organique faible ( $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et sont donc à bannir (RRMSE > 5%). En revanche, la configuration V permet une bonne représentation de l'évolution de la masse de SOA formée au cours de l'oxydation. C'est donc cette configuration avec 7 classes de volatilité dont une non-réactive qui a été retenue pour l'architecture la VBS-GECKO.

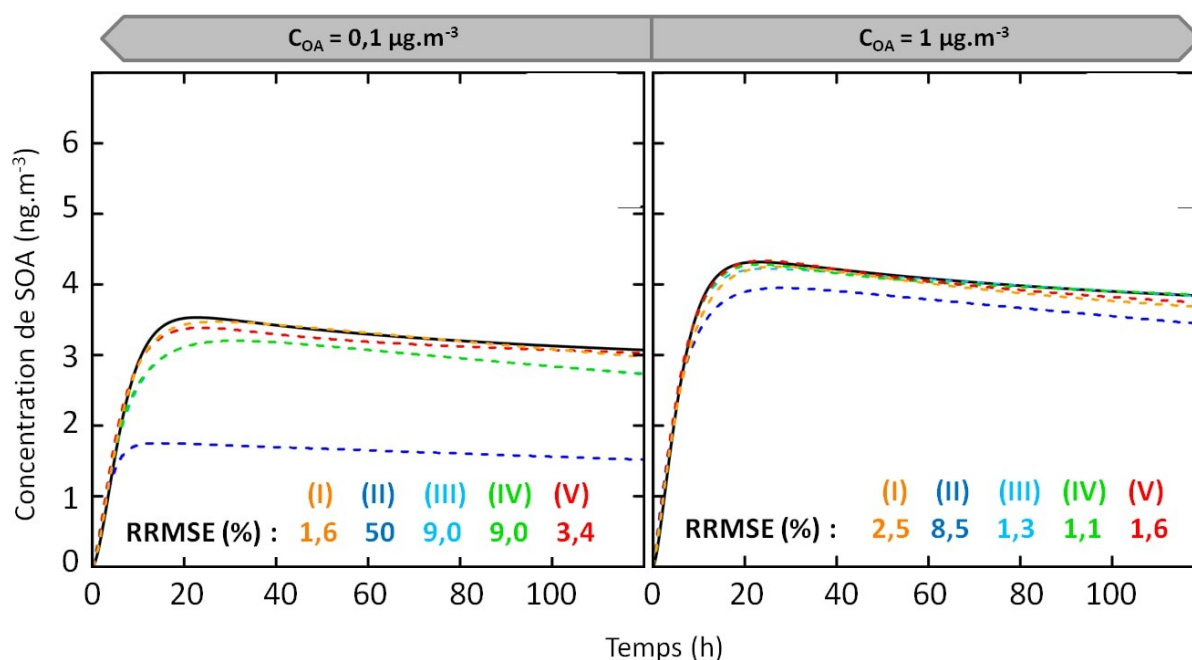


Figure 4.11 – Evolution de la concentration de SOA formée lors de l’oxydation du tétradécane pour un  $C_{OA}$  de 0,1 et  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ , selon le schéma explicite de référence (trait plein) et selon le modèle VBS-GECKO pour différentes divisions des classes de volatilité (pointillés). Les chiffres romains font référence aux différentes configurations présentées en figure 4.10. Les pointillés rouges correspondent à la configuration V qui a été retenue.

## 7.2. Constantes de photolyse

Afin de simplifier la paramétrisation VBS-GECKO, une fréquence de photolyse unique est attribuée à l’ensemble des classes de volatilité relevant de l’oxydation d’un même précurseur et ce, quel que soit le régime de NOx. Cette constante de photolyse devait être ajustée afin de représenter fidèlement la compétition entre photolyse et oxydation avec OH, conformément aux simulations explicites de référence. Par ailleurs et pour des raisons de commodité, la constante de photolyse des classes de volatilité est pondérées sur celles d’une ou plusieurs espèces déjà renseignées dans le modèle.

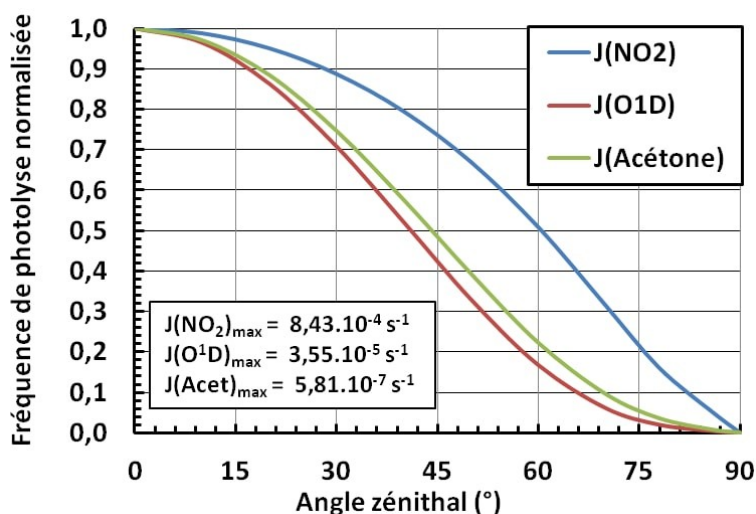


Figure 4.12 – Variation relative de la fréquence de photolyse de trois composés atmosphériques en fonction de l'angle zénithal. Les constantes de photolyse ont été calculées à l'aide du modèle TUV, pour des conditions continentales de ciel clair.

La figure 4.12 présente l'évolution relative des fréquences de photolyse en fonction de l'angle zénithal pour  $J(\text{NO}_2)$ ,  $J(\text{O}^1\text{D})$  et  $J(\text{acétone})$ . Deux pondérations ont été envisagées pour affecter une constante de photolyse  $J(\text{VB})$  aux classes de volatilité. La première considère que  $J(\text{VB})$  est une combinaison linéaire de  $J(\text{O}^1\text{D})$ , dont l'atténuation est rapide avec l'angle zénithal, et  $J(\text{NO}_2)$  dont l'atténuation est au contraire lente avec l'angle zénithal, tel que :

$$J(\text{VB}) = \varphi_1 J(\text{O}^1\text{D}) + \varphi_2 J(\text{NO}_2) \quad (\text{E 4.6})$$

avec  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  deux paramètres à ajuster. La seconde considère que  $J(\text{VB})$  a une atténuation similaire à celle de l'acétone, tel que :

$$J(\text{VB}) = \varphi J(\text{acétone}) \quad (\text{E 4.7})$$

avec  $\varphi$  l'unique paramètre à ajuster. La comparaison des résultats obtenus avec ces deux méthodes a mis en évidence la plus grande robustesse de la seconde méthode (qui présente par ailleurs un moindre coût de développement). La figure 4.13 présente ces résultats pour l'exemple du tétradécane. Il apparaît qu'avec la première méthode, la photolyse demeure trop forte aux angles zénithaux élevés, pouvant réduire considérablement la formation de SOA et la représentativité de la paramétrisation. Cela est principalement le fait d'une trop grande



importance apportée à la contribution de  $J(\text{NO}_2)$  lors de l'ajustement, ce qui rend délicat toute optimisation.

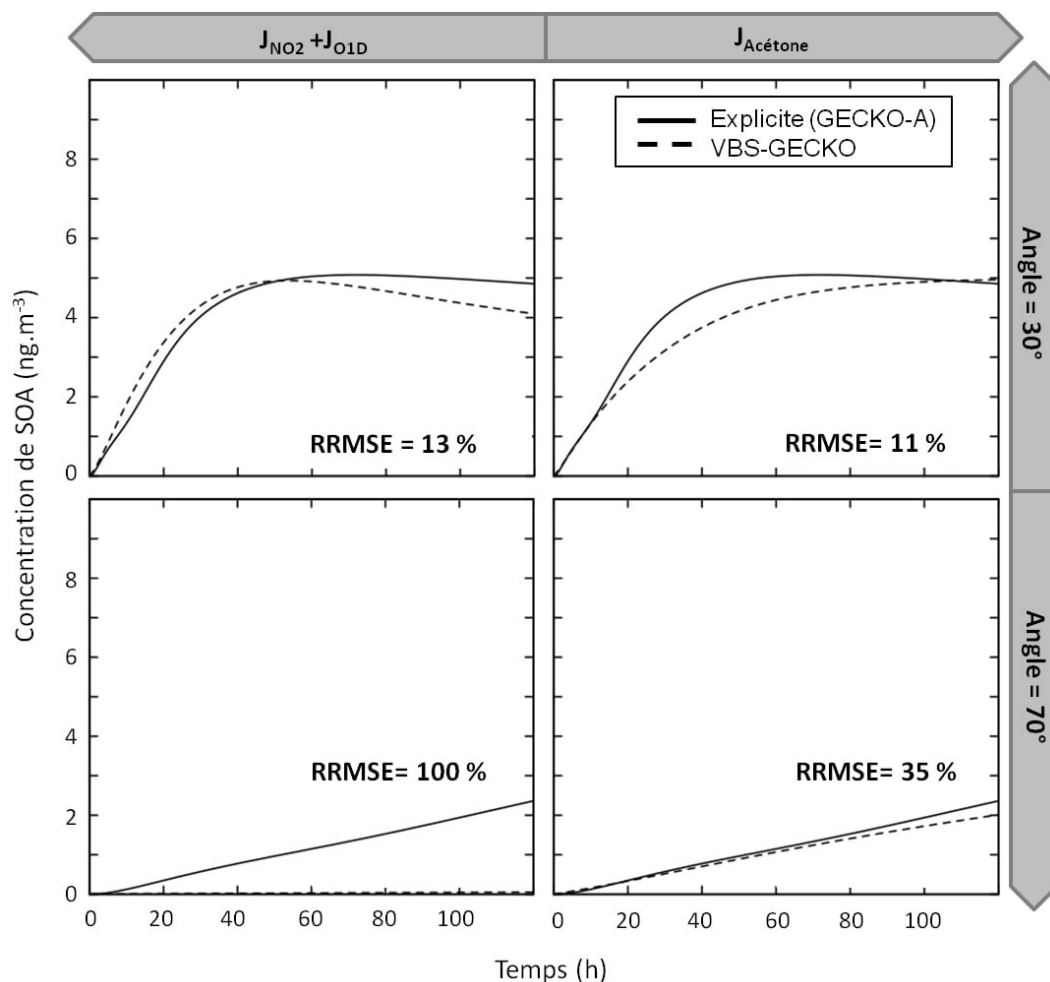


Figure 4.13 - Evolutions des concentrations simulées de SOA au cours de l'oxydation du tétradécane sous conditions environnementales ( $C_{\text{O}_A}=1\mu\text{g.m}^{-3}$  ;  $\alpha = 0.5$  ;  $T = 298 \text{ K}$ ) à deux angles zénithaux selon le schéma explicite de référence (traits pleins) et la paramétrisation VBS-GECKO (ligne en pointillés) pour les deux représentations de la constante de photolyse des classes de volatilité dans la VBS-GECKO (notées «  $J_{\text{NO}_2+J_{\text{O1D}}}$  » et «  $J_{\text{Acétone}}$  »).

### 7.3. Intégration de la dépendance en NOx

L'intégration de l'influence du régime de NOx sur la formation des SOA au sein de la paramétrisation VBS-GECKO a été l'une des principales difficultés rencontrées. RRR (voir section 2.1 de ce même chapitre) représente le rapport de branchement entre deux voies réactionnelles clés et est la grandeur pertinente pour représenter l'impact du régime de NOx sur l'oxydation des composés organiques.  $\alpha$  a été retenu pour caractériser le régime de NOx dans la VBS-GECKO.

Afin de disposer d'une paramétrisation aussi simple que possible, une configuration de VBS-GECKO a été testée en ne considérant comme dépendantes de RRR que les réactions d'oxydation des précurseurs. L'effet associé au vieillissement était donc supposé, dans cette configuration, comme indépendant du régime de NO<sub>x</sub>. Le jeu des coefficients stœchiométriques associés aux réactions VB(1-6)+OH était ainsi unique et ajusté pour un ensemble de simulations réalisées pour des régimes de NO<sub>x</sub> variables. Cette configuration s'est avérée inapte à reproduire fidèlement la formation de SOA pour tous les niveaux de NO<sub>x</sub>.

Une seconde configuration a donc été testée, en supposant que le régime chimique conditionne le vieillissement. Cette configuration permet de reproduire correctement la formation de SOA pour tous les niveaux de NO<sub>x</sub> (voir section 4.3.2 de ce chapitre) et a donc été retenue pour l'architecture de VBS-GECKO. Une relation a ensuite été recherchée afin d'exprimer les valeurs des coefficients stœchiométriques en fonction de RRR. Cette démarche s'est malheureusement avérée infructueuse. Une simple méthode d'interpolation linéaire des coefficients stœchiométriques tabulés pour différentes valeurs de RRR a donc finalement été retenue. Les valeurs tabulées sont reportées dans l'annexe A pour les 18 hydrocarbures retenus dans ce travail.

## 7.4. Tolérance, nombre d'itérations et temps d'optimisation

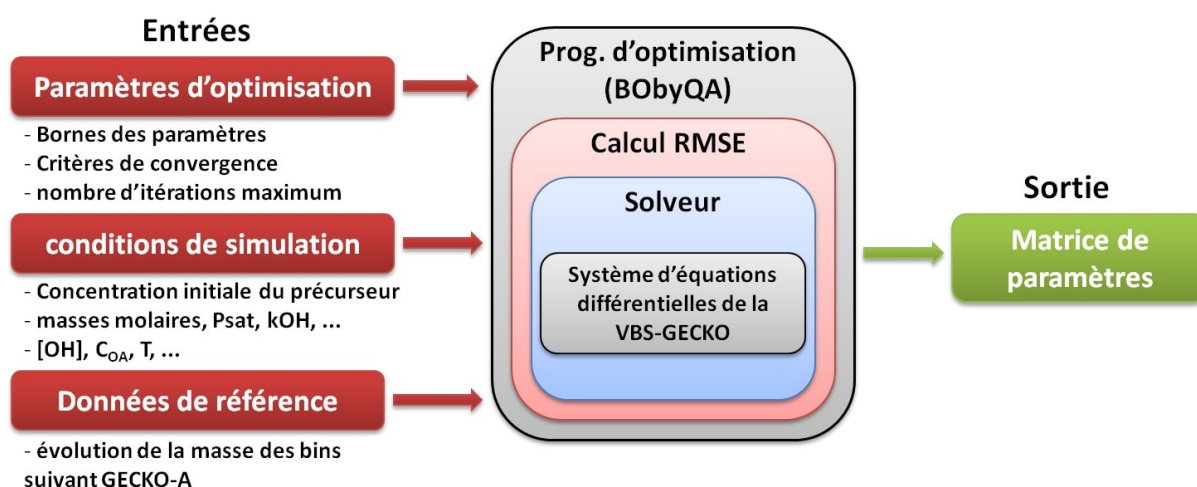


Figure 4.14 – Schématisation du fonctionnement du programme d'optimisation.

Les paramètres de la VBS-GECKO sont ajustés afin de minimiser la RMSE entre les concentrations des classes de volatilité simulées avec le modèle explicite de références et la paramétrisation. La figure 4.14 schématise le fonctionnement du programme développé dans ce but. L'approche « BObyQA » (*Boundary Optimization by Quadratic Approximation*) retenue est une approche d'optimisation par approximation quadratique. Elle nécessite de renseigner une tolérance relative comme critère de convergence. La tolérance est ici la variation relative minimale que tous les paramètres à ajuster doivent observer entre deux itérations successives visant à minimiser la RMSE. Concrètement, l'optimisation est considérée comme terminée si la minimisation de la RMSE d'une itération à l'autre ne voit aucun paramètres varier au delà cette valeur. Pour le développement de la VBS-GECKO, cette tolérance relative a été fixée à 0,2%. Comme le montre la figure 4.15, cette valeur représente un bon compromis entre RMSE finale (sur une simulation) et nombre d'itérations nécessaires pour l'atteindre.

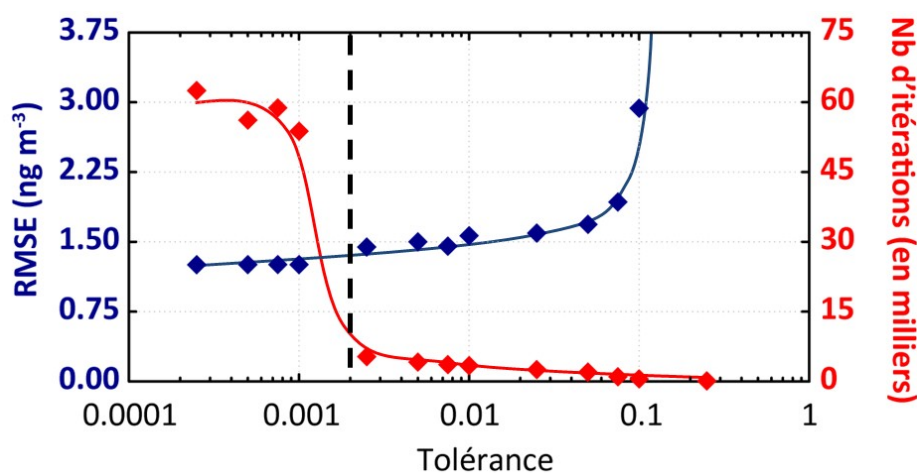


Figure 4.15 – RMSE et nombre d'itérations requises en fonction de la tolérance relative imposée pour fixer le critère de convergence. Cas du tétradécane.

# Chapitre 5

## Modélisation des SOA sur l'Europe avec CHIMERE et la VBS-GECKO

---

Ce chapitre est consacré à l'intégration de la paramétrisation VBS-GECKO, dont le développement est détaillé dans le chapitre précédent, dans le modèle de chimie-transport CHIMERE. L'objectif est ici (i) d'évaluer la paramétrisation VBS-GECKO par comparaison des concentrations simulées d'OA et de SOA en Europe avec les résultats de la paramétrisation H<sub>2</sub>O déjà implémentée dans CHIMERE et avec les observations in-situ, (ii) d'examiner sa robustesse vis-à-vis des incertitudes inhérentes aux CTM par divers tests de sensibilités, et enfin (iii) d'explorer les sources et propriétés des OA sur l'Europe en situation estivale, notamment la production de SOA induite par l'oxydation des hydrocarbures de volatilités intermédiaires (IVOC) émis par le trafic routier. Cette étude a donné lieu à la rédaction d'un article qui a été soumis fin 2018 au journal *Atmospheric Chemistry and Physics*. Une copie de l'article est donnée dans ce chapitre.

# **Modelling of organic aerosol over Europe in summer conditions with the VBS-GECKO parameterization: sensitivity to secondary organic compound properties and IVOC emissions**

V. Lannuque<sup>6,7,8</sup>, F. Couvidat<sup>2</sup>, M. Camredon<sup>1</sup>, B. Aumont<sup>1</sup> and B. Bessagnet<sup>2</sup>

## **Abstract**

The VBS-GECKO parameterization for secondary organic aerosol (SOA) formation was integrated in the chemistry-transport model CHIMERE. Concentrations of organic aerosol (OA) and SOA were simulated over Europe for the July-August 2013 period. Simulated concentrations with the VBS-GECKO were compared to results obtained with the former H<sub>2</sub>O parameterization implemented in CHIMERE and to observations from EMEP, ACTRIS and other observations available in the EBAS database. The model configuration using the VBS-GECKO parameterization slightly improves the performances compared to the model configuration using the former H<sub>2</sub>O parameterisation. The VBS-GECKO model configuration performs well for stations showing a large SOA concentration from biogenic sources, especially in northern Europe but underestimate OA concentrations over stations close to urban areas. Simulated OA was found to be mainly secondary (~85%) and from terpene oxidation. Simulations show negligible contribution of the oxidation of mono-aromatic compounds to SOA production. Tests performed to examine the sensitivity of simulated OA concentrations to hydro-solubility, volatility, ageing rates and NO<sub>x</sub> regime have shown that the VBS-GECKO parameterization provides consistent results, with a weak sensitivity to changes in the parameters provided by the gas phase mechanism included in CHIMERE (e.g. HO<sub>x</sub> or NO<sub>x</sub> concentrations). Different emission scenarios (from heavy diesel to

---

<sup>1</sup> LISA, UMR CNRS 7583, IPSL, Université Paris Est Créteil and Université Paris Diderot, 94010 Créteil Cedex, France.

<sup>2</sup> INERIS, National Institute for Industrial Environment and Risks, Parc Technologique ALATA, 60550 Verneuil-en-Halatte, France.

<sup>3</sup> Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie 20, avenue du Grésillé- BP 90406 49004 Angers Cedex 01 France.

light gasoline fleet) were tested to examine the contribution of S/IVOC oxidation to SOA production. At the continental scale, these simulations show a weak sensitivity of OA concentrations to the vehicle fleet. At the local scale, accounting for IVOC emission was found to lead to a substantial increase of OA concentrations in the plume from urban areas, especially if diesel fleet case is assumed. This additional OA source remains too small to explain the gap between simulated and measured values at stations where anthropogenic sources are dominant.

## 1. Introduction

For the past 20 years, fine particulate matter or PM<sub>2.5</sub> (particles with a diameter smaller than 2.5 µm) has been regulated due to their health impacts and the resulting costs (e.g. Lim et al., 2012; WHO Regional Office for Europe and OECD, 2015). Furthermore, fine particles degrade visibility (e.g. Han et al., 2012) and influence climate change (e.g. Boucher et al., 2013). Organic aerosol (OA) represents a large fraction of the total fine particle mass (e.g. Jimenez et al., 2009). This OA is either primary (directly emitted into the atmosphere) or secondary (formed by gas/particle partitioning of low volatile and/or highly soluble species produced during the oxidation of gaseous organic compounds) (e.g. Carlton et al., 2009; Kroll and Seinfeld, 2008). The secondary organic aerosol (SOA) dominates the primary organic aerosol (POA) in most environments (e.g. Gelencsér et al., 2007; Jimenez et al., 2009).

Chemistry-transport models (CTMs) are used to investigate and identify air quality regulation policies, but fall short to reproduce the secondary fraction of the OA (Bessagnet et al., 2016; Solazzo et al., 2012; Tsigaridis et al., 2014). These difficulties are due to (i) the complexity of the processes leading to SOA formation (gas and particle phase chemistry, non-ideal behaviour, gas/particle mass transfer limitation, etc.) and (ii) the large number and the diversity of organic species contributing to SOA composition.

Several parameterisations have been developed and used in CTM to represent SOA formation. Until 2006, two main approaches were followed to describe SOA formation: the two-product model and the molecular approach. The two-product model (Odum et al., 1996; Schell et al., 2001), based on experimental SOA yields measured in atmospheric chambers, represents SOA formation from the condensation onto particles of semi-volatile organic compounds formed after one gaseous oxidation step of an emitted volatile organic precursor. In the molecular

approach (Pun et al., 2002, 2003), semi-volatile and/or hydro-soluble compounds are lumped by molecular structures and experimental physico-chemical properties are associated to each surrogate species to estimate their phase partitioning. Comparisons with field observations have shown that CTMs using these former parameterizations under-estimated SOA mass concentrations (e.g. Heald et al., 2005; Pun et al., 2006a; Volkamer et al., 2006). Additional processes were then included in the parameterizations to improve the simulations of SOA concentrations, such as gas phase ageing, multiphase chemistry and more comprehensive emissions. Robinson et al. (2007) have indeed showed that POA provided in emission inventories are semi-volatile organic compounds (SVOC) (existing both in particle and gas phases) and that a fraction of emitted organic compounds are intermediate-volatility organic compounds (IVOC) (forming SOA after several oxidation stages) (e.g. Ots et al., 2016; Robinson et al., 2007; Woody et al., 2015). The Volatility Basis Set (VBS) approach (Donahue et al., 2006, 2012) has been the first SOA parameterization to include IVOC and SVOC emissions, representing SOA formation by the evolution of a discretized distribution of S/IVOC into volatility bins. The VBS is the first approach considering the ageing of SOA (i.e. evolution of SOA after formation, e.g. Rudich et al., 2007) by gaseous oxidation of the semi-volatile organic compounds.

Other studies have highlighted the important role played by condensed phase processes in SOA formation, in particular the reactivity of hydrophilic products in the aqueous phase (e.g. Couvidat et al., 2012; Couvidat and Seigneur, 2011; Knote et al., 2014; Paulot et al., 2009; Pun et al., 2006b; Surratt et al., 2010), the oligomerization of SVOC in both organic and aqueous phase (e.g. Aksoyoglu et al., 2011; Couvidat et al., 2012; Denkenberger et al., 2007; Dommen et al., 2006; Kalberer et al., 2006; Lemaire et al., 2016; Trump and Donahue, 2014), the non-ideal behaviour of the organic aerosol (Couvidat et al., 2012, Couvidat and Sartelet, 2015; Pun et al., 2006; Pye et al., 2018) or the effect of the aerosol viscosity (Couvidat and Sartelet, 2015; Shiraiwa et al., 2013). However, most CTMs still fall short to reproduce SOA concentration with up to date parameterizations (e.g. Aksoyoglu et al., 2011; Bessagnet et al., 2016; Ciarelli et al., 2016; Couvidat et al., 2012; Im et al., 2015; Petetin et al., 2014; Solazzo et al., 2012). These SOA parameterizations are optimized/built on the basis of atmospheric chamber data. Experiments are however limited in number and are usually performed under conditions that differ from the atmosphere. In addition, SOA formation experiments can be subject to potential artefacts from chamber wall surfaces, such as aerosol and gaseous compound wall losses (e.g. La et al., 2016; Matsunaga and Ziemann, 2010; McMurry and Grosjean, 1985). Considering or not these artefacts

for the parameterization development directly impact SOA representation in air quality models (Cappa et al. 2016).

The development of the VBS-GECKO parameterization explores another track using the results of an explicit model representing the state of knowledge of organic gas-phase chemistry instead of atmospheric chamber data. The VBS-GECKO parameterization for SOA formation (Lannuque et al., 2018) is a VBS-type parameterization with ageing. VBS-GECKO was optimized based on box modelling results using explicit oxidation mechanisms generated with the Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A) modelling tool (Aumont et al, 2005; Camredon et al, 2007).

The objectives of this study are (i) to evaluate the behaviour of the VBS-GECKO parameterization in the CTM CHIMERE (Menut et al., 2013, Mailler et al., 2017) by comparison with field measurements and previous simulations obtained with the H<sub>2</sub>O parameterization (Couvidat et al., 2012) already implemented in CHIMERE, (ii) to explore the sensitivity of simulated SOA concentration to organic compound properties (volatility, solubility, ageing rates or NO<sub>x</sub> regime) and (iii) to test different representations of S/IVOC emissions from traffic, especially considering various car fleet (with different diesel/gasoline ratio). The CHIMERE model setup and the VBS-GECKO implementations are described in section 2. In section 3, the VBS-GECKO is evaluated over Europe for a two-month summer period, the sensitivity to several key parameters is explored in section 4. Different scenarios for S/IVOC emissions are investigated in section 5 and, finally, results on simulated OA sources and concentrations are discussed in section 6.

## 2. Method

### 2.1. The CHIMERE chemical transport model

The evaluation of the VBS-GECKO parameterization and the exploration of SOA sensitivity were performed using the CHIMERE 2017  $\beta$  version. This version is based on the CHIMERE 2013 version (Menut et al., 2013) which was modified to implement a new aerosol module and improve the representation of particles. Details of the CHIMERE 2017  $\beta$  version and its evaluation are given in Couvidat et al. (2018).



Briefly, the CHIMERE 2017  $\beta$  version uses the MELCHIOR2 gas-phase chemical scheme, involving 44 species reacting according to 120 reactions. MELCHIOR2 is a reduced version of the MELCHIOR1 mechanism, obtained by the Carter's surrogate molecule method (Carter, 1990). In CHIMERE, the aerosol evolution is described by a sectional aerosol module (e.g. Bessagnet et al., 2004, 2009; Schmidt et al., 2001). The size distribution of aerosol particles is here represented using 9 bins, ranging from 10 nm to 10  $\mu$ m. Aerosol formation is represented in the model by nucleation for sulfuric acid (Kulmala et al., 1998), coagulation between particles (e.g. Debry et al., 2007; Jacobson et al., 1994) and condensation/evaporation via absorption according to the "bulk equilibrium" approach (e.g. Pandis et al., 1993). For inorganic species, the gas/particle equilibrium concentrations are calculated using the ISORROPIA v2.1 (Fountoukis and Nenes, 2007) thermodynamic module. For organic species, the equilibrium concentrations are calculated using the SOAP (Secondary Organic Aerosol Processor) thermodynamic module (Couvidat and Sartelet, 2015). The gaseous formation of secondary organic species able to partition between the gas and the condensed phases (so leading to SOA formation) are represented in the CHIMERE  $\beta$  version using the H<sub>2</sub>O mechanism. Here, the VBS-GECKO parameterization has also been implemented. The H<sub>2</sub>O and VBS-GECKO organic aerosol modules are described hereafter.

The chemical speciation of emitted non-methane volatile organic compounds (NMVOC) is taken from Passant (2002) as described in Menut et al. (2013). Primary organic aerosol (POA) from emission inventories are considered as SVOC. A SVOC/POA ratio of 1 is used for all the activity sectors except for residential emissions where a SVOC/POA ratio of 5 is used assuming that wood burning emissions are underestimated (e.g. Denier Van Der Gon et al., 2015). This factor was shown to give satisfactory results (Couvidat et al. 2012, 2018). Biogenic emissions are computed with the Model of Emissions and Gases and Aerosols from Nature MEGAN 2.1 algorithm (Guenther et al., 2012). Dry deposition for gaseous organic species is described using the Wesely (1989) parameterization and according to their Henry's law constants, as described by Bessagnet et al. (2010).

## **2.2. The organic aerosol modules**

### **2.2.1. The H<sub>2</sub>O reference mechanism**

The H<sub>2</sub>O mechanism (Couvidat et al., 2018) considers SOA formation from the partitioning of hydrophilic species (condensing mainly on an aqueous phase) and hydrophobic species

(condensing only on an organic phase owing to their low affinity with water). Hydrophilic species may also condense on an organic phase in the absence of aqueous particles, i.e. at very low relative humidity. Distinction between hydrophobic and hydrophilic compounds is based on their octanol/water coefficient (Pun et al., 2006) or their partitioning between the organic and aqueous phases (Couvidat and Seigneur, 2011). H<sub>2</sub>O considers the formation of hydrophilic and/or hydrophobic species from the gaseous oxidation of isoprene, monoterpenes ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, limonene and ocimene), sesquiterpenes (humulene) and mono-aromatic precursors (toluene and xylenes). Note that in H<sub>2</sub>O, limonene mechanism is used as a surrogate mechanism for ocimene (ocimene having its own OH, NO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> reaction rates). Each emitted SOA precursor is linked to a species of the H<sub>2</sub>O mechanism. POA provided by emissions inventories are split into three emitted compounds having a “low”, “medium” and “high” volatility with a fraction that follows the POA volatility distribution given in Robinson et al. (2007). The aging of these three compounds with OH leads to hydrophobic species with a lower volatility. No gaseous oxidation is considered for these hydrophilic and hydrophobic species in H<sub>2</sub>O. H<sub>2</sub>O has been evaluated over Europe (Couvidat et al., 2012, 2018) and the Paris area (Couvidat et al., 2013; Zhu et al., 2016a, 2016b). The H<sub>2</sub>O reference mechanism is presented in table 5.S1 of supplementary material.

### 2.2.2. The VBS-GECKO parameterization

The VBS-GECKO parameterization (Lannuque et al., 2018) represents SOA formation from the partitioning of low volatile organic compounds onto an organic aerosol phase. This is a Volatility Basis Set (VBS) type parameterization optimized on explicit simulations of gas phase oxidation and SOA formation. VBS-GECKO considers the formation of 7 volatility bins, and includes bin ageing with OH and photolysis, for the oxidation of monoterpenes ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene), mono-aromatic compounds (benzene, toluene, and *o*- *m*- and *p*-xylenes), *n*-alkanes (decane, tetradecane, octadecane, docosane and hexacosane) and linear 1-alkenes (decene, tetradecene, octadecene, docosene and hexacosene). Although considered as distinct species, the 7 volatility bins produced from each precursor have identical properties. The volatility bins are simply named VB(1-7) hereafter except if information regarding the parent hydrocarbon is required. Table 5.1 gives the molar weights (*M<sub>w</sub>*), saturation vapour pressures (*P<sub>sat</sub>*) at 298 K, effective Henry's law constants (*H<sup>eff</sup>*) at 298K and vaporizations enthalpies ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) used for the VBS-GECKO species. For the comparisons with in-situ measurements, the OM:OC ratio of the volatility bins are assumed to be equal to 1.8, in agreement with typical observed values given by Canagaratna et al. (2015).

**Table 5.1 – List of the VBS-GECKO species and associated properties.**

Species	Partition <sup>(b)</sup>	MW (g.mol <sup>-1</sup> )	P <sup>sat</sup> <sub>298K</sub> (atm)	H <sup>eff</sup> <sub>298K</sub> (mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>vap</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
α-pinene		136	4.47 × 10 <sup>-3</sup>	1.70 × 10 <sup>-2</sup>	46
β-pinene		136	4.79 × 10 <sup>-3</sup>	1.70 × 10 <sup>-2</sup>	45
Limonene		136	4.57 × 10 <sup>-3</sup>	1.70 × 10 <sup>-2</sup>	46
Benzene		78	6.61 × 10 <sup>-2</sup>	0.21	36
Toluene		92	2.14 × 10 <sup>-2</sup>	0.18	40
O-xylene		106	7.24 × 10 <sup>-3</sup>	0.25	45
M-xylene		106	5.75 × 10 <sup>-3</sup>	0.16	45
P-xylene		106	7.24 × 10 <sup>-3</sup>	0.17	45
decane		142	1.90 × 10 <sup>-3</sup>	1.41 × 10 <sup>-4</sup>	50
Tetradecane	*	198	3.63 × 10 <sup>-5</sup>	7.94 × 10 <sup>-5</sup>	66
Octadecane	*	254	7.76 × 10 <sup>-7</sup>	2.57 × 10 <sup>-5</sup>	83
Docosane	*	310	1.66 × 10 <sup>-8</sup>	8.51 × 10 <sup>-6</sup>	100
Hexacosane	*	366	3.39 × 10 <sup>-10</sup>	2.82 × 10 <sup>-6</sup>	118
Decene		140	2.04 × 10 <sup>-3</sup>	1.00 × 10 <sup>-3</sup>	50
Tetradecene	*	196	3.98 × 10 <sup>-5</sup>	3.31 × 10 <sup>-4</sup>	66
Octadecene	*	253	8.71 × 10 <sup>-7</sup>	1.10 × 10 <sup>-4</sup>	82
Docosene	*	308	1.91 × 10 <sup>-8</sup>	3.63 × 10 <sup>-5</sup>	99
Hexacosene	*	364	4.07 × 10 <sup>-10</sup>	1.20 × 10 <sup>-5</sup>	117
VB1 <sup>(a)</sup>	*	210	3.16 × 10 <sup>-7</sup>	1.0 × 10 <sup>6</sup>	90
VB2 <sup>(a)</sup>	*	240	1.0 × 10 <sup>-8</sup>	1.0 × 10 <sup>7</sup>	105
VB3 <sup>(a)</sup>	*	270	1.0 × 10 <sup>-9</sup>	1.0 × 10 <sup>8</sup>	115
VB4 <sup>(a)</sup>	*	300	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	1.0 × 10 <sup>9</sup>	125
VB5 <sup>(a)</sup>	*	330	1.0 × 10 <sup>-11</sup>	1.0 × 10 <sup>10</sup>	135
VB6 <sup>(a)</sup>	*	360	1.0 × 10 <sup>-12</sup>	1.0 × 10 <sup>11</sup>	145
VB7 <sup>(a)</sup>	*	390	1.0 × 10 <sup>-14</sup>	1.0 × 10 <sup>12</sup>	165

<sup>(a)</sup> Properties of the bins do not depend on the precursor (see Lannuque et al., 2018)

<sup>(b)</sup> Gas/particle partitioning is implemented in CHIMERE for species with a \* only

For each parent compound, the production and aging of the 7 volatility bins depend on NO<sub>x</sub> regime. The stoichiometric coefficients depend on the reaction rate ratio (RRR) of RO<sub>2</sub> with NO and have been optimized for 5 RRR values: 0, 0.1, 0.5, 0.9 and 1 (Lannuque et al., 2018). The entire RRR range is covered by linear interpolation. In CHIMERE, RRR is calculated in each box at each chemical time step.

The former H<sub>2</sub>O parameterization in CHIMERE was replaced by the VBS-GECKO parameterization for SOA production from terpenes and mono-aromatic compounds. The VBS-GECKO mechanisms were also implemented in CHIMERE for SOA formation from low volatile NMVOC (i.e. alkanes and alkenes from C10 to C13), gaseous species usually not considered in 3D models as SOA precursors. Each emitted SOA precursor not present in the VBS-GECKO was linked to a VBS-GECKO species. As in the H<sub>2</sub>O mechanism, the VBS-GECKO parameterization for limonene was used as a surrogate mechanism for ocimene. The VBS-GECKO parameterizations

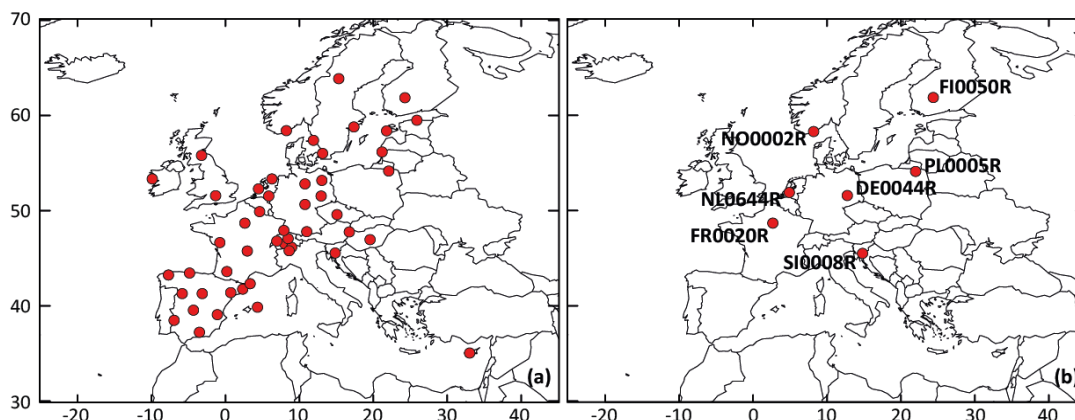
for benzene, toluene, o-, m- and p-xylenes were also used as surrogate mechanisms for other emitted mono-aromatic compounds according to their SOA yield and reactivity with OH. n-dodecane and tetradecane VBS-GECKO species were used to lump emitted alkanes with 10 to 13 atoms of carbon, according to their carbon chain length. The VBS-GECKO mechanism for 1-decene was applied for all emitted C10 alkenes. The lumping scheme between emitted NMVOC and VBS-GECKO species is given in Table 5.2. The current VBS-GECKO version does not represent SOA production from the oxidation of isoprene and sesquiterpenes. The H<sub>2</sub>O parameterizations for isoprene and humulene were therefore left unchanged in CHIMERE to account for this SOA production. The H<sub>2</sub>O parameterization was as a first step also used to account for SOA formation from primary SVOC. This implementation of the VBS-GECKO in CHIMERE was selected here as the reference configuration and is denoted ref-VBS-GECKO hereafter. The ref-VBS-GECKO mechanism is presented in table 5.S2 of supplementary material and evaluated in section 3. Changes were then applied to this configuration to perform sensitivity tests of SOA formation on secondary organic compound properties (section 4), and on S/IVOC emissions (section 5).

**Table 5.2 – Distribution of the NMVOC emission in the VBS-GECKO species.**

<b>VBS-GECKO</b>	<b>Emitted NMVOC in CHIMERE (Passant, 2002)</b>
<b>Decane</b>	C10 alkanes; C10 cycloalkanes; 75% of C11 alkanes; 50% of C12 alkanes; 25% of C13 alkanes
<b>Tetradecane</b>	25% of C11 alkanes; 50% of C12 alkanes; 75% of C13 alkanes
<b>Decene</b>	C10 alkenes
<b>Benzene</b>	Benzene
<b>Toluene</b>	25% of C9, C10, C13 and unspeciati aromatic hydrocarbons, ethylbenzene, isopropylbenzene, propylbenzene, phenol, toluene and styrene
<b>O-xylene</b>	25% of C9, C10, C13 and unspeciati aromatic hydrocarbons; 2-ethyltoluene; indan; 33% of ethyltoluene; 33% of methylpropylbenzene; o-xylene
<b>M-xylene</b>	25% of C9, C10, C13 and unspeciati aromatic hydrocarbons, tetramethylbenzene; trimethylbenzene; 1-methyl-3-isopropylbenzene; 3-ethyltoluene; ethyldimethylbenzene; 33% of ethyltoluene; 33% of methylpropylbenzene; m-xylene
<b>P-xylene</b>	25% of C9, C10, C13 and unspeciati aromatic hydrocarbons; 1-methyl-4-isopropylbenzene; 4-ethyltoluene; 33% of ethyltoluene; 33% of methylpropylbenzene; p-xylene

### 2.3. Simulation setup and field measurements

The model was run to simulate the concentrations of OA over Europe (from 25° W to 45° E in longitude and from 30° to 70° N in latitude) with an horizontal resolution of  $0.25^\circ \times 0.25^\circ$  during the July-August 2013 period, SOA formation being expected to be important during summertime. Meteorology was obtained from Integrated Forecasting System (IFS) model of the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF). This meteorology has been evaluated in Bessagnet et al. (2016) for the model intercomparison project EURODELTA-III. ECMWF in the EURODELTA-III project was shown to be one of the most representative models over Europe. Anthropogenic emissions of gases and particles were taken from the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) inventory (methodology described in Vestreng, 2003) and boundary conditions were generated from the Model for Ozone And Related Tracers (Mozart v4.0 (Emmons et al., 2010)). Wildfire emissions were not considered.



**Figure 5.1 – Location of rural background stations used for (a) the statistical evaluations and (b) time series comparisons**

The VBS-GECKO mechanism was evaluated comparing the simulated results to the H<sub>2</sub>O mechanism and particulate phase measurements available in the EBAS database (<http://ebas.nilu.no/>). EBAS is a database hosting observation data of atmospheric chemical composition and physical properties in support of a number of national and international programs ranging from monitoring activities to research projects. EBAS is developed and operated by the Norwegian Institute for Air Research (NILU). This database is populated for example by the EMEP measurements (Tørseth et al., 2012) or the Aerosols, Clouds and Trace gases Research Infrastructure (ACTRIS, <http://www.actris.eu/>) ones. 48 rural background stations provide measurements for fine particulate matter and were thus selected here for a statistical evaluation: 36 stations for PM<sub>2.5</sub>, 13 for OC<sub>PM2.5</sub> (organic carbon in PM<sub>2.5</sub>) and 6 for

OM<sub>PM1</sub> (organic matter in PM<sub>1</sub>). The location of the selected stations is shown in Fig. 5.1.a. Among these stations, 7 stations were used for time series comparisons:

- the NL0644R (Cabauw, Netherlands), DE0044R (Melpitz, Germany) and FR0020R (SIRTA, Palaiseau, France) rural background stations, located in areas dominantly impacted by anthropogenic air masses (see Figure 5.S1 in supplementary material presenting the mean of the simulated ratios between toluene and  $\alpha$ -pinene emission fluxes for the studied period).

- the NO0002R (Birkenes II, Norway), PL0005R (Diabla Gora, Poland), FI0050R (Hyytiälä, Finland) and SI0008R (Iskrba, Slovenia) rural background stations, located in areas dominantly impacted by biogenic emissions (see Figure 5.S1 in supplementary material).

The location of these 7 stations is shown in Fig. 5.1.b.

Various statistical indicators were computed to evaluate the VBS-GECKO mechanism, including the Root Mean Square Error (RMSE), the correlation coefficient, the Mean Fractional Error (MFE) and the Mean Fractional Bias (MFB). MFB and MFE are calculated as:

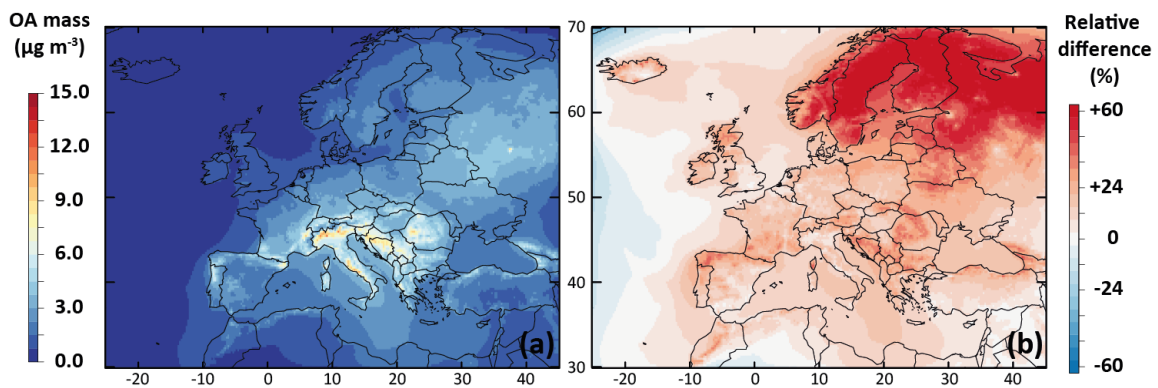
$$\text{MFB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(C_i^{\text{mod}} - C_i^{\text{obs}})}{\left(\frac{C_i^{\text{mod}} + C_i^{\text{obs}}}{2}\right)} \quad (\text{E } 5.1)$$

$$\text{MFE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|C_i^{\text{mod}} - C_i^{\text{obs}}|}{\left(\frac{C_i^{\text{mod}} + C_i^{\text{obs}}}{2}\right)} \quad (\text{E } 5.2)$$

where  $c_i^{\text{mod}}$  and  $c_i^{\text{obs}}$  are the simulated and observed concentrations of the studied component at the time  $i$ . and  $N$  the number of available in-situ measurement values. Boylan and Russell (2006) defined two criteria to estimate the performances of a model. The model performance criteria (described as the level of accuracy that is considered to be acceptable for modelling applications) is reached when  $\text{MFE} \leq 75\%$  and  $|\text{MFB}| \leq 50\%$  whereas the performance goal (described as the level of accuracy that is considered to be close to the best values a model can be expected to achieve) is reached when  $\text{MFE} \leq 50\%$  and  $|\text{MFB}| \leq 30\%$ . Although these criteria are not recent, they provide a useful basis to evaluate the reliability of the models.

### 3. Evaluation of the VBS-GECKO parameterization

Figure 5.2.a shows the mean OA mass concentrations simulated with the ref-VBS-GECKO version for the July-August 2013 period. The simulated mean OA concentrations range from  $\sim 0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in remote oceanic areas, to  $\sim 12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  around the Adriatic Sea and in the northern Italy, and are coherent with the expected orders of magnitude and spatial distribution over Europe (Aksoyoglu et al., 2011; Crippa et al, 2014). Figure 5.2.b presents the relative difference between mean OA mass concentrations simulated with ref-VBS-GECKO and with H<sup>2</sup>O. The ref-VBS-GECKO produces more OA than H<sup>2</sup>O, with a mean OA mass concentration around 30% higher on average over Europe. The increase is particularly important over northern Europe, with maximum differences reaching around +60%.



**Figure 5.2 – Mean OA mass concentrations simulated with the ref-VBS-GECKO model configuration over Europe for the July-August 2013 period (a) and relative difference of the simulated mean OA mass concentrations between the ref-VBS-GECKO and the H<sup>2</sup>O configuration (b).**

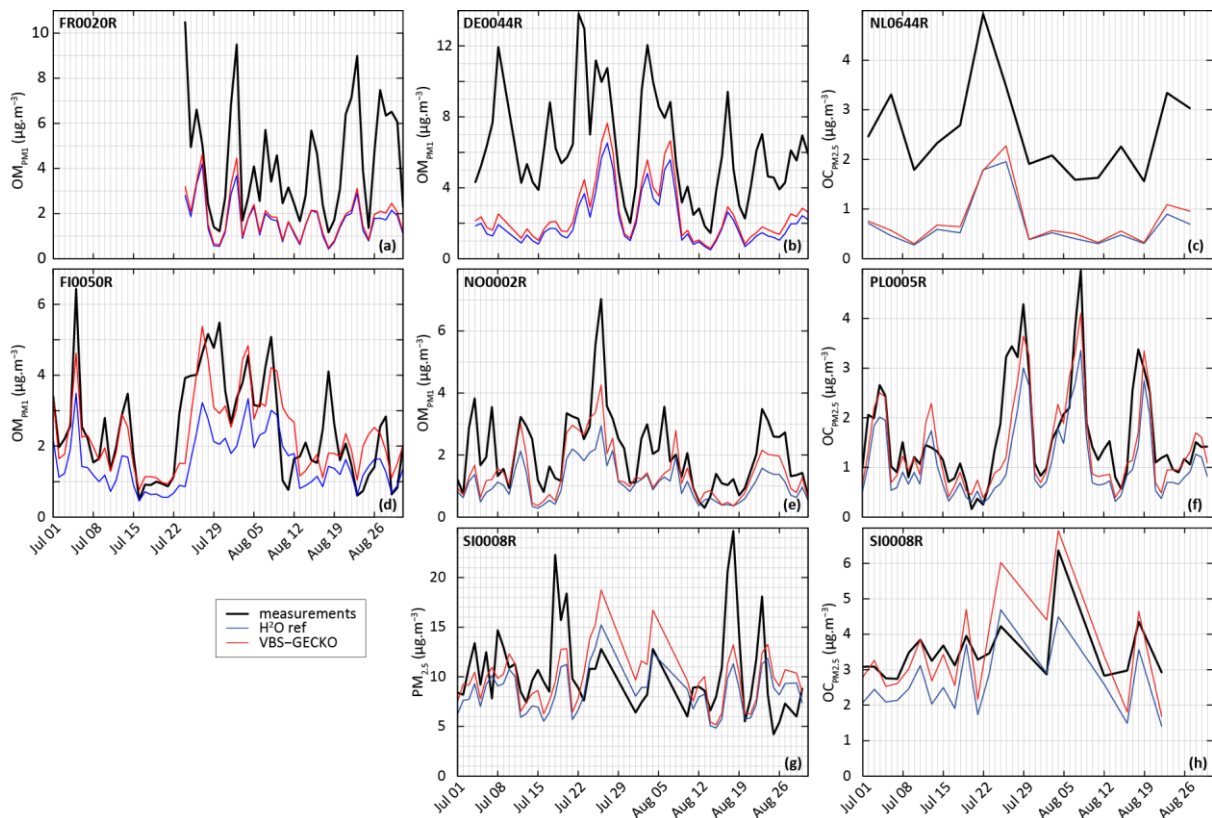
Table 5.3 gathers the statistical results calculated on daily averaged concentrations for ref-VBS-GECKO at the 48 stations (RMSE, R, MFB and MFE), as well as the difference of this statistical indicator between ref-VBS-GECKO and H<sup>2</sup>O. Globally, statistical indicators show a high spatiotemporal correlation between ref-VBS-GECKO and measurements for daily  $\text{OM}_{\text{PM}_1}$  and  $\text{OC}_{\text{PM}_{2.5}}$  with  $R > 0.5$  (0.79 and 0.57 respectively). For daily averaged measurements of  $\text{PM}_{2.5}$ , the correlation is smaller (0.42). This lower correlation for  $\text{PM}_{2.5}$  has already been highlighted in summertime during the EURODELTA-III inter-comparison campaign (Bessagnet et al., 2016). MFE and MFB satisfy the performance criteria of Boylan and Russel (2006) for all the measurements. However, daily averaged  $\text{PM}_{2.5}$ , and especially the organic fraction ( $\text{OM}_{\text{PM}_1}$  and  $\text{OC}_{\text{PM}_{2.5}}$ ), appear to be systematically underestimated by the ref-VBS-GECKO model.

**Table 5.3 – Statistical results calculated on daily averaged concentrations for the ref-VBS-GECKO simulations and differences between ref-VBS-GECKO and H<sub>2</sub>O statistical indicators.**

	Observations		VBS-GECKO results					Differences with H <sub>2</sub> O results				
	Number -	Mean ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Mean ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	RMSE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	R -	MFB -	MFE -	$\Delta$ mean (%)	$\Delta$ RMSE (%)	$\Delta$ R -	$\Delta$ MFB (dist from 0)	$\Delta$ MFE -
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	2002	9.07	7.65	6.14	0.42	-0.09	0.37	+5.52	-1.76	+0.01	-0.05	-0.01
<b>OM<sub>PM1</sub></b>	237	3.24	1.93	2.28	0.79	-0.47	0.57	+31.3	-11.6	-0.04	-0.25	-0.17
<b>OC<sub>PM2.5</sub></b>	235	2.52	2.59	1.75	0.57	-0.16	0.51	+15.6	+5.42	+0.02	-0.17	-0.08

Comparing ref-VBS-GECKO statistical results with H<sub>2</sub>O statistical results, the simulated daily averaged PM<sub>2.5</sub> concentrations over the 36 stations appear to be weakly sensitive to the SOA formation mechanism used in the model. Only a slight improvement due to an increase in simulated PM<sub>2.5</sub> concentrations of about 5.5% is observed with the ref-VBS-GECKO model configuration. Concerning simulated OC<sub>PM2.5</sub> over the 13 measurement stations, the ref-VBS-GECKO parameterisation leads to an increase of the simulated concentration (+ 15.6 %), ultimately leading to a clear improvement of MFE, MFB and correlation. Nevertheless, using the ref-VBS-GECKO configuration instead of the H<sub>2</sub>O configuration increases RMSE (+5%), owing to a substantial overestimation of OA. The main differences between the two organic aerosol modules lie on OM<sub>PM1</sub> with simulated ref-VBS-GECKO concentrations higher than H<sub>2</sub>O by 31.5%. As simulated OM<sub>PM1</sub> concentrations were highly underestimated using the former H<sub>2</sub>O configuration compared to observations (6 stations), the ref-VBS-GECKO configuration improve RMSE, MFB and MFE.





**Figure 5.3** – Measured (black) and simulated (with H<sub>2</sub>O in blue and ref-VBS-GECKO in red) temporal evolution of daily averaged OM<sub>PM1</sub> concentrations (panels a, b, d and e) OC<sub>PM2.5</sub> concentrations (panels c, f and h) and PM<sub>2.5</sub> concentrations (panel g). Top panels are for stations influenced by anthropogenic sources in France (FR0020R station, a), Germany (DE0044R station, b) and Netherland (NL0644R station, c), middle panels are stations in remote areas in Finland (FIO050R station, d), Norway (NO0002R station, d) and Poland (PL0005R station, e) and bottom panels are for a station located in a remote area in Slovenia (g and h).

Figure 5.3 shows comparisons between the measured and the simulated daily averaged temporal evolutions of OM<sub>PM1</sub>, OC<sub>PM2.5</sub> and/or PM<sub>2.5</sub> concentrations at the 7 selected stations. Figure 5.4 shows the measured and simulated mean diurnal profiles at the 4 stations providing OM<sub>PM1</sub>. Simulations capture qualitatively the observed feature of the daily averaged time series for PM<sub>2.5</sub>, OC<sub>PM2.5</sub> and OM<sub>PM1</sub>, and the mean diurnal profiles for OM<sub>PM1</sub>. At stations dominantly impacted by biogenic sources, OA concentrations simulated with ref-VBS-GECKO are higher than those simulated with H<sub>2</sub>O, leading to a better agreement with measurements (see Fig. 5.3.d to h and Fig. 5.4.c and d). However, day/night variations of OM<sub>PM1</sub> seem to be overstated. At stations influenced by anthropogenic air masses, OA concentrations are weakly influenced by the organic aerosol module (see Fig. 5.3.a to c and Fig. 5.4.a and b). OA concentrations simulated with ref-VBS-GECKO are substantially underestimated, differences exceeding -50% for OM<sub>PM1</sub> concentrations at the FR0020R and DE0044R stations as well as for OC<sub>PM2.5</sub> concentrations at the NL0644R station.

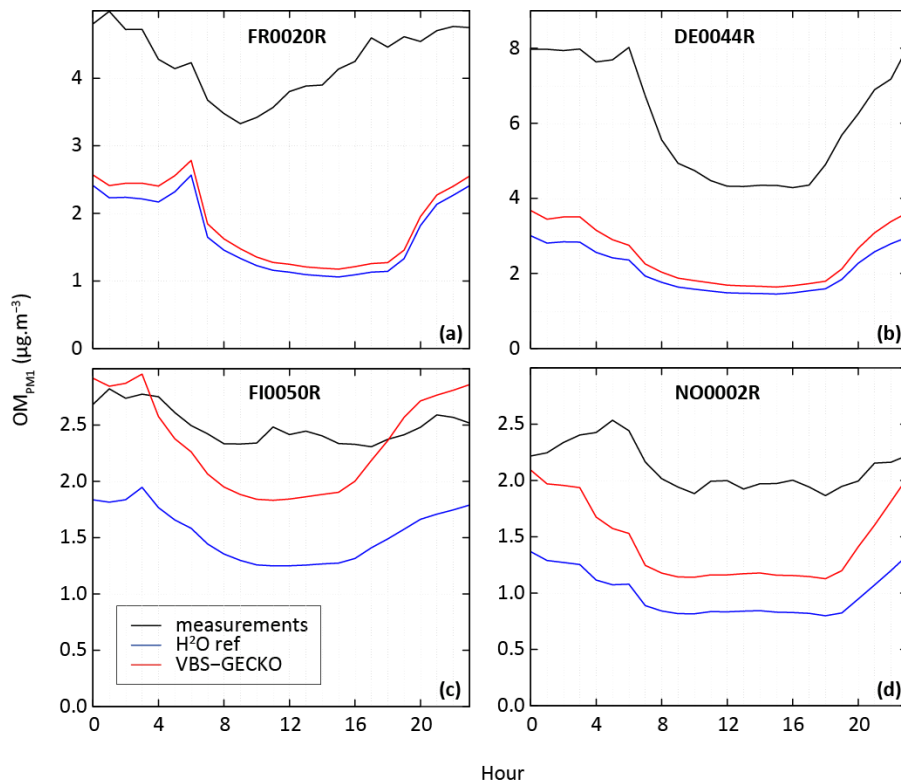


Figure 5.4 – Measured (black) and simulated mean diurnal profile (in UTC) with the H<sup>2</sup>O model configuration (blue) and the ref-VBS-GECKO model configuration (red) for OM<sub>PM1</sub> concentration at stations influenced dominantly by anthropogenic sources (FR0020R (a) and DE0044R (b)) and by biogenic sources (FI0050R (c) and NO0002R (d)).

## 4. Sensitivity to the parameterization properties

Sensitivity tests were performed to assess the VBS-GECKO parameterization, evaluate the consistency of the modelling results and examine some hypotheses that may explain the gaps between measurement and simulated values. Sensitivities to hydro-solubility, gaseous ageing, NO<sub>x</sub> regimes and volatility were studied comparing results to the non-modified ref-VBS-GECKO version.

**Table 5.4 – Statistical results calculated on daily averaged concentrations simulated with the various model configurations and differences with the ref-VBS-GECKO configuration statistical indicators given Table 5.3.**

Model configuration		Sensitivity test results					Differences to ref-VBS-GECKO results				
		Mean ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	RMSE ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	R	MFB	MFE	$\Delta$ mean (%)	$\Delta$ RMSE (%)	$\Delta$ R	$\Delta$ MFB (dist from 0)	$\Delta$ MFE
hydro-VBS-GECKO	OM <sub>PM1</sub>	1.93	2.28	0.79	-0.47	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.59	1.75	0.57	-0.16	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
hydro-VBS-GECKO-high	OM <sub>PM1</sub>	2.07	2.17	0.79	-0.41	0.52	+7.43	-4.58	0.00	-0.06	-0.05
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.71	1.73	0.57	-0.11	0.48	+4.80	-0.65	0.00	-0.05	-0.03
k <sub>OH</sub> -VBS-GECKO-low	OM <sub>PM1</sub>	1.87	2.32	0.78	-0.49	0.59	-2.70	+1.90	-0.01	+0.02	+0.02
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.52	1.73	0.57	-0.19	0.53	-2.40	-0.65	0.00	+0.03	+0.02
k <sub>OH</sub> -VB-GECKO-high	OM <sub>PM1</sub>	2.02	2.21	0.79	-0.43	0.54	+4.72	-2.67	0.00	-0.04	-0.03
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.70	1.76	0.57	-0.12	0.49	+4.32	+0.65	0.00	-0.04	-0.02
RRR-VBS-GECKO-low	OM <sub>PM1</sub>	2.11	2.13	0.80	-0.41	0.52	+9.45	-6.48	0.01	-0.06	-0.05
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.82	1.81	0.57	-0.08	0.48	+9.13	+3.92	0.00	-0.08	-0.03
RRR-VBS-GECKO-high	OM <sub>PM1</sub>	1.73	2.42	0.78	-0.54	0.64	-10.1	+6.48	-0.01	+0.07	+0.07
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.36	1.72	0.56	-0.25	0.56	-8.65	-1.30	-0.01	+0.09	+0.05
P <sup>sat</sup> -VBS-GECKO-low	OM <sub>PM1</sub>	2.42	1.92	0.80	-0.31	0.44	+25.6	-15.6	+0.01	-0.16	-0.13
	OC <sub>PM2.5</sub>	3.17	1.99	0.58	0.02	0.45	+22.5	+13.7	+0.01	-0.18	-0.06
P <sup>sat</sup> -VBS-GECKO-high	OM <sub>PM1</sub>	1.47	2.63	0.76	-0.65	0.73	-23.6	+15.6	-0.03	+0.18	+0.16
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.07	1.76	0.56	-0.36	0.63	-19.7	+0.65	-0.01	+0.20	+0.12

#### 4.1. Sensitivity test to hydro-solubility and $H^{\text{eff}}$

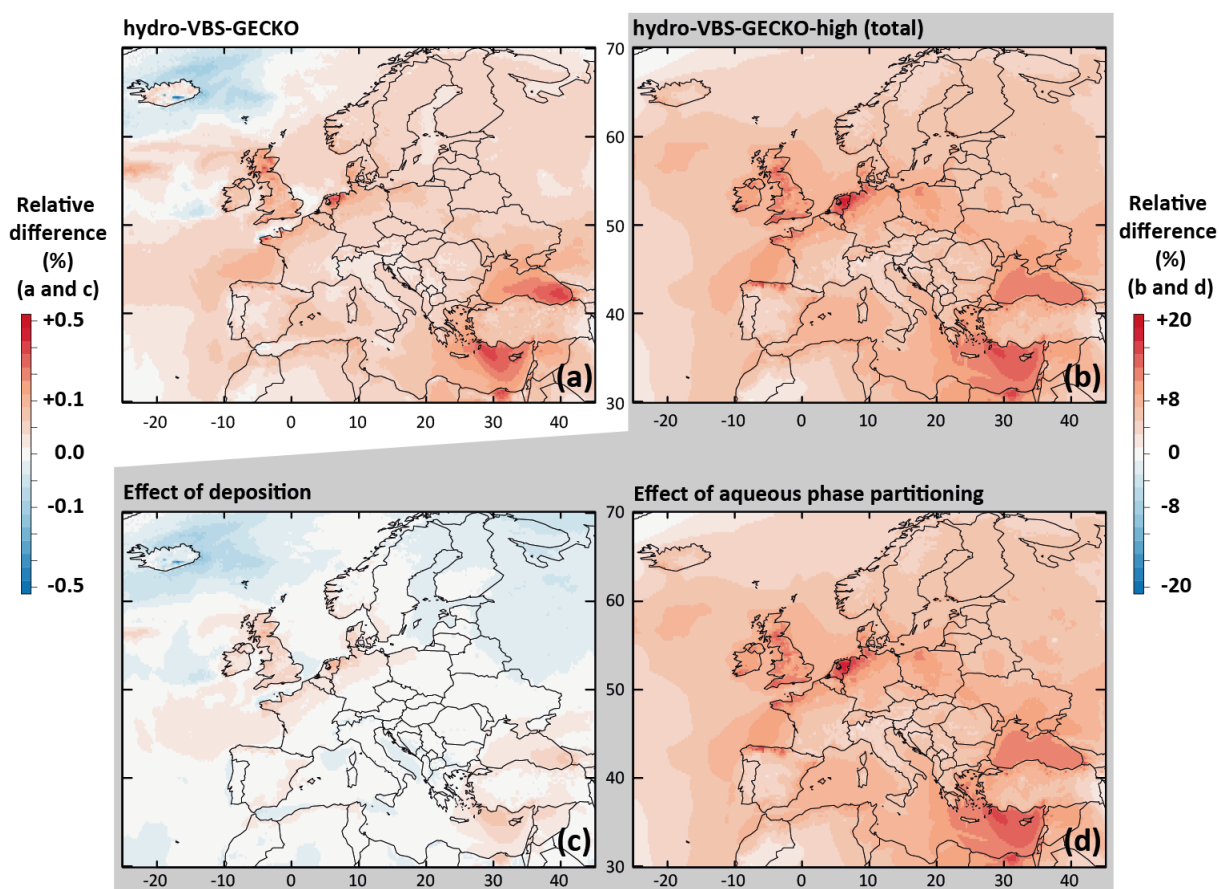
SOA formation from the gas/particle partitioning of hydro-soluble organic compounds into an aqueous phase is now well recognized (e.g. Bregonzio-Rozier et al., 2016; Carlton et al., 2009; Knote et al., 2014). The effective Henry's law constant ( $H^{\text{eff}}$ ) is the key parameter which controls this hydrophilic partitioning. Hydro-soluble organic compounds can also be lost at the surface by dry deposition. In CHIMERE, and according to the deposition scheme of Wesely (1989), the stomatal resistance of organic compounds depends on  $H^{\text{eff}}$ . To analyse the sensitivity of the simulated OA to hydrophilic partitioning and values of  $H^{\text{eff}}$ , the following two simulations were run:

- **Hydro-VBS-GECKO.** In this model configuration, VB(1-7) can condense on both organic and water phases of particles. Aqueous-phase partitioning is computed according to Henry's law, assuming the particle phase behave as an ideal well mixed homogeneous

aqueous phase. Deposition of VB(1-7) was already taken into account in the reference model configuration and was kept unchanged.

- **Hydro-VBS-GECKO-high.** This model configuration is identical to the hydro-VBS-GECKO configuration above, except that the original  $H^{\text{eff}}$  of each VB are multiplied by 100. The new  $H^{\text{eff}}$  values correspond to the upper values of the  $H^{\text{eff}}$  distribution of secondary organic compounds contributing to a given volatility bin (see Lannuque et al., 2018).

The relative difference on the simulated mean OA concentrations between Hydro-VBS-GECKO (respectively Hydro-VBS-GECKO-high) and ref-VBS-GECKO is given Fig. 5.5.a (respectively Fig. 5.5.b) for the two-month period. Figure 5.5.a shows that considering aqueous phase partitioning of the VBS-GECKO species leads to variations on the simulated mean OA concentrations below  $\pm 0.5\%$ . Table 4 shows no significant modification in the statistical results for this simulation. The values of  $H^{\text{eff}}$  set to each volatility bin increase when the volatility decreases (see Table 5.1), meaning that the less volatile species are also more prone to condense into the aqueous phase. Adding a hydrophilic partitioning does therefore not increase substantially the concentrations of organic species in the condensed phases.



**Figure 5.5 – Relative differences on the simulated mean OA concentrations between (a) the Hydro-VBS-GECKO and the ref-VBS-GECKO and (b) the Hydro-VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period. Bottom panels represent relative differences on the simulated mean OA concentrations between the Hydro-VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO due to variation in deposition (c) or partitioning (d).**

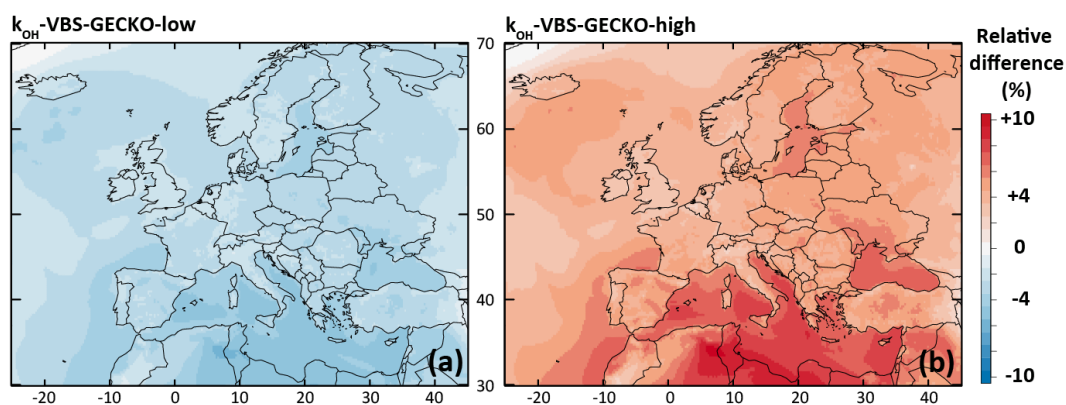
The Hydro-VBS-GECKO-high configuration increases the mean simulated OA concentrations by  $\sim 10\%$ , with a maximal increase reached over Benelux ( $\sim +20\%$ , see Fig. 5.5.b). The contribution of the deposition and the partitioning processes are shown in Fig. 5.5.c and 5.5.d respectively. Changes due to deposition appear negligible (below  $\pm 0.2\%$ ) compared to the changes due to the aqueous partitioning ( $\sim +10\%$ ). According to the Wesely (1989) parameterization used for deposition, water solubility contributes to the surface resistance only. Knote et al. (2014) have shown that deposition is not limited by the surface resistance for  $H_{\text{eff}}$  greater than  $10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . In the ref-VBS-GECKO, this threshold corresponds to the VB(3-7) nominal  $H_{\text{eff}}$  values, i.e. to the volatility bins partitioning mainly to OA. OA concentrations are therefore not sensitive to an increase of the  $H_{\text{eff}}$  values. The increase of  $H_{\text{eff}}$  by a factor of 100 makes possible hydrophilic partitioning of the most volatile bins that would not have condensed otherwise and leads to an increase of simulated OA concentrations. The maximum relative changes simulated over Benelux are mainly linked to the high relative humidity encountered in this area and the low simulated

OA concentrations (see Fig. 5.2.a). This model configuration improves slightly the RMSE, MFB and MFE calculated on  $OM_{PM1}$  and  $OC_{PM2.5}$  mass concentrations (see Table 5.4). According to these tests, SOA production due to the hydrophilic partitioning of the various VB(1-7) of the VBS-GECKO parameterization is expected to be a minor process.

## 4.2. Sensitivity test to ageing rates and OH radical concentrations

In the VBS-GECKO parameterization, the same rate constant is set for the VB(1-7) reactions with OH ( $k_{OH} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Timescale for aging is therefore driven by the OH concentrations simulated by the CTM. Simulated OH concentrations depend on the gas phase chemical mechanisms used in the CTM, with differences on OH concentrations reaching up to 45% between mechanisms (Sarwar et al., 2013). Two simulations were run with modified  $k_{OH}$  to examine the sensitivity of SOA production to the rate of chemical ageing:

- **$k_{OH}$ -VBS-GECKO-low.** In this model configuration, the VB(1-7)+OH rate constants are divided by a factor 2, i.e.  $k_{OH}^{low} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- **$k_{OH}$ -VBS-GECKO-high.** In this model configuration, the VB(1-7)+OH rate constants are multiplied by a factor 2, i.e.  $k_{OH}^{high} = 8.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 5.6 – Relative differences on the simulated mean OA concentrations between (a) the  $k_{OH}$ -VBS-GECKO-low and the ref-VBS-GECKO model configurations and (b) the  $k_{OH}$ -VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period.**

The relative difference on the simulated mean OA concentrations between  $k_{OH}$ -VBS-GECKO-low (respectively  $k_{OH}$ -VBS-GECKO-high) and ref-VBS-GECKO is given Fig. 5.6.a (respectively Fig. 5.6.b). A slight variation of simulated OA concentrations is found (lower than  $\pm 10\%$ ), with simulated OA concentrations decreasing with the decrease of ageing rates and *vice versa*. This

result highlights that the gas-phase ageing of volatility bins in the VBS-GECKO parameterization promotes functionalization (formation of less volatile bins) rather than fragmentation (formation of more volatile bins), as already shown with tests conducted in box model (Lannuque et al., 2018). The highest relative differences are located over the Mediterranean Sea and North Africa, i.e. areas showing high OH and low OA concentrations (below  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ , see Fig. 5.2.a). The  $k_{\text{OH}}$ -VBS-GECKO-high configuration improves statistics, due to an overall increase of the simulated OA concentrations (and contrariwise for the  $k_{\text{OH}}$ -VBS-GECKO-low configuration) (see Table 5.4). However, the sensitivity of SOA to the gas-phase ageing of the volatility bins remains weak and aging rates is likely not a major source of uncertainty.

### 4.3. Sensitivity test to the NO<sub>x</sub> regime

Similar to the OH discussion above, simulated HO<sub>2</sub> and NO concentrations are provided by the CTM and are linked to the gas phase chemical mechanism used. The concentrations of these two species determine the value of the RRR ratio and therefore drive the aging scheme for the various VB(1-7) (Lannuque et al., 2018). A sensitivity test was performed to examine the sensitivity of the simulated OA to the chemical regime. HO<sub>2</sub> or NO concentrations can hardly be modified without changing all the simulation conditions. Here, two simulations were run modifying the  $k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}$  value used to calculate the RRR:

- **RRR-VBS-GECKO-low.** In this model configuration, RRR ratio is calculated with  $k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}$  multiplied by 2, i.e.  $k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}^{\text{RRRlow}} = 4.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- **RRR-VBS-GECKO-high.** In this model configuration, RRR ratio is calculated with  $k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}$  divided by 2, i.e.  $k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}^{\text{RRRhigh}} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

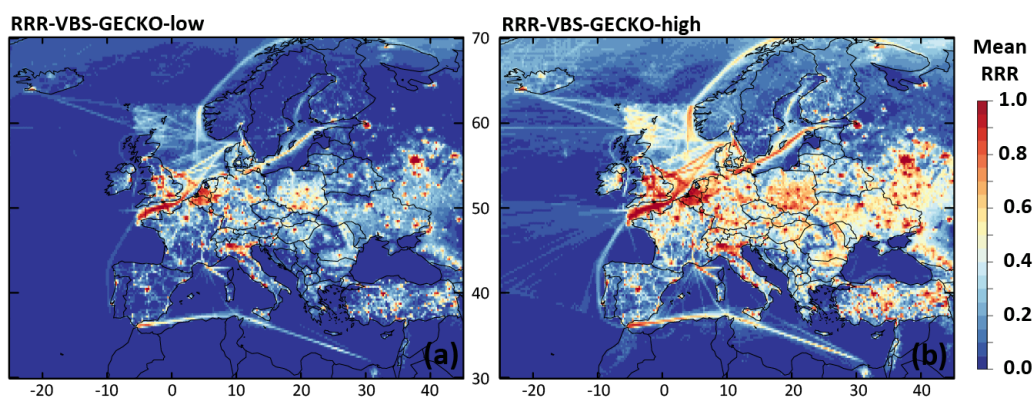
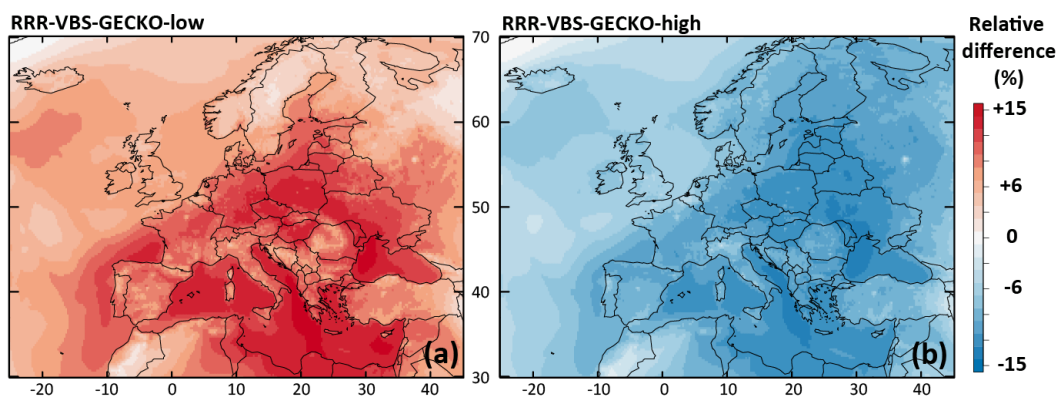


Figure 5.7 – Mean RRR over Europe during the two-month period for (a) the RRR-VBS-GECKO-low and (b) the RRR-VBS-GECKO-high model configurations.

Figure 5.7 presents the mean RRR ratio during the two-month period for both RRR-VBS-GECKO-low (Fig. 5.7.a) and RRR-VBS-GECKO-high model configurations (Fig. 5.7.b). The entire range of RRR ratio (from free  $\text{NO}_x$  to high  $\text{NO}_x$  conditions) is covered over Europe whatever the model configuration for RRR calculation. As expected, the urban, industrial and intense shipping transport areas such as Paris, the Channel, Benelux, northern Italy or Moscow are systematically in the high  $\text{NO}_x$  regime (RRR close to 1) whereas remote areas over the seas (away from shipping tracks) are systematically in the  $\text{NO}_x$  free regime (RRR close to 0). Between these two extremes, the RRR ratio depends on the environmental and meteorological conditions at the location and, in this sensitivity study, on the model configuration for the RRR calculation. Current parameterizations for SOA formation only consider two extreme regimes corresponding to a high- $\text{NO}_x$  and a low- $\text{NO}_x$  condition. Criteria used to define high and low  $\text{NO}_x$  differ from a study to another one but the parameterizations are usually optimized at  $\text{NO}_x$  values typical of rural conditions for low  $\text{NO}_x$  (corresponding to a RRR ratio of  $\sim 0.6$ ) and typical of urban conditions for high  $\text{NO}_x$  (corresponding to a RRR ratio of  $\sim 1$ ) (e.g. Hodzic et al., 2014; Lane et al., 2008). The range of RRR between 0.0 and 0.6 is therefore not considered in most of the parameterizations, although substantial changes in SOA formation were found within this range of RRR (Lannuque et al., 2018).



**Figure 5.8 – Relative differences on the simulated mean OA concentrations between (a) the RRR-VBS-GECKO-low and the ref-VBS-GECKO model configurations and (b) between the RRR-VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period.**

The relative difference on the simulated mean OA concentrations between RRR-VBS-GECKO-low (respectively RRR-VBS-GECKO-high) and ref-VBS-GECKO is given Fig. 5.8.a (respectively Fig. 5.8.b). Results show variations of simulated mean OA concentrations smaller than  $\sim 15\%$ . In agreement with previous studies, an increase (decrease) of RRR ratio leads to a decrease (increase) of the simulated OA concentrations (e.g. Donahue et al., 2005; Lannuque et al., 2018; Ng et al., 2007). As expected, the variation is weaker over areas having either an RRR ratio close



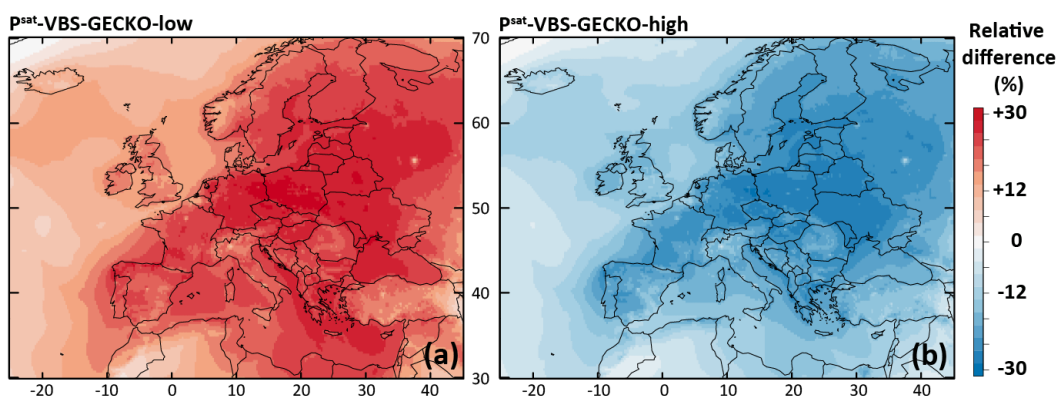
to 0 or 1, the NO<sub>x</sub> regime remaining unchanged among the model configurations. The highest relative differences on OA are found over continental rural areas, i.e. areas showing the largest variation of RRR among model configurations. Large relative differences are also found over the Mediterranean Sea, owing in part to the low simulated OA concentrations. Similar to the  $k_{OH}$  sensitivity tests, the RRR-VBS-GECKO-low configuration increases the overall OA concentrations and improves statistical indicators, and contrariwise for the RRR-VBS-GECKO-high configuration. Sensitivity on RRR values appears weak enough to likely not be a major source of uncertainty for the VBS-GECKO parameterization.

#### 4.4. Sensitivity test to volatility and $P^{sat}$

The saturation vapour pressure,  $P^{sat}$ , of secondary organic compounds was estimated using structure activity relationships (SAR) (see Lannuque et al., 2018). Estimated  $P^{sat}$  can typically vary within one order of magnitude according to the SAR used (e.g. Valorso et al., 2011). Two simulations were run to examine the sensitivity of SOA to the uncertainties in  $P^{sat}$ :

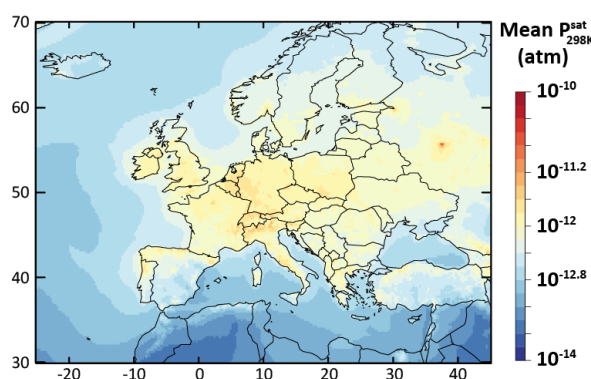
- **$P^{sat}$ -VBS-GECKO-low.** In this model configuration, the nominal  $P^{sat}$  values of VB(1-7) are divided by 10.
- **$P^{sat}$ -VBS-GECKO-high.** In this model configuration, the nominal  $P^{sat}$  values of VB(1-7) are multiplied by 10.

As OA concentration directly contributes to the partitioning, these two simulations can also be considered as a sensitivity test to the simulated OA concentrations.



**Figure 5.9 – Relative difference on the simulated mean OA concentrations between (a) the  $P^{sat}$ -VBS-low and the ref-VBS-GECKO model configurations and (b) between the  $P^{sat}$ -VBS-GECKO-high and the ref-VBS-GECKO model configurations for the two-month period.**

The relative difference on the simulated mean OA concentrations between  $P^{\text{sat-VBS-GECKO-low}}$  (respectively  $P^{\text{sat-VBS-GECKO-high}}$ ) and  $\text{ref-VBS-GECKO}$  is given Fig. 5.9.a (respectively Fig. 5.9.b). Shifting the volatility of the VB(1-7) by one order of magnitude leads to an overall change in the simulated mean OA concentrations of about -25% (+25%) when  $P^{\text{sat}}$  is increased (decreased). A weaker sensitivity is observed over urban areas, such as Paris or Moscow. This behaviour is mainly linked to the simulated volatility of OA in the  $\text{ref-VBS-GECKO}$  simulations. Figure 5.10 shows the mean volatility of OA over Europe for the reference configuration. Simulated OA contributors are mainly low volatile species (with mean  $P^{\text{sat}_{298\text{K}}}$  between  $10^{-10}$  and  $10^{-14}$  atm), the highest values being found over urban areas (less aged OA), and the lowest values found over areas close to the boundaries of the domain (linked to a boundary effect in the model). A shift in volatilities over these two types of site has a lower impact on OA concentrations, OA mean volatilities being either too high (mean  $P^{\text{sat}_{298\text{K}}} \approx 10^{-10}$  atm, upon urban areas) or too low (mean  $P^{\text{sat}_{298\text{K}}} \approx 10^{-14}$  atm, upon boundary areas) for a change in  $P^{\text{sat}}$  to substantially impact the partitioning. The largest effect is typically observed over central Europe where OA contributors show intermediate mean volatilities (mean  $P^{\text{sat}_{298\text{K}}} \approx 10^{-12}$  atm).



**Figure 5.10 – Simulated average volatility of OA in term of  $P^{\text{sat}_{298\text{K}}}$  upon Europe during the July-August 2013 period for the  $\text{ref-VBS-GECKO}$  model configuration.**

Statistically, the  $P^{\text{sat-VBS-GECKO-low}}$  configuration is the only configuration matching the performance goal for all the simulated OA concentrations ( $\text{OC}_{\text{PM}_{2.5}}$  and  $\text{OM}_{\text{PM}_1}$ ) (see Table 5.4). For  $\text{OC}_{\text{PM}_{2.5}}$ , RMSE is however higher than in reference configuration. Simulated OA concentrations appear to be sensitive to uncertainties in the estimated vapour pressures for the numerous OA contributors considered during the development of the VBS-GECKO parameterization.

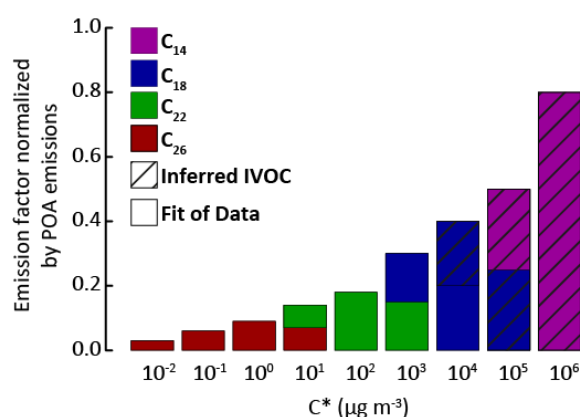
## 5. Sensitivity to IVOC emissions from vehicle exhausts

IVOC have been shown to be a substantial source of SOA in the plume of megacities (e.g. Hodzic et al., 2010; Tsimpidi et al., 2010). A large fraction of these IVOC is expected to be first emitted in the condensed phase, and to rapidly volatilize with atmospheric dilution (Robinson et al., 2007). Robinson et al. (2007) assumed that IVOC emissions were equal to 150% of POA emissions, consistent with the Schauer et al. (1999) emission data for 1995 medium-duty diesel vehicles. Recent studies have measured IVOC emissions from (i) exhausts of a light-duty gasoline vehicle fleet and (ii) exhausts of both heavy-duty and medium-duty diesel vehicle fleets (Zhao et al., 2015b, 2016b). Experiments on gasoline vehicles have been processed on a 42 vehicle fleet and experiments on diesel vehicles have been processed on 6 vehicles representative of the transportation fleet in North America. In both cases, Zhao et al. (2015b, 2016b) have shown that a stronger correlation can be found between IVOC and VOC emissions ( $R^2$  equal to 0.92 and 0.98 for gasoline and diesel exhausts, respectively) than between IVOC and POA emissions ( $R^2$  equal to 0.76 and 0.61 for gasoline and diesel exhausts, respectively). Zhao et al. (2015b, 2016b) have estimated that IVOC emissions represent about 4% of NMVOC emissions in cold-start cycle to about 16% in hot-start cycle for light-duty gasoline vehicles, and about  $60 \pm 10$  % of NMVOC emissions for heavy-duty and medium-duty diesel vehicles.

In this study, the VBS-GECKO parameterization was used to examine the sensitivity of SOA to IVOC emissions from traffic and transport (SNAP 7 and 8). The following five model configurations, based on different emission scenarios, were designed for that purpose:

- **IVOC<sub>150POA</sub>**. In this model configuration, IVOC emissions are set to 150% of the POA emissions, based on Robinson et al. (2007).
- **IVOC<sub>4VOC</sub>**. In this configuration, IVOC emissions are set to 4% of NMVOC emissions, based on Zhao et al. (2016b) for gasoline vehicles in cold-start cycle.
- **IVOC<sub>16VOC</sub>**. In this configuration, IVOC emissions are set to 16% of NMVOC emissions, based on Zhao et al. (2016b) for gasoline vehicles in hot-start cycle.
- **IVOC<sub>30VOC</sub>**. In this configuration, emissions are set to 30% of NMVOC emissions, assuming a mixing of diesel and gasoline vehicle fleets.
- **IVOC<sub>65VOC</sub>**. In this configuration, IVOC emissions are set to 65% of NMVOC emissions, based on Zhao et al. (2015b) for diesel vehicles.

As in the reference model configuration, POA are distributed into SVOC with a SVOC/POA ratio of 1 in these sensitivity tests for traffic and transport emissions. SVOC and IVOC constitute a complex mixture of linear, branched and cyclic alkanes, alkenes and aromatics (Fraser et al., 1997; Gentner et al., 2012; Schauer et al., 1999, 2002). The molecular composition of S/IVOC emitted in the atmosphere by fossil fuel combustion is however still poorly documented. S/IVOC at emission were thus considered to be distributed into the 9 volatility bins given by Robinson et al. (2007), with the provided fraction of SVOC in each SVOC volatility bin, and of IVOC in each IVOC volatility bin. The VBS-GECKO parameterizations for C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>22</sub> and C<sub>26</sub> 1-alkenes and n-alkanes were used as surrogate mechanisms for S/IVOC. The C<sub>14</sub> to C<sub>26</sub> VBS-GECKO's n-alkanes and 1-alkenes were distributed according to their volatility into the 9 volatility bins of Robinson et al. (2007). Correspondences are shown in Figure 5.11, for the example of the IVOC<sub>150POA</sub> model configuration. The distribution of alkanes and alkenes was estimated based on (i) the EMEP guidebook (<https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016>), providing speciation data for emissions for various types of vehicles and (ii) the COPERT4 software (Ntziachristos et al., 2009) providing data for a vehicle fleet. Data are only available for light compounds and are here extrapolated to the heavy ones for the needs of the study. Thus, 75 % of the S/IVOC species are here assumed to be alkanes and 25 % alkenes. The SVOC total emissions and distributions over volatility bins are unchanged between each simulation. The distribution of IVOC among volatility bins is also unchanged but the total IVOC emissions are modulated according to the assumptions on IVOC emissions. Table 5.5 gives the speciation of VBS-GECKO species for the various model configurations and the VBS-GECKO mechanism for S/IVOC is presented in Table 5.S3 of supplementary material.

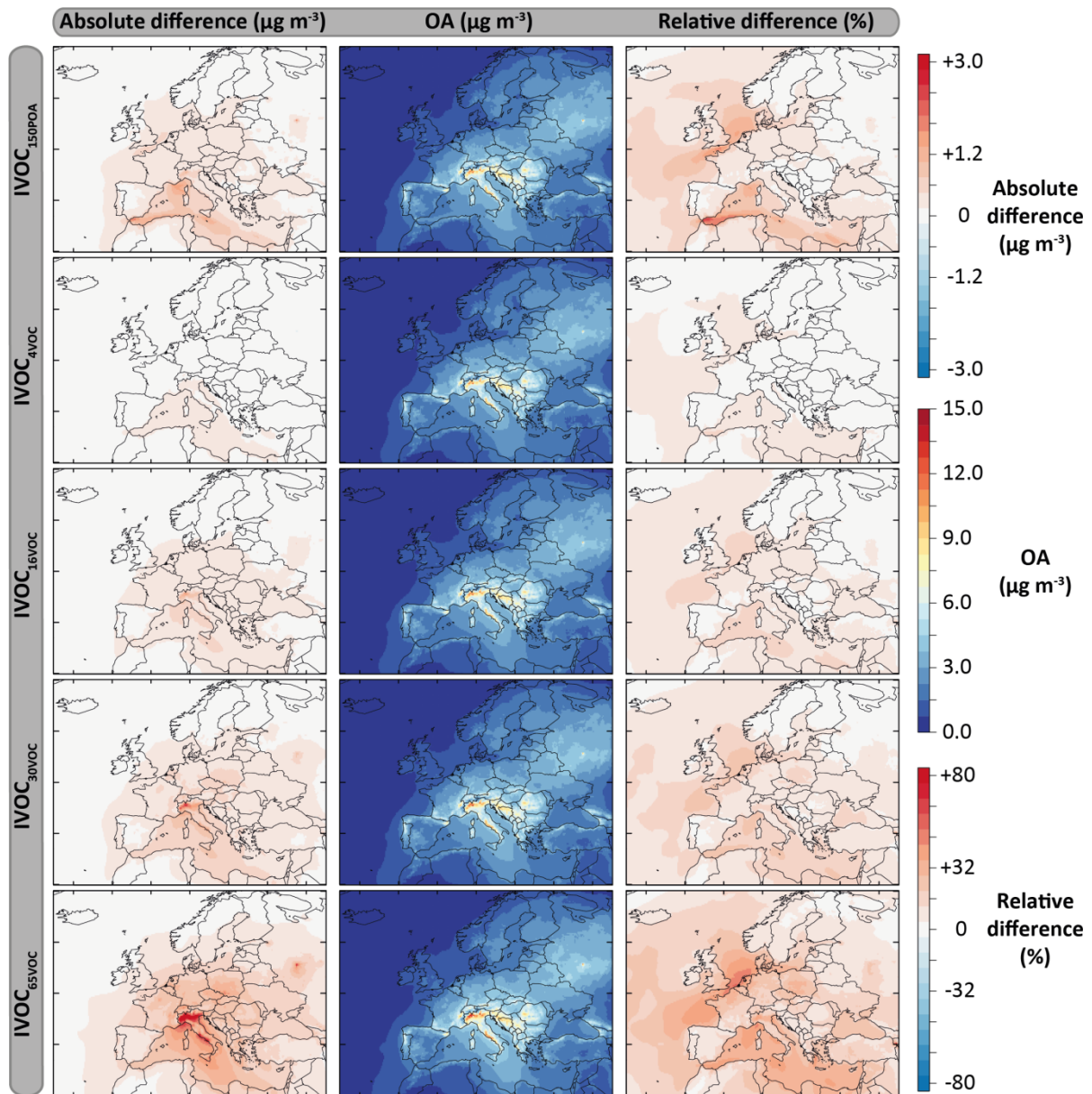


**Figure 5.11 – Distribution of the VBS-GECKO species into the SVOC and IVOC volatility bins of Robinson et al. (2007). Normalized emission factors by POA emissions for IVOC are used for the IVOC<sub>150POA</sub> model configuration.**

**Table 5.5 – Distribution of the VBS-GECKO surrogate species for IVOC emission in the various model configurations.**

Model configuration	Species			
	C14	C18	C22	C26
150 % POA	105 % of POA	80 % POA	40 % of POA	25 % of POA
4 % VOC	2.8 % of NMVOC	35 % of POA + 1,2 % of NMVOC	40 % of POA	25 % of POA
16 % VOC	11.2 % of NMVOC	35 % of POA + 4.8 % of NMVOC	40 % of POA	25 % of POA
30 % VOC	21 % of NMVOC	35 % of POA + 9 % of NMVOC	40 % of POA	25 % of POA
65 % VOC	45.5 % of NMVOC	35 % of POA + 19.5 % of NMVOC	40 % of POA	25 % of POA

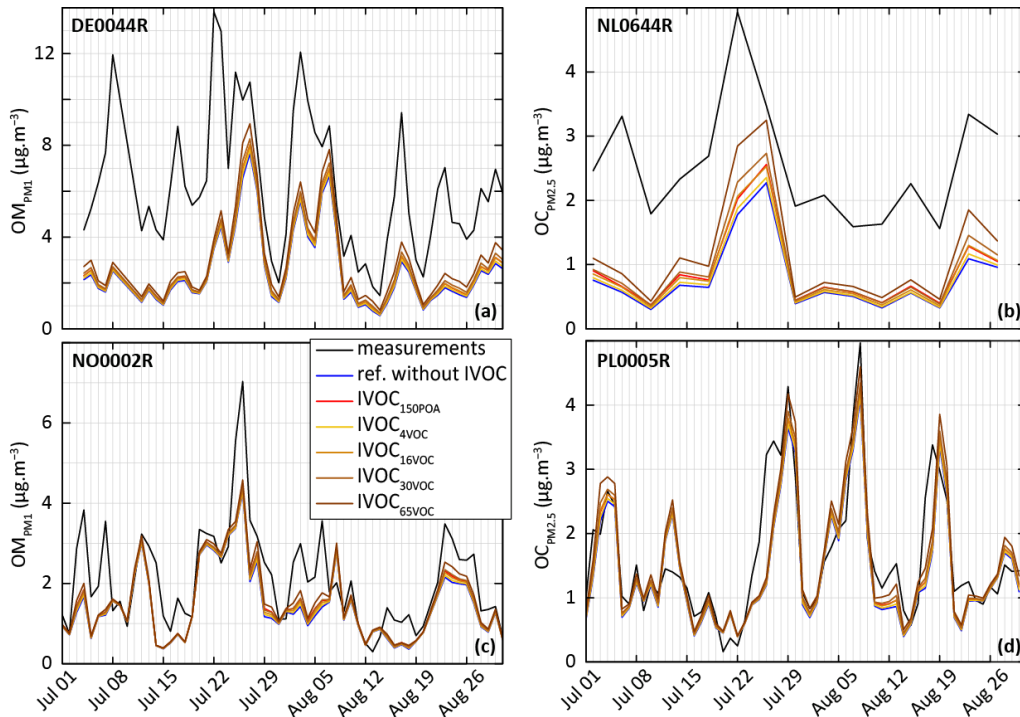
Figure 5.12 shows the mean OA mass concentrations simulated for the 5 IVOC emission configurations, and the absolute and relative differences with the ref-VBS-GECKO simulation without IVOC emissions. Table 5.6 presents the statistical results calculated on daily averaged concentrations (RMSE, correlation coefficients, MFE and MFB) for the different IVOC emission configurations, and their difference with those of the ref-VBS-GECKO configuration. As discussed previously, the highest concentrations are simulated over northern Italy (see Fig. 5.2). For this area, accounting for IVOC emissions increases the simulated concentrations of OA up to  $3 \mu\text{g m}^{-3}$  with the IVOC<sub>65VOC</sub> model configuration. As expected, OA concentration increases when IVOC emissions over Europe are taken into account during the simulated period, with an overall mean increase of about 2, 5, 10 and 20% for the IVOC<sub>4VOC</sub>, IVOC<sub>16VOC</sub>, IVOC<sub>30VOC</sub> and IVOC<sub>65VOC</sub> configuration, respectively. The relative differences show large increases of OA concentrations (reaching +40%) over a large area including North Sea and Benelux for the IVOC<sub>65VOC</sub> configuration, owing to the low simulated OA concentrations with the ref-VBS-GECKO configuration. The IVOC<sub>150POA</sub> configuration leads to mean OA mass concentrations lying between the IVOC<sub>16VOC</sub> and the IVOC<sub>30VOC</sub> configurations. Area showing substantial changes in simulated OA are however different between these model configurations. In the IVOC<sub>150POA</sub> configuration, the largest OA increase is simulated over the Channel and Gibraltar's Detroit (up to +80%). These results were expected for this model configuration based on POA emissions. Indeed, ships are one of the most important emitter of POA but emit a relatively small amount of NMVOC. For example, the EMEP inventory for 2013 estimates an average NMVOC/POA emission ratio of  $\sim 4$  for road traffic in Europe and  $\sim 0.4$  for shipping in the studied domain.



**Figure 5.12 – Mean OA mass concentrations simulated with the model configurations including the IVOC emissions for the July-August 2013 period over Europe (second column), and absolute and relative differences with the ref-VBS-GECKO model configurations (left and right columns respectively). Results are given for the following model configurations: IVOC<sub>150POA</sub> (first row), IVOC<sub>4VOC</sub> (second row), IVOC<sub>16VOC</sub> (third row), IVOC<sub>30VOC</sub> (fourth row) and IVOC<sub>65VOC</sub> (fifth row).**

Taking into account SOA formation from IVOC precursors improves the statistical indicators for the simulated concentrations of  $\text{OM}_{\text{PM1}}$ . As discussed previously, the ref-VBS-GECKO configuration underestimates  $\text{OM}_{\text{PM1}}$ . Including IVOC emission increases the mean  $\text{OM}_{\text{PM1}}$  concentrations at the stations of about 5, 2, 5, 7 or 13% for the IVOC<sub>150POA</sub>, IVOC<sub>4VOC</sub>, IVOC<sub>16VOC</sub>, IVOC<sub>30VOC</sub> or IVOC<sub>65VOC</sub> configuration, respectively. Increasing IVOC emissions provide better statistical indicators for  $\text{OM}_{\text{PM1}}$ , with MFE and MFB significantly closer to the performance goal

(MFE decreases by 0.06 and |MFB| decreases by 0.09 between IVOC<sub>4VOC</sub> and IVOC<sub>65VOC</sub> configurations, see Table 5.6). For OC<sub>PM2.5</sub> however, the opposite trend is observed with a degradation of the statistical indicators (Table 5.6). The ref-VBS-GECKO configuration leads to a slight overestimation of OC<sub>PM2.5</sub> concentrations over some stations (e.g. SI0008R, see Fig. 5.3) and adding the SOA source from IVOC strengthens the deviation (up to about +30% of RMSE for the IVOC<sub>65VOC</sub> configuration), even if the correlation is not significantly modified.



**Figure 5.13 – Measured and simulated (for the ref-VBS-GECKO configuration without IVOC and the different model configuration considering IVOC emissions) temporal evolution of daily averaged OM<sub>PM1</sub> concentrations (panels a and c) and OC<sub>PM2.5</sub> concentrations (panels b and d). Top panels are for stations close to anthropogenic sources in Germany (DE0044R station, a) and Netherland (NL0644R station, b) and bottom panels for stations in remote areas in Norway (NO0002R station, c) and Poland (PL0005R station, d).**

IVOC oxidation appears to be a significant SOA source at some locations (e.g. the NL0644R station), especially in the IVOC<sub>30VOC</sub> and IVOC<sub>65VOC</sub> configuration. However, the resulting OA increase remains too weak to fill in the gaps between observations and simulated data (maximum increase around +40%). For example, time series presented in Figure 5.13 show that adding IVOC emission increases systematically the simulated OA concentrations, but not enough to explain the OA peaks recorded at the anthropogenic stations (see Fig. 5.13.b). Moreover, accounting for IVOC emission strengthens the disagreement of the simulated concentrations with observations over other areas (e.g. at SI0008R station).

**Table 5.6 – Statistical results calculated on daily averaged concentrations simulated with VBS-GECKO considering IVOC emissions and differences with those of the ref-VBS-GECKO (without IVOC) from Table 5.3.**

Model configuration		VBS-GECKO with IVOC results					Differences with ref-VBS-GECKO				
		Mean ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	RMSE ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	R	MFB	MFE	$\Delta$ Mean %	$\Delta$ RMSE %	$\Delta$ R	$\Delta$ MFB (dist from 0)	$\Delta$ MFE
IVOC <sub>150POA</sub>	OM <sub>PM1</sub>	2.02	2.18	0.80	-0.43	0.53	+4.66	-4.38	+0.01	-0.04	-0.04
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.72	1.83	0.57	-0.11	0.5	+5.01	+4.57	0.00	-0.05	-0.01
IVOC <sub>4VOC</sub>	OM <sub>PM1</sub>	1.96	2.24	0.79	-0.46	0.56	+1.55	-1.75	0.00	-0.01	-0.01
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.64	1.79	0.57	-0.15	0.51	+1.93	+2.28	0.00	-0.01	0.00
IVOC <sub>16VOC</sub>	OM <sub>PM1</sub>	2.01	2.20	0.8	-0.44	0.54	+4.14	-3.50	+0.01	-0.03	-0.03
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.73	1.88	0.57	-0.12	0.51	+5.40	+7.42	0.00	-0.04	0.00
IVOC <sub>30VOC</sub>	OM <sub>PM1</sub>	2.06	2.15	0.80	-0.42	0.53	+6.73	-5.70	+0.01	-0.05	-0.04
	OC <sub>PM2.5</sub>	2.84	1.98	0.57	-0.09	0.51	+9.65	+13.1	0.00	-0.07	0.00
IVOC <sub>65VOC</sub>	OM <sub>PM1</sub>	2.18	2.04	0.81	-0.37	0.50	+12.9	-10.5	+0.02	-0.10	-0.07
	OC <sub>PM2.5</sub>	3.10	2.29	0.56	-0.02	0.50	+19.6	+30.8	-0.01	-0.14	-0.01

The various IVOC configurations are aimed to represent different vehicle fleet, from a heavy diesel to a light gasoline vehicle fleet (see above). At a local scale, IVOC emissions from road traffic appear to be a significant source of OA and OA concentrations are dependant to the European fleet type. At a continental scale, the slight variations observed on simulated OA concentrations suggest that IVOC from road traffic are likely not a major source of SOA, whatever the engine nature of the vehicle fleet.

## 6. Tracking OA sources

Apportionment of OA sources is investigated in this section. The study takes into account OA formation from IVOC oxidation and is based on the IVOC<sub>30VOC</sub> model configuration. Figure 5.14 shows the contribution of the various OA sources to the simulated OA concentrations during the July-August 2013 period and the mean daily profiles at two stations located in areas dominantly impacted by anthropogenic air masses (NL0644R and FR0020R) and two stations located in areas dominantly impacted by biogenic air masses (NO0002R and SI0008R). SOA constitutes the main fraction of OA whatever the environment. This secondary fraction typically grows from anthropogenic impacted areas (about 70 % at FR0020R station) to remote areas (about 95 % at SI0008R station). This trend is in agreement with what is usually observed or simulated for

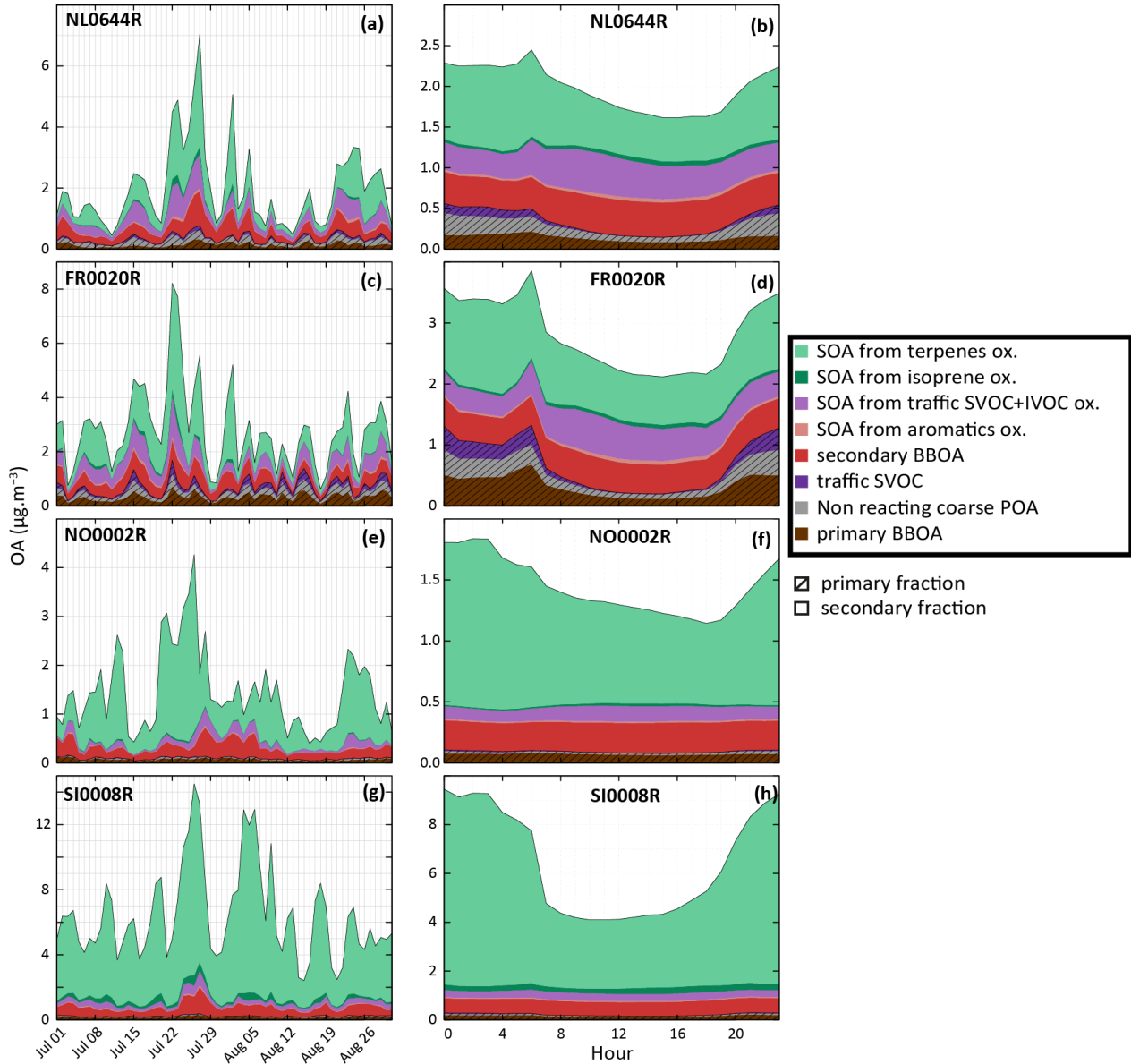


summertime periods (e.g. Aksoyoglu et al. 2011; Belis et al., 2013). For the remote stations N00002R and SI0008R, respectively 82 and 67% of the simulated OA concentration comes from a biogenic source. Contrariwise, anthropogenic sources are the major OA contributors at anthropogenic impacted stations (65 and 60% of OA at the NL0644R and FR0020R stations, respectively).

Among OA biogenic sources, terpene oxidation is clearly found as the major contributor of OA during the summer period, contributing from 35% (at anthropogenic impacted stations) to 80% (at remote stations) of the total OA mass. The 60% increase of OA mass concentration observed in north Europe between H<sup>2</sup>O and VBS-GECKO parameterizations (see Fig. 5.2) is also mainly related to SOA formation from terpene, especially ocimene and limonene. In our simulation, SOA produced by isoprene oxidation does not represent a substantial fraction of OA at the selected measurement stations. The major contribution of isoprene SOA to OA reached about 5% (see Fig. 5.14.h) and is observed at the SI0008R station during diurnal conditions.

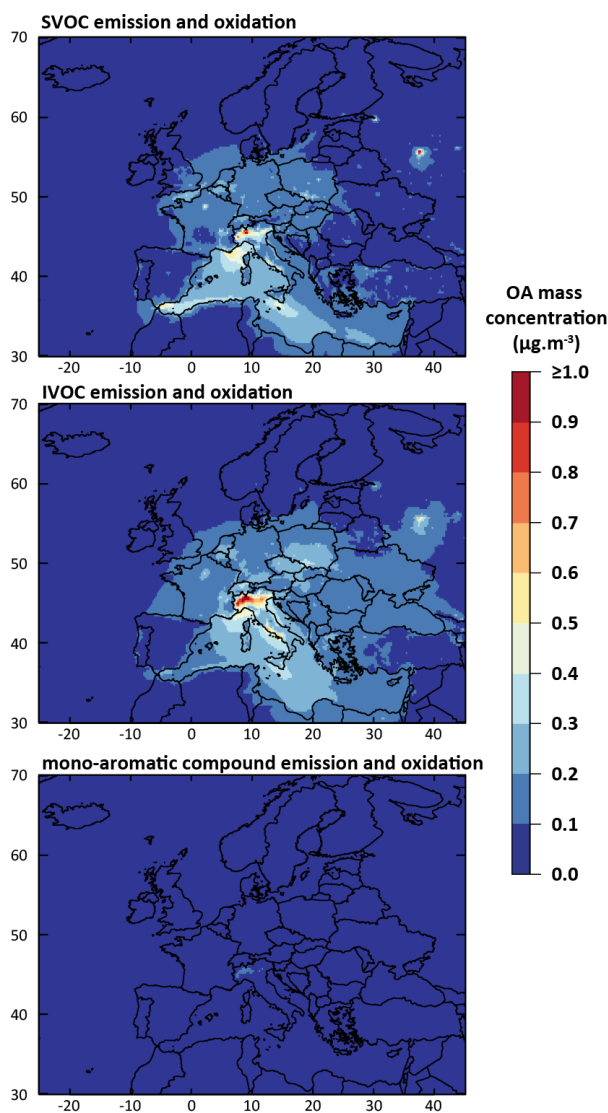
The anthropogenic fraction of OA is found to be dominated by residential biomass burning sources (BBOA). Indeed, according to the temporal factors used in CHIMERE (based on GENEMIS, Ebel et al., 1997; Friedrich, 2000), 4% of annual emissions of residential BBOA occurs during July-August, leading to a non-negligible amount of residential BBOA during summer. This result remains however subject to caution, owing to the large uncertainties in the temporalization of biomass burning emissions in the model. The primary organic fraction (i.e. condensed primary SVOC) from traffic emissions is found to be substantial in the OA budget only at night in urban areas. On the other hand, the secondary organic fraction produced by traffic emissions can represent about 50% of diurnal anthropogenic OA at stations near urban areas (i.e. FR0020R and NL0664R). OA formed by the oxidation of mono-aromatic species is found to be negligible over Europe (less than 0.025  $\mu\text{g m}^{-3}$  on average over the studied domain). Figure 5.15 shows the contribution of traffic emission to the simulated OA concentrations for the July-August 2013 period for 3 categories of precursors: SVOC, IVOC and mono-aromatic compounds. As mentioned above, the OA concentrations from mono-aromatic compound oxidation are negligible compared to concentrations from traffic S/IVOC oxidation. Globally, in our study over Europe, OA concentrations produced from traffic IVOC and SVOC oxidation are of the same order of magnitude. OA from SVOC is locally more important close to sources (i.e. Northern Italy, Moscow, Paris, Gibraltar, etc). OA from IVOC is globally higher far away from the sources, with a higher dispersion over Europe (Fig. 5.15). This higher dispersion is expected owing to the larger

timescale required to produce low volatility species via multistep oxidation processes in the plumes of high emission area.



**Figure 5.14 - Evolution of simulated OA concentrations and distribution function of sources with the IVOC<sub>30VOC</sub> model configuration. Panels a, c, e and g present evolutions of daily average concentrations during the July-August 2013. Panels b, d, f and h present mean daily profiles. Results are shown at two stations influenced by anthropogenic sources in Netherland (NL0644R, a and b) and in France (FR0020R, c and d) and at two stations influenced by biogenic sources in Norway (NL0002R, e and f) and Slovenia (SI0008R, g and h). Primary and secondary BBOA includes compounds from biomass burning. Traffic SVOC includes C<sub>14</sub> to C<sub>26</sub> VBS-GECKO alkanes and alkenes and SOA from traffic SVOC+IVOC includes their oxidation products. SOA from terpenes includes all species produced by  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, limonene, ocimene and humulene oxidation.**

The distributions of OA within the volatility bins (given in Figure 5.S2 of supplementary material) show similar features from one station to another. The results suggest that OA over Europe have relatively low volatility during summertime. Indeed, the VBS-GECKO contributors to OA have very low volatility: ~80% of the OA from VBS-GECKO are volatility bins 7 to 5 (VB7, VB6 and VB5 species), i.e. having vapour pressure at 298 K of  $10^{-14}$ ,  $10^{-12}$  and  $10^{-11}$  atm respectively.



**Figure 5.15 – Mean simulated anthropogenic OA mass concentration formed by the partitioning of species produced from the oxidation of emitted SVOC (a), IVOC (b) and mono-aromatic compound (c) for July-August 2013 over Europe (data from IVOC<sub>30VOC</sub> simulation).**

## 7. Conclusions

The VBS-GECKO parameterization for SOA production has been developed based on explicit mechanisms generated with the GECKO-A tool. The VBS-GECKO parameterization was fitted using box modelling results for a selected set of parent compounds including terpenes, mono-aromatic compounds, linear alkanes and alkenes and for various environmental conditions, including different NO<sub>x</sub> regimes, temperatures, OA loads (Lannuque et al., 2018). In this study, the VBS-GECKO parameterization was evaluated in the CHIMERE β 2017 CTM over Europe during summertime.

The VBS-GECKO parameterization shows good performances to simulate OA concentrations over Europe in the summer. Calculated mean fractional bias and mean fractional error on PM<sub>2.5</sub>, OC<sub>PM2.5</sub> and OM<sub>PM1</sub> satisfy performance criteria of Boylan and Russel (2006). The model configuration including the VBS-GECKO parameterization yields to higher OA concentrations compared to the former reference configuration including the H<sub>2</sub>O parameterization. The deviations between the two configurations are especially marked over northern Europe, with an increase factor of ~60%. Outside this area, the OA increases obtained with the VBS-GECKO configuration are slight. Statistically, using the VBS-GECKO improves the overall MFB, MFE and RMSE and does not modify significantly correlation coefficients. Tests performed to examine the sensitivity of simulated OA concentrations to hydro-solubility, volatility, ageing rates and NO<sub>x</sub> regimes have shown that the VBS-GECKO parameterization provides consistent results that are not subject to large deviations induced by parameters provided by the gas phase mechanism included in the CTM (e.g. HO<sub>x</sub> or NO<sub>x</sub> concentrations). However, the OA concentrations remain underestimated with the VBS-GECKO model configuration, especially in areas with a significant contribution of anthropogenic sources (e.g. reaching a factor of 2.5 for OC<sub>PM2.5</sub> at the NL0644R station in Netherlands). None of the conducted sensitivity test leads to OA variations large enough to fill the gaps between measurements and simulated concentrations at the anthropogenic stations.

The analysis of simulated OA shows that, during summertime, the main fraction is made of secondary matter which represents ~85% of the total mean OA concentration. A large fraction of the simulated OA comes from biogenic sources (between 30 and 85% of the total OA), especially from terpene oxidation which represents ~95% of these biogenic sources. For the conditions examined in this study, OA formed by the oxidation of mono-aromatic compounds appears to be negligible with maximum mean concentrations of 0.025 μg m<sup>-3</sup> over North Sea and

Benelux. Note that ignoring SOA production from these precursors in the model would substantially reduce the number of VB(1-7) species currently considered in the VBS-GECKO parameterization. The simulated OA was found to be made of species having low and extremely low volatilities (LVOC and ELVOC) in remote areas, but also of SVOC closer to major anthropogenic sources.

Finally, IVOC oxidation was added to examine the contribution of this additional source to the SOA budget. Five model configurations with distinct IVOC emissions from traffic were tested and compared using the VBS-GECKO parameterization in CHIMERE. These model configurations aimed to represent various vehicle fleets (from heavy diesel to light gasoline fleets). As expected, considering the emission of IVOC by surface transportation was found to globally increase background OA concentrations. Although SOA production from traffic IVOC oxidation can locally be significant (up to  $\sim +3 \mu\text{g m}^{-3}$  in northern Italy, assuming a full diesel fleet), this additional OA source remains too small to explain the gap between simulated and measured values at stations where anthropogenic sources are dominant. This first application of this new VBS-GECKO parameterization has been shown to provide consistent results. This outcome create motivation to extend the exploration to wintertime conditions, and expand the list of parent compounds considered, in particular to include SOA formation from oxidation of isoprene, sesquiterpenes or organics species emitted by residential biomass burning, a prerequisite to extend the evaluation and analysis to wintertime when this source is dominant. This is the subject of ongoing studies. The VBS-GECKO is a heavy parameterization in term of species number. Calculation time is multiplied by two using the complete VBS-GECKO scheme with IVOC compared to H<sub>2</sub>O. This study has revealed that the number of species can be optimized. For example, because of the low OA concentrations formed, the representation of the SOA formed by the oxidation of mono-aromatic species can be highly simplified and C<sub>10</sub> precursors even removed.

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Wenche Aas, Olivier Favez, Liine Heikkinen and Laurent Poulain for providing ACSM data realized in the framework of the ACTRIS project. This work was financially supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and INERIS. We also thank French Ministry of Ecology for its financial support. Simulations were performed using the TGCC-CCRT super computers.

## 8. Supplementary materials

**Table 5.S1 – The H<sub>2</sub>O mechanism**

Reactions	Kinetic rate parameters (s <sup>-1</sup> or molecule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
ISOP + OH → ISOR + OH	$2.54 \times 10^{-11} \times \exp(408/T)$
ISOP + NO <sub>3</sub> → ISON + NO <sub>3</sub>	$3.03 \times 10^{-12} \times \exp(-448/T)$
ISOR + HO <sub>2</sub> → 0.282 BiPER + 0.030 BiDER + HO <sub>2</sub>	$2.05 \times 10^{-13} \times \exp(1300/T)$
ISOR + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 0.026 BiMT + 0.219 MACR + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$8.40 \times 10^{-14} \times \exp(221/T)$
ISOR + MeO <sub>2</sub> → 0.026 BiMT + 0.219 MACR + MeO <sub>2</sub>	$3.40 \times 10^{-14} \times \exp(221/T)$
ISOR + NO → 0.418 MACR + 0.046 ISON + NO	$2.43 \times 10^{-12} \times \exp(360/T)$
ISOR + NO <sub>3</sub> → 0.438 MACR + NO <sub>3</sub>	$1.20 \times 10^{-12}$
ISON + OH → OH	$1.30 \times 10^{-11}$
ISON + NO <sub>3</sub> → 0.074 BiNIT <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub>	$6.61 \times 10^{-13}$
MACR + NO → NO	$2.54 \times 10^{-12} \times \exp(360/T)$
MACR + HO <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub>	$1.82 \times 10^{-13} \times \exp(1300/T)$
MACR + MeO <sub>2</sub> → MeO <sub>2</sub>	$3.40 \times 10^{-14} \times \exp(221/T)$
MACR + NO <sub>2</sub> → MPAN + NO <sub>2</sub>	$2.80 \times 10^{-12} \times \exp(181/T)$
MPAN → MACR	$1.60 \times 10^{16} \times \exp(-13486/T)$
MPAN + OH → 0.067 BiMGA + 0.047 BiNGA + OH	$3.20 \times 10^{-11}$
MPAN + NO <sub>3</sub> → 0.067 BiMGA + 0.047 BiNGA + NO <sub>3</sub>	$3.20 \times 10^{-11}$
BiPER + hv → Degradation products	k = 50 × kinetic of photolysis of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
API + OH → 0.30 BiA0D + 0.17 BiA1D + 0.10 BiA2D + OH	$1.21 \times 10^{-11} \times \exp(440/T)$
API + O <sub>3</sub> → 0.18 BiA0D + 0.16 BiA1D + 0.05 BiA2D + O <sub>3</sub>	$5.00 \times 10^{-16} \times \exp(-530/T)$
API + NO <sub>3</sub> → 0.70 BiA0D + 0.10 BiNIT + NO <sub>3</sub>	$1.19 \times 10^{-12} \times \exp(-490/T)$
BPI + OH → 0.07 BiA0D + 0.08 BiA1D + 0.06 BiA2D + OH	$2.38 \times 10^{-11} \times \exp(357/T)$
BPI + O <sub>3</sub> → 0.09 BiA0D + 0.13 BiA1D + 0.04 BiA2D + O <sub>3</sub>	$1.50 \times 10^{-17}$
BPI + NO <sub>3</sub> → 0.02 BiA0D + 0.63 BiNIT + NO <sub>3</sub>	$2.51 \times 10^{-12}$
LIM + OH → 0.35 BiA0D + 0.20 BiA1D + 0.0035 BiA2D + OH	$4.20 \times 10^{-11} \times \exp(401/T)$
LIM + O <sub>3</sub> → 0.09 BiA0D + 0.10 BiA1D + O <sub>3</sub>	$2.95 \times 10^{-15} \times \exp(783/T)$
LIM + NO <sub>3</sub> → 0.69 BiA0D + 0.27 BiNIT + NO <sub>3</sub>	$1.22 \times 10^{-11}$
HUM + OH → 0.74 BiBmP + 0.26 BiBIP + OH	$2.93 \times 10^{-10}$
TOL + OH → ... + 0.25 TOLP	$1.80 \times 10^{-12} \times \exp(355/T)$
TOLP + HO <sub>2</sub> → 0.78 AnCIP + HO <sub>2</sub>	$3.75 \times 10^{-13} \times \exp(980/T)$
TOLP + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 0.78 AnCIP + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$7.40 \times 10^{-13} \times \exp(765/T)$
TOLP + MeO <sub>2</sub> → 0.78 AnCIP + MeO <sub>2</sub>	$3.56 \times 10^{-14} \times \exp(708/T)$
TOLP + NO → 0.097 AnBIP + 0.748 AnBmP + NO	$2.70 \times 10^{-12} \times \exp(360/T)$
TOLP + NO <sub>3</sub> → 0.097 AnBIP + 0.748 AnBmP + NO <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-12}$
XYL + OH → ... + 0.274 XYLP	$1.70 \times 10^{-11} \times \exp(116/T)$
XYLP + HO <sub>2</sub> → 0.71 AnCIP + HO <sub>2</sub>	$3.75 \times 10^{-13} \times \exp(980/T)$
XYLP + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 0.71 AnCIP + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$7.40 \times 10^{-13} \times \exp(765/T)$
XYLP + MeO <sub>2</sub> → 0.71 AnCIP + MeO <sub>2</sub>	$3.56 \times 10^{-14} \times \exp(708/T)$
XYLP + NO → 0.063 AnBIP + 0.424 AnBmP + NO	$2.70 \times 10^{-12} \times \exp(360/T)$
XYLP + NO <sub>3</sub> → 0.063 AnBIP + 0.424 AnBmP + NO <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-12}$
POAIP + OH → SOAIP	$2.0 \times 10^{-11}$
POAmP + OH → SOAmP	$2.0 \times 10^{-11}$
POAhP + OH → SOAhP	$2.0 \times 10^{-11}$
BOAIP + OH → BSOAIP	$2.0 \times 10^{-11}$
BOAmP + OH → BSOAmP	$2.0 \times 10^{-11}$
BOAhP + OH → BSOAhP	$2.0 \times 10^{-11}$

**Table 5.S2 – The VBS-GECKO mechanism as implemented in the ref-VBS-GECKO configuration of CHIMERE.**

Reactions	Kinetic rate parameters (s <sup>-1</sup> or molecule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Notes
<i>ISOP + OH → ISOR + OH</i>	$2.54 \times 10^{-11} \times \exp(408/T)$	
<i>ISOP + NO3 → ISON + NO3</i>	$3.03 \times 10^{-12} \times \exp(-448/T)$	
<i>ISOR + HO2 → 0.282 BiPER + 0.030 BiDER + HO2</i>	$2.05 \times 10^{-13} \times \exp(1300/T)$	
<i>ISOR + C2O3 → 0.026 BiMT + 0.219 MACR + C2O3</i>	$8.40 \times 10^{-14} \times \exp(221/T)$	
<i>ISOR + MeO2 → 0.026 BiMT + 0.219 MACR + MeO2</i>	$3.40 \times 10^{-14} \times \exp(221/T)$	
<i>ISOR + NO → 0.418 MACR + 0.046 ISON + NO</i>	$2.43 \times 10^{-12} \times \exp(360/T)$	
<i>ISOR + NO3 → 0.438 MACR + NO3</i>	$1.20 \times 10^{-12}$	
<i>ISON + OH → OH</i>	$1.30 \times 10^{-11}$	
<i>ISON + NO3 → 0.074 BiNIT3 + NO3</i>	$6.61 \times 10^{-13}$	
<i>MACR + NO → NO</i>	$2.54 \times 10^{-12} \times \exp(360/T)$	
<i>MACR + HO2 → HO2</i>	$1.82 \times 10^{-13} \times \exp(1300/T)$	
<i>MACR + MeO2 → MeO2</i>	$3.40 \times 10^{-14} \times \exp(221/T)$	
<i>MACR + NO2 → MPAN + NO2</i>	$2.80 \times 10^{-12} \times \exp(181/T)$	
<i>MPAN → MACR</i>	$1.60 \times 10^{16} \times \exp(-13486/T)$	
<i>MPAN + OH → 0.067 BiMGA + 0.047 BiNGA + OH</i>	$3.20 \times 10^{-11}$	
<i>MPAN + NO3 → 0.067 BiMGA + 0.047 BiNGA + NO3</i>	$3.20 \times 10^{-11}$	
<i>BiPER + hv → Degradation products</i>	$k = 50 \times \text{kinetic of photolysis of H}_2\text{O}_2$	
<i>APINEN + OH → a1 BIO1B1 + a2 BIO1B2 + a3 BIO1B3 + a4 BIO1B4 + a5 BIO1B5 + a6 BIO1B6 + a7 BIO1B7 + OH</i>	$1.21 \times 10^{-11} \times \exp(440/T)$	*
<i>APINEN + O3 → a1 BIO1B1 + a2 BIO1B2 + a3 BIO1B3 + a4 BIO1B4 + a5 BIO1B5 + a6 BIO1B6 + a7 BIO1B7 + O3</i>	$5.00 \times 10^{-16} \times \exp(-530/T)$	*
<i>APINEN + NO3 → a1 BIO1B1 + a2 BIO1B2 + a3 BIO1B3 + a4 BIO1B4 + a5 BIO1B5 + a6 BIO1B6 + a7 BIO1B7 + NO3</i>	$1.19 \times 10^{-12} \times \exp(-490/T)$	*
<i>BIO1B(1-6) + OH → a1 BIO1B1 + a2 BIO1B2 + a3 BIO1B3 + a4 BIO1B4 + a5 BIO1B5 + a6 BIO1B6 + a7 BIO1B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>BIO1B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 11.5 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>BPINEN + OH → a1 BIO2B1 + a2 BIO2B2 + a3 BIO2B3 + a4 BIO2B4 + a5 BIO2B5 + a6 BIO2B6 + a7 BIO2B7 + OH</i>	$2.38 \times 10^{-11} \times \exp(357/T)$	*
<i>BPINEN + O3 → a1 BIO2B1 + a2 BIO2B2 + a3 BIO2B3 + a4 BIO2B4 + a5 BIO2B5 + a6 BIO2B6 + a7 BIO2B7 + O3</i>	$1.50 \times 10^{-17}$	*
<i>BPINEN + NO3 → a1 BIO2B1 + a2 BIO2B2 + a3 BIO2B3 + a4 BIO2B4 + a5 BIO2B5 + a6 BIO2B6 + a7 BIO2B7 + NO3</i>	$2.51 \times 10^{-12}$	*
<i>BIO2B(1-6) + OH → a1 BIO2B1 + a2 BIO2B2 + a3 BIO2B3 + a4 BIO2B4 + a5 BIO2B5 + a6 BIO2B6 + a7 BIO2B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>BIO2B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 23.5 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>LIMONE + OH → a1 BIO3B1 + a2 BIO3B2 + a3 BIO3B3 + a4 BIO3B4 + a5 BIO3B5 + a6 BIO3B6 + a7 BIO3B7 + OH</i>	$4.20 \times 10^{-11} \times \exp(401/T)$	*
<i>LIMONE + O3 → a1 BIO3B1 + a2 BIO3B2 + a3 BIO3B3 + a4 BIO3B4 + a5 BIO3B5 + a6 BIO3B6 + a7 BIO3B7 + O3</i>	$2.95 \times 10^{-15} \times \exp(783/T)$	*
<i>LIMONE + NO3 → a1 BIO3B1 + a2 BIO3B2 + a3 BIO3B3 + a4 BIO3B4 + a5 BIO3B5 + a6 BIO3B6 + a7 BIO3B7 + NO3</i>	$1.22 \times 10^{-11}$	*
<i>BIO3B(1-6) + OH → a1 BIO3B1 + a2 BIO3B2 + a3 BIO3B3 + a4 BIO3B4 + a5 BIO3B5 + a6 BIO3B6 + a7 BIO3B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>BIO3B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 23.3 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>OCIMEN + OH → a1 BIO3B1 + a2 BIO3B2 + a3 BIO3B3 + a4 BIO3B4 + a5 BIO3B5 + a6 BIO3B6 + a7 BIO3B7 + OH</i>	$5.10 \times 10^{-8} / T$	*
<i>OCIMEN + O3 → a1 BIO3B1 + a2 BIO3B2 + a3 BIO3B3 + a4 BIO3B4 + a5 BIO3B5 + a6 BIO3B6 + a7 BIO3B7 + O3</i>	$7.50 \times 10^{-14} / T$	*
<i>OCIMEN + NO3 → a1 BIO3B1 + a2 BIO3B2 + a3 BIO3B3 + a4 BIO3B4 + a5 BIO3B5 + a6 BIO3B6 + a7 BIO3B7 + NO3</i>	$4.30 \times 10^{-9} / T$	*
<i>HUM + OH → 0.74 BiBmP + 0.26 BiBIP + OH</i>	$2.93 \times 10^{-10}$	
<i>BENZEN + OH → a1 ARO1B1 + a2 ARO1B2 + a3 ARO1B3 + a4 ARO1B4 + a5 ARO1B5 + a6 ARO1B6 + a7 ARO1B7 + OH</i>	$1.216 \times 10^{-12}$	*
<i>ARO1B(1-6) + OH → a1 ARO1B1 + a2 ARO1B2 + a3 ARO1B3 + a4 ARO1B4 + a5 ARO1B5 + a6 ARO1B6 + a7 ARO1B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO1B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 1.50 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>TOLUEN + OH → a1 ARO2B1 + a2 ARO2B2 + a3 ARO2B3 + a4 ARO2B4 + a5 ARO2B5 + a6 ARO2B6 + a7 ARO2B7 + OH</i>	$5.639 \times 10^{-12}$	*
<i>ARO2B(1-6) + OH → a1 ARO2B1 + a2 ARO2B2 + a3 ARO2B3 + a4 ARO2B4 + a5 ARO2B5 + a6 ARO2B6 + a7 ARO2B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO2B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 19.9 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>OXYLEN + OH → a1 ARO3B1 + a2 ARO3B2 + a3 ARO3B3 + a4 ARO3B4 + a5 ARO3B5 + a6 ARO3B6 + a7 ARO3B7 + OH</i>	$1.360 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO3B(1-6) + OH → a1 ARO3B1 + a2 ARO3B2 + a3 ARO3B3 + a4 ARO3B4 + a5 ARO3B5 + a6 ARO3B6 + a7 ARO3B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO3B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 2.30 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>MXYLEN + OH → a1 ARO4B1 + a2 ARO4B2 + a3 ARO4B3 + a4 ARO4B4 + a5 ARO4B5 + a6 ARO4B6 + a7 ARO4B7 + OH</i>	$2.305 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO4B(1-6) + OH → a1 ARO4B1 + a2 ARO4B2 + a3 ARO4B3 + a4 ARO4B4 + a5 ARO4B5 + a6 ARO4B6 + a7 ARO4B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO4B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 2.59 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>PXYLEN + OH → a1 ARO5B1 + a2 ARO5B2 + a3 ARO5B3 + a4 ARO5B4 + a5 ARO5B5 + a6 ARO5B6 + a7 ARO5B7 + OH</i>	$1.431 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO5B(1-6) + OH → a1 ARO5B1 + a2 ARO5B2 + a3 ARO5B3 + a4 ARO5B4 + a5 ARO5B5 + a6 ARO5B6 + a7 ARO5B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ARO5B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 16.4 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>ALC10 + OH → a1 ALC1B1 + a2 ALC1B2 + a3 ALC1B3 + a4 ALC1B4 + a5 ALC1B5 + a6 ALC1B6 + a7 ALC1B7 + OH</i>	$1.099 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC1B(1-6) + OH → a1 ALC1B1 + a2 ALC1B2 + a3 ALC1B3 + a4 ALC1B4 + a5 ALC1B5 + a6 ALC1B6 + a7 ALC1B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC1B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 19.1 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>ALC14 + OH → a1 ALC2B1 + a2 ALC2B2 + a3 ALC2B3 + a4 ALC2B4 + a5 ALC2B5 + a6 ALC2B6 + a7 ALC2B7 + OH</i>	$1.678 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC2B(1-6) + OH → a1 ALC2B1 + a2 ALC2B2 + a3 ALC2B3 + a4 ALC2B4 + a5 ALC2B5 + a6 ALC2B6 + a7 ALC2B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC2B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 19.4 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	
<i>ENE10 + OH → a1 ENE1B1 + a2 ENE1B2 + a3 ENE1B3 + a4 ENE1B4 + a5 ENE1B5 + a6 ENE1B6 + a7 ENE1B7 + OH</i>	$4.402 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE10 + O3 → a1 ENE1B1 + a2 ENE1B2 + a3 ENE1B3 + a4 ENE1B4 + a5 ENE1B5 + a6 ENE1B6 + a7 ENE1B7 + O3</i>	$9.290 \times 10^{-18}$	*
<i>ENE10 + NO3 → a1 ENE1B1 + a2 ENE1B2 + a3 ENE1B3 + a4 ENE1B4 + a5 ENE1B5 + a6 ENE1B6 + a7 ENE1B7 + NO3</i>	$0.265 \times 10^{-13}$	*
<i>ENE1B(1-6) + OH → a1 ENE1B1 + a2 ENE1B2 + a3 ENE1B3 + a4 ENE1B4 + a5 ENE1B5 + a6 ENE1B6 + a7 ENE1B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE1B(1-6) + hv → Degradation products</i>	$k = 17.6 \times \text{kinetic of photolysis of acetone}$	

	acetone
<i>POAIP + OH → SOAIP</i>	$2.0 \times 10^{-11}$
<i>POAmP + OH → SOAmP</i>	$2.0 \times 10^{-11}$
<i>POAhP + OH → SOAhP</i>	$2.0 \times 10^{-11}$
<i>BOAIP + OH → BSOAIP</i>	$2.0 \times 10^{-11}$
<i>BOAmP + OH → BSOAmP</i>	$2.0 \times 10^{-11}$
<i>BOAhP + OH → BSOAhP</i>	$2.0 \times 10^{-11}$

Reactions in italic are taken from the H<sub>2</sub>O mechanism

\* the VB(1-7) are formed according to RRR and reactive species dependent  $a_x$  stoichiometric coefficients (cf Lannuque et al., 2018)

**Table 5.S3 – The VBS-GECKO mechanism for IVOC and SVOC as implemented in CHIMERE.**

Reactions	Kinetic rate parameters (s <sup>-1</sup> or molecule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Notes
<i>ALC14 + OH → a<sub>1</sub> ALC2B1 + a<sub>2</sub> ALC2B2 + a<sub>3</sub> ALC2B3 + a<sub>4</sub> ALC2B4 + a<sub>5</sub> ALC2B5 + a<sub>6</sub> ALC2B6 + a<sub>7</sub> ALC2B7 + OH</i>	$1.678 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC2B(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ALC2B1 + a<sub>2</sub> ALC2B2 + a<sub>3</sub> ALC2B3 + a<sub>4</sub> ALC2B4 + a<sub>5</sub> ALC2B5 + a<sub>6</sub> ALC2B6 + a<sub>7</sub> ALC2B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC2B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 19.4 × kinetic of photolysis of acetone	
<i>ALC18 + OH → a<sub>1</sub> ALC3B1 + a<sub>2</sub> ALC3B2 + a<sub>3</sub> ALC3B3 + a<sub>4</sub> ALC3B4 + a<sub>5</sub> ALC3B5 + a<sub>6</sub> ALC3B6 + a<sub>7</sub> ALC3B7 + OH</i>	$2.244 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC3Bq(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ALC3B1 + a<sub>2</sub> ALC3B2 + a<sub>3</sub> ALC3B3 + a<sub>4</sub> ALC3B4 + a<sub>5</sub> ALC3B5 + a<sub>6</sub> ALC3B6 + a<sub>7</sub> ALC3B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC3B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 6.39 × kinetic of photolysis of acetone	
<i>ALC22 + OH → a<sub>1</sub> ALC4B1 + a<sub>2</sub> ALC4B2 + a<sub>3</sub> ALC4B3 + a<sub>4</sub> ALC4B4 + a<sub>5</sub> ALC4B5 + a<sub>6</sub> ALC4B6 + a<sub>7</sub> ALC4B7 + OH</i>	$2.811 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC4B(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ALC4B1 + a<sub>2</sub> ALC4B2 + a<sub>3</sub> ALC4B3 + a<sub>4</sub> ALC4B4 + a<sub>5</sub> ALC4B5 + a<sub>6</sub> ALC4B6 + a<sub>7</sub> ALC4B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC4B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 6.25 × kinetic of photolysis of acetone	
<i>ALC26 + OH → a<sub>1</sub> ALC5B1 + a<sub>2</sub> ALC5B2 + a<sub>3</sub> ALC5B3 + a<sub>4</sub> ALC5B4 + a<sub>5</sub> ALC5B5 + a<sub>6</sub> ALC5B6 + a<sub>7</sub> ALC5B7 + OH</i>	$3.377 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC5B(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ALC5B1 + a<sub>2</sub> ALC5B2 + a<sub>3</sub> ALC5B3 + a<sub>4</sub> ALC5B4 + a<sub>5</sub> ALC5B5 + a<sub>6</sub> ALC5B6 + a<sub>7</sub> ALC5B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ALC5B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 0.00 × kinetic of photolysis of acetone	
<i>ENE14 + OH → a<sub>1</sub> ENE2B1 + a<sub>2</sub> ENE2B2 + a<sub>3</sub> ENE2B3 + a<sub>4</sub> ENE2B4 + a<sub>5</sub> ENE2B5 + a<sub>6</sub> ENE2B6 + a<sub>7</sub> ENE2B7 + OH</i>	$4.970 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE14 + O3 → a<sub>1</sub> ENE2B1 + a<sub>2</sub> ENE2B2 + a<sub>3</sub> ENE2B3 + a<sub>4</sub> ENE2B4 + a<sub>5</sub> ENE2B5 + a<sub>6</sub> ENE2B6 + a<sub>7</sub> ENE2B7 + O3</i>	$1.011 \times 10^{-17}$	*
<i>ENE14 + NO3 → a<sub>1</sub> ENE2B1 + a<sub>2</sub> ENE2B2 + a<sub>3</sub> ENE2B3 + a<sub>4</sub> ENE2B4 + a<sub>5</sub> ENE2B5 + a<sub>6</sub> ENE2B6 + a<sub>7</sub> ENE2B7 + NO3</i>	$0.305 \times 10^{-13}$	*
<i>ENE2B(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ENE2B1 + a<sub>2</sub> ENE2B2 + a<sub>3</sub> ENE2B3 + a<sub>4</sub> ENE2B4 + a<sub>5</sub> ENE2B5 + a<sub>6</sub> ENE2B6 + a<sub>7</sub> ENE2B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE2B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 9.26 × kinetic of photolysis of acetone	
<i>ENE18 + OH → a<sub>1</sub> ENE3B1 + a<sub>2</sub> ENE3B2 + a<sub>3</sub> ENE3B3 + a<sub>4</sub> ENE3B4 + a<sub>5</sub> ENE3B5 + a<sub>6</sub> ENE3B6 + a<sub>7</sub> ENE3B7 + OH</i>	$5.537 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE18 + O3 → a<sub>1</sub> ENE3B1 + a<sub>2</sub> ENE3B2 + a<sub>3</sub> ENE3B3 + a<sub>4</sub> ENE3B4 + a<sub>5</sub> ENE3B5 + a<sub>6</sub> ENE3B6 + a<sub>7</sub> ENE3B7 + O3</i>	$1.011 \times 10^{-17}$	*
<i>ENE18 + NO3 → a<sub>1</sub> ENE3B1 + a<sub>2</sub> ENE3B2 + a<sub>3</sub> ENE3B3 + a<sub>4</sub> ENE3B4 + a<sub>5</sub> ENE3B5 + a<sub>6</sub> ENE3B6 + a<sub>7</sub> ENE3B7 + NO3</i>	$0.326 \times 10^{-13}$	*
<i>ENE3B(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ENE3B1 + a<sub>2</sub> ENE3B2 + a<sub>3</sub> ENE3B3 + a<sub>4</sub> ENE3B4 + a<sub>5</sub> ENE3B5 + a<sub>6</sub> ENE3B6 + a<sub>7</sub> ENE3B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE3B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 2.74 × kinetic of photolysis of acetone	
<i>ENE22 + OH → a<sub>1</sub> ENE4B1 + a<sub>2</sub> ENE4B2 + a<sub>3</sub> ENE4B3 + a<sub>4</sub> ENE4B4 + a<sub>5</sub> ENE4B5 + a<sub>6</sub> ENE4B6 + a<sub>7</sub> ENE4B7 + OH</i>	$6.105 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE22 + O3 → a<sub>1</sub> ENE4B1 + a<sub>2</sub> ENE4B2 + a<sub>3</sub> ENE4B3 + a<sub>4</sub> ENE4B4 + a<sub>5</sub> ENE4B5 + a<sub>6</sub> ENE4B6 + a<sub>7</sub> ENE4B7 + O3</i>	$1.011 \times 10^{-17}$	*
<i>ENE22 + NO3 → a<sub>1</sub> ENE4B1 + a<sub>2</sub> ENE4B2 + a<sub>3</sub> ENE4B3 + a<sub>4</sub> ENE4B4 + a<sub>5</sub> ENE4B5 + a<sub>6</sub> ENE4B6 + a<sub>7</sub> ENE4B7 + NO3</i>	$0.337 \times 10^{-13}$	*
<i>ENE4B(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ENE4B1 + a<sub>2</sub> ENE4B2 + a<sub>3</sub> ENE4B3 + a<sub>4</sub> ENE4B4 + a<sub>5</sub> ENE4B5 + a<sub>6</sub> ENE4B6 + a<sub>7</sub> ENE4B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE4B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 6.13 × kinetic of photolysis of acetone	
<i>ENE26 + OH → a<sub>1</sub> ENE5B1 + a<sub>2</sub> ENE5B2 + a<sub>3</sub> ENE5B3 + a<sub>4</sub> ENE5B4 + a<sub>5</sub> ENE5B5 + a<sub>6</sub> ENE5B6 + a<sub>7</sub> ENE5B7 + OH</i>	$6.673 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE26 + O3 → a<sub>1</sub> ENE5B1 + a<sub>2</sub> ENE5B2 + a<sub>3</sub> ENE5B3 + a<sub>4</sub> ENE5B4 + a<sub>5</sub> ENE5B5 + a<sub>6</sub> ENE5B6 + a<sub>7</sub> ENE5B7 + O3</i>	$1.011 \times 10^{-17}$	*
<i>ENE26 + NO3 → a<sub>1</sub> ENE5B1 + a<sub>2</sub> ENE5B2 + a<sub>3</sub> ENE5B3 + a<sub>4</sub> ENE5B4 + a<sub>5</sub> ENE5B5 + a<sub>6</sub> ENE5B6 + a<sub>7</sub> ENE5B7 + NO3</i>	$0.343 \times 10^{-13}$	*
<i>ENE5B(1-6) + OH → a<sub>1</sub> ENE5B1 + a<sub>2</sub> ENE5B2 + a<sub>3</sub> ENE5B3 + a<sub>4</sub> ENE5B4 + a<sub>5</sub> ENE5B5 + a<sub>6</sub> ENE5B6 + a<sub>7</sub> ENE5B7 + OH</i>	$4.0 \times 10^{-11}$	*
<i>ENE5B(1-6) + hv → Degradation products</i>	k = 0.00 × kinetic of photolysis of acetone	

Reactions in italic are already in the ref-VBS-GECKO configuration of CHIMERE

\* the VB(1-7) are formed according to RRR and reactive species dependent  $a_x$  stoichiometric coefficients (cf Lannuque et al., 2018)



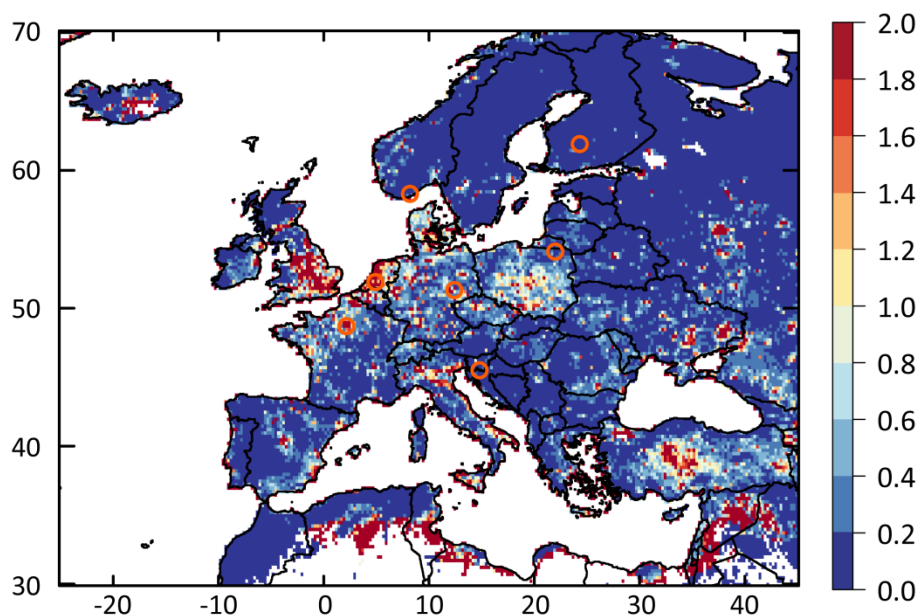


Figure 5.S1 - Mean simulated  $\text{emission}_{\text{toluene}}/\text{emission}_{\alpha\text{-pinene}}$  ratio for July-August 2013 over Europe. Circles represent stations used for time series comparison. White pixels represent limit values of the ratio (typically when at least one of the emission fluxes is null).

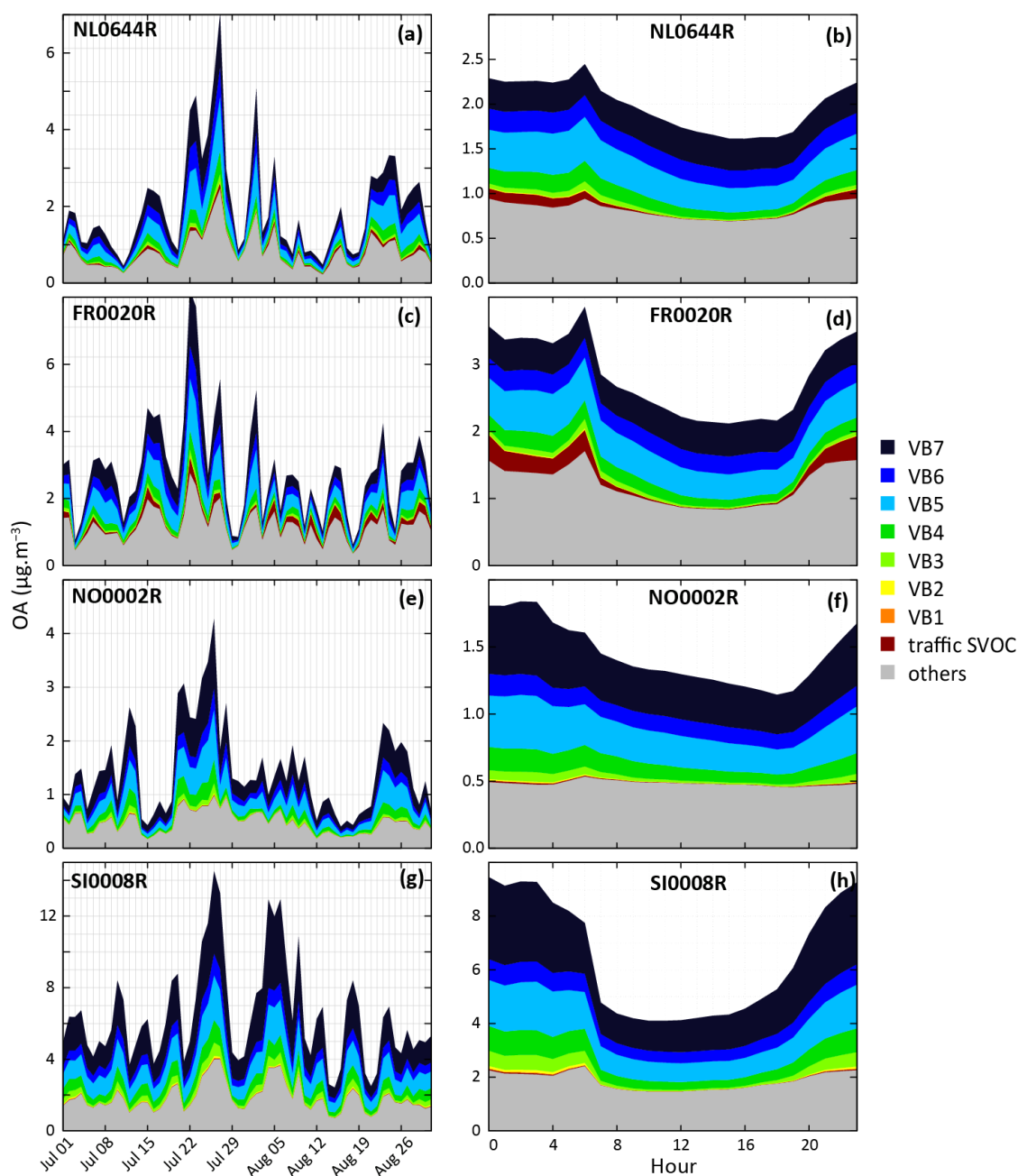
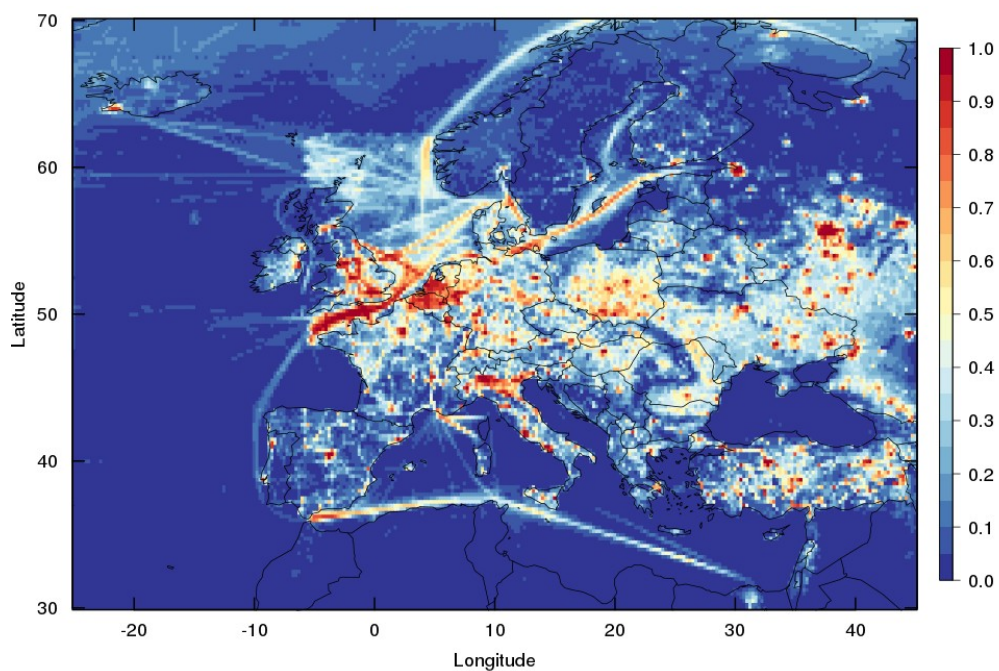


Figure 5.S2 – Evolution of simulated OA concentrations and distribution function of volatility bins with the  $\text{IVOC}_{30\text{VOC}}$  model configuration (from the less volatile one VB7, to the more volatile VB1). Panels b, d, f and h present mean daily profiles. Results are shown at two stations influenced by anthropogenic sources in Netherland (NL0644R, a and b) and in France (FR0020R, c and d) and at two stations influenced by biogenic sources in Norway (NL0002R, e and f) and Slovenia (SI0008R, g and h). “Traffic SVOC” includes  $\text{C}_{14}$  to  $\text{C}_{26}$  emitted VBS-GECKO alkanes and alkenes and “others” includes all species from  $\text{H}_2\text{O}$  mechanism.



**Figure 5.S3 – Mean RRR over Europe during the two-month period for the ref-VBS-GECKO model configuration.**

# Chapitre 6

## Conclusions et perspectives

---

Les CTM sont des outils indispensables pour étudier et évaluer les impacts des aérosols sur la santé et l'environnement, ainsi que pour l'établissement des normes de qualité de l'air. Une évaluation de la fiabilité des CTM pour représenter l'OA et les SOA est indispensable. Malgré de constantes améliorations sur les 20 dernières années, la simulation de la formation de SOA n'est toujours pas satisfaisante et demeure sujette à de fortes incertitudes. Les paramétrisations simplifiées décrivant la formation des SOA dans les CTM sont développées sur la base de données de CSA et imposent une forte extrapolation des résultats d'expériences à l'atmosphère, du fait de leur nombre limité, de leurs conditions qui diffèrent de l'atmosphère et des artefacts dus aux effets de paroi.

Les objectifs de cette thèse visaient à :

- explorer l'influence des conditions environnementales sur la formation et les propriétés des SOA,
- développer une nouvelle paramétrisation de formation de l'AOS sur la base d'une représentation explicite de la chimie atmosphérique,
- évaluer cette paramétrisation en CTM par comparaison avec des mesures in-situ.

## Conclusions

### ■ Représentation de la formation de SOA sous différentes conditions environnementales

L'outil GECKO-A a été utilisé pour générer les mécanismes explicites d'oxydation gazeuse de 18 composés organiques primaires d'intérêt pour la formation de SOA. L'ensemble des hydrocarbures étudiés comprend les n-alcanes et les 1-alcènes avec 10, 14, 18, 22 et 26 atomes de carbone, l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène et le limonène, le benzène, le toluène, l'o-xylène, le m-xylène et le p-xylène. Les mécanismes d'oxydation explicites ont été intégrés à un modèle de boîte. Le partage entre les phases gazeuse et condensées a été représenté selon un processus d'absorption pour chaque composé organique secondaire formé au cours de l'oxydation des précurseurs. L'équilibre est considéré entre la phase gazeuse et une phase condensée homogène, idéale et inerte.

Des scénarios stationnaires ont été développés dans le modèle de boîte pour simuler l'oxydation gazeuse de ces composés organiques et la formation de SOA pour un ensemble de conditions environnementales. Ces scénarios permettent notamment de balayer les gammes de variation troposphériques de divers paramètres tels que la température, la concentration en NO<sub>x</sub>, la concentration en oxydants (OH, O<sub>3</sub> ou NO<sub>3</sub>), l'ensoleillement ou encore la concentration en aérosol organique. Les équilibres simulés pour le système HO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>/VOC sont cohérents avec les observations. Les scénarios développés sont ainsi chimiquement représentatifs des conditions troposphériques.

Les simulations ont été utilisées pour explorer la sensibilité de la formation et des propriétés des SOA aux variations des conditions physiques et chimiques, ou encore à la nature de l'espèce précurseur. Les tendances simulées des rendements maximaux en SOA sont en accord avec les données de la littérature, notamment sur l'influence :

- de la structure des précurseurs. Pour les n-alcanes et 1-alcènes,  $Y^{\max}$  augmente avec la taille du squelette carboné du parent. Pour les composés aromatiques, le  $Y^{\max}$  simulé diminue avec le nombre croissant de groupes méthyle. Pour les terpènes, les  $Y^{\max}$  simulés augmentent dans l'ordre des précurseurs suivants :  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène et limonène.
- des paramètres environnementaux.  $Y^{\max}$  augmente lorsque la température diminue et  $C_{OA}$  augmente.

- des conditions chimiques. Les rendements en SOA diminuent généralement avec l'augmentation des NO<sub>x</sub>.

Les accords entre le modèle et la mesure confortent sur la représentativité de la modélisation explicite de la formation des SOA avec GECKO-A.

Ces simulations explicites ont été utilisées pour explorer la répartition des millions d'espèces organiques secondaires formées lors de l'oxydation des précurseurs en termes de pression de vapeur saturante, de masse molaire, d'enthalpie de vaporisation, de constante de réaction avec OH et de constante de Henry. Indépendamment de la structure du précurseur, les pressions de vapeur saturante des composés secondaires varient sur une large gamme allant de 10<sup>-15</sup> à 1 atm. Les simulations explicites ont également montré que l'enthalpie de vaporisation, la constante de Henry et la masse molaire des composés organiques secondaires augmentent avec la diminution de leur P<sup>sat</sup>. Les constantes de réaction avec OH des composés organiques secondaires sont dispersées sur 3 ordres de grandeurs et aucune tendance nette n'a été observée avec la variation de P<sup>sat</sup>.

### ■ Développement d'une paramétrisation pour la formation de SOA : VBS-GECKO

Les résultats de simulation obtenus avec l'outil de modélisation GECKO-A ont été utilisés comme référence pour optimiser une paramétrisation de type VBS pour représenter la formation de SOA dans les CTM. La paramétrisation, appelée VBS-GECKO, inclut les 18 hydrocarbures étudiés et tient compte de l'oxydation avec OH pour tous les précurseurs, et de l'oxydation avec NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub> pour les terpènes et les 1-alcènes. Pour chaque hydrocarbure sont considérées 7 classes de volatilité pour représenter les produits secondaires. Ces classes peuvent évoluer selon plusieurs processus : (i) vieillissement par réaction avec OH, menant à une redistribution de la matière entre les classes, (ii) photolyse, menant à une perte de matière ou (iii) partage gaz-particule selon la loi de Raoult, formant ainsi les SOA. Les coefficients stœchiométriques des réactions d'oxydation de la paramétrisation ont été optimisés sur la base des simulations explicites. Les effets de la température et de la concentration en aérosols organiques préexistant sont considérés, ainsi que la dépendance au régime de NO<sub>x</sub> de la formation de SOA, représentée par une interpolation linéaire des différents coefficients stœchiométriques optimisés à 5 niveaux de NO<sub>x</sub> fixés. Les propriétés des 7 classes (masse molaire, enthalpie de vaporisation, constante de réaction avec OH et constante de Henry) ont été déterminées à partir des simulations explicites de référence.

La VBS-GECKO a été évaluée en modèle de boîte par comparaison aux simulations explicites sur des scénarios intégrant des variations temporelles de la température, de l'ensoleillement, des concentrations en oxydants et des NO<sub>x</sub>. Les résultats montrent que la VBS-GECKO reproduit la dynamique de la formation des SOA pour une large gamme de conditions environnementales avec des RMSE relatives sur les évolutions des concentrations d'OA inférieures à 20% par rapport aux représentations explicites.

### ■ **Intégration et évaluation de la VBS-GECKO dans le CTM CHIMERE**

Dans la seconde partie de la thèse, la paramétrisation VBS-GECKO a été intégrée au CTM CHIMERE. Les concentrations d'OA et de SOA ont été simulées sur l'Europe pour la période estivale de juillet-août 2013. A des fins d'évaluation, les concentrations simulées avec la VBS-GECKO ont été comparées (i) aux résultats de la paramétrisation H<sub>2</sub>O déjà implémentée dans CHIMERE et (ii) aux observations in-situ réalisées dans le cadre des programmes EMEP et ACTRIS. La paramétrisation VBS-GECKO a montré de bonnes performances pour simuler les concentrations d'OA en Europe sur la période estivale considérée. L'utilisation de la VBS-GECKO a globalement amélioré l'estimation des concentrations d'OA par rapport à la paramétrisation H<sub>2</sub>O. Une augmentation significative des concentrations au dessus de la Scandinavie (~+60%) a notamment été observée, là où H<sub>2</sub>O les sous-estimait. En revanche les concentrations d'OA restent sous-estimées au niveau des stations de mesure en zone urbaine.

Plusieurs tests de sensibilité sur les propriétés des classes de volatilités de la VBS-GECKO ont été conduits pour déterminer la robustesse de la paramétrisation vis-à-vis des incertitudes induites par les CTM (par exemple sur les concentrations de HO<sub>x</sub> ou de NO<sub>x</sub>). Ainsi, les sensibilités des concentrations simulées d'OA à la volatilité, à la solubilité dans l'eau, à la cinétique de vieillissement avec OH et à la dépendance des voies réactionnelles au régime de NO<sub>x</sub> des classes de la VBS-GECKO ont été testées. Ces tests de sensibilité ont démontré la robustesse de la paramétrisation qui fournit des résultats cohérents et ne subit pas de déviations importantes induites par les paramètres du CTM. Cependant, les tests de sensibilité effectués ne permettent pas d'expliquer la sous-estimation des concentrations d'OA par le modèle, en particulier aux stations où les sources anthropiques sont importantes.

### ■ **Etude des sources estivales d'OA et SOA en Europe avec CHIMERE et la VBS-GECKO**

L'absence dans les inventaires d'émission des émissions d'IVOC par le trafic routier pourrait expliquer les écarts entre la simulation et les mesures aux stations urbaines et périurbaines. Afin d'améliorer les estimations au niveau de ces stations, plusieurs configurations ont été

ajoutées au modèle pour représenter l'émission d'IVOC par le trafic, leur oxydation et la formation de SOA en résultant. Les configurations testées sont basées sur les études expérimentales de Robinson et al. (2007), estimant l'émission d'IVOC à partir des mesures de composés de faible volatilité émis, et de Zhao et al., (2015b, 2016b), estimant ces émissions à partir des mesures de VOC émis. Cinq représentations différentes de ces émissions d'IVOC ont été intégrées à la VBS-GECKO en associant ces émissions aux n-alcanes et 1-alcènes de la paramétrisation. Les résultats ont montré une augmentation des concentrations d'OA et une sensible amélioration des estimations lorsque les émissions d'IVOC étaient considérées. Cette augmentation est d'autant plus importante que la part de véhicules diesels est grande. Cependant, quelle que soit la configuration utilisée pour représenter les émissions d'IVOC, aucune ne permet d'expliquer les écarts entre la simulation des concentrations d'OA dans les zones urbaines et les observations.

Enfin, l'analyse des sources de l'OA simulé pendant la période d'étude estivale a montré une prépondérance de la fraction secondaire (~ 85%). Les simulations montrent que les sources biogéniques, en particulier l'oxydation des terpènes, contribuent majoritairement à la composition des SOA (entre 30 et 85%). Dans ces simulations, les SOA formés par l'oxydation des composés mono-aromatiques sont négligeables (<1% en masse de l'OA total). La volatilité moyenne de l'OA simulée au cours de l'étude a montré qu'il était principalement constitué de LVOC et ELVOC dans les régions éloignées de sources intenses d'émissions anthropiques. Proche des sources anthropiques des zones urbaines, les SVOC représentent aussi une fraction importante de l'OA.

## Perspectives

### ■ A court terme

Durant la thèse, l'optimisation des coefficients de la VBS-GECKO s'est faite « manuellement ». L'automatisation du processus d'optimisation de la VBS-GECKO est nécessaire afin de pouvoir ultérieurement procéder à sa mise à jour, sa simplification et son amélioration de façon systématique. Cette automatisation est en cours.

L'évaluation de la paramétrisation VBS-GECKO dans CHIMERE a été conduite pour une période et un domaine bien particuliers, l'été 2013 en Europe. A court terme, cette évaluation devra être



étendue à d'autres domaines et saisons. Cependant, la paramétrisation VBS-GECKO actuelle ne prend pas en compte la formation de SOA par des précurseurs émis potentiellement importants, tels que l'isoprène, les sesquiterpènes ou les espèces organiques émises par la combustion de biomasse résidentielle. L'isoprène est par exemple reconnu comme un contributeur important des SOA sur le domaine nord américain. Par ailleurs, les espèces organiques émises par la combustion de biomasse résidentielle peuvent être des contributeurs majeurs des SOA en hiver. Ces précurseurs devront ainsi être intégrés à la VBS-GECKO.

En parallèle une réflexion sur la taille du schéma chimique de la VBS-GECKO doit être menée. Le nombre d'espèces considéré dans la paramétrisation est conséquent et son utilisation dans CHIMERE a conduit à une multiplication par deux du temps de calcul par rapport à H<sup>2</sup>O. Ce travail a montré que le nombre d'espèces peut être réduit. En particulier, la contribution à l'OA des composés organique secondaires formés au cours de l'oxydation des espèces mono-aromatiques et des précurseurs C<sub>10</sub> est très faible. Une partie de ces précurseurs et de leurs produits d'oxydation peuvent ainsi être éliminés de la VBS-GECKO D'autres simplifications devront être mises en œuvre pour que l'utilisation de la VBS-GECKO dans les CTM nécessite moins de ressources de calcul. Ces simplifications pourront par exemple concerner le regroupement des précurseurs ou encore des classes de volatilité formées par les différents précurseurs.

### ■ A plus long terme

Les écarts entre les concentrations d'OA simulées et mesurées dans les stations près des zones urbaines ne sont toujours pas expliqués. Ces écarts pourraient être dus à la sous-estimation ou l'absence des émissions de composés organiques dans les inventaires, à des précurseurs de SOA non considérés dans la VBS-GECKO ou encore à des processus physico-chimiques non ou mal représentés dans le modèle explicite de référence et/ou par la paramétrisation.

A plus long terme, la représentation de la formation des SOA fournie par GECKO-A et la paramétrisation VBS-GECKO devront ainsi être améliorées. En particulier, la phase condensée est considérée, dans GECKO et de fait dans la VBS-GECKO, comme homogène, inerte et idéale. Pour améliorer notre représentation de la formation de SOA, la non idéalité de l'aérosol ou encore les réactions d'oligomérisation en phase condensée devront être intégrées au modèle GECKO-A. Ces processus pourront alors être intégrés à la paramétrisation.

La paramétrisation VBS-GECKO a été développée pour représenter la formation de SOA par condensation de composés organiques de faible volatilité. Les SOA peuvent aussi être formés par condensation d'espèces organiques de solubilité élevée. La méthodologie développée dans le cadre de cette thèse pour développer et optimiser la VBS-GECKO pourrait être adaptée à l'optimisation d'une paramétrisation à deux dimensions, la volatilité et la solubilité, permettant de représenter la formation de SOA par condensation des composés de faible volatilité mais aussi de solubilité élevée.



# Bibliographie

---

- Ackerman, A. S., Toon, O. B., Taylor, J. P., Johnson, D. W., Hobbs, P. V. and Ferek, R. J.: Effects of Aerosols on Cloud Albedo: Evaluation of Twomey's Parameterization of Cloud Susceptibility Using Measurements of Ship Tracks, *J. Atmos. Sci.*, 57(16), 2684–2695, doi:10.1175/1520-0469(2000)057<2684:EOAOCA>2.0.CO;2, 2000.
- Aiken, A. C., Decarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. and Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42(12), 4478–4485, doi:10.1021/es703009q, 2008.
- Aiken, A. C., Salcedo, D., Cubison, M. J., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S., Sueper, D., Kimmel, J. R., Worsnop, D. R., Trimborn, A., Northway, M., Stone, E. A., Schauer, J. J., Volkamer, R. M., Fortner, E., de Foy, B., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N. A., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G. and Jimenez, J. L.: Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(17), 6633–6653, doi:10.5194/acp-9-6633-2009, 2009.
- Aksoyoglu, S., Keller, J., Barmpadimos, I., Oderbolz, D., Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H. and Baltensperger, U.: Aerosol modelling in Europe with a focus on Switzerland during summer and winter episodes, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(14), 7355–7373, doi:10.5194/acp-11-7355-2011, 2011.
- Albrecht, B. A.: Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness, *Science (80-. )*, 245(4923), 1227–1230, doi:10.1126/science.245.4923.1227, 1989.
- Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Lanz, V. a, Schreiber, D., Mohr, M. and Baltensperger, U.: Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41(16), 5770–5777, doi:10.1021/es062289b, 2007.
- Asaf, D., Pedersen, D., Matveev, V., Peleg, M., Kern, C., Zingler, J., Platt, U. and Luria, M.: Long-term measurements of NO<sub>3</sub> radical at a semiarid urban site: 1. Extreme concentration events and their oxidation capacity, *Environ. Sci. Technol.*, 43(24), 9117–9123, doi:10.1021/es900798b, 2009.
- Atkinson, R.: Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, *Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, 1994.
- Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, 34(12–14), 2063–2101, doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4, 2000.
- Atkinson, R.: Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method, *Atmos. Environ.*, 41(38), 8468–8485, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.002, 2007.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Atkinson, R. and Arey, J.: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review, *Atmos. Environ.*, 37(SUPPL. 2), doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1, 2003.
- Atkinson, R., Arey, J. and Aschmann, S. M.: Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments, *Atmos. Environ.*, 42(23), 5859–5871, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.08.040, 2008.
- Aumont, B., Szopa, S. and Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9), 2497–2517, doi:10.5194/acp-5-2497-2005, 2005.
- Aumont, B., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., Camredon, M., Lee-Taylor, J. and Madronich, S.: Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(16), 7577–7589, doi:10.5194/acp-12-7577-2012, 2012.
- Aumont, B., Camredon, M., Mouchel-Vallon, C., La, S., Ouzebidou, F., Valorso, R., Lee-Taylor, J. and Madronich, S.: Modeling the influence of alkane molecular structure on secondary organic aerosol formation, *Faraday Discuss.*, 165, 105, doi:10.1039/c3fd00029j, 2013.
- Barsanti, K. C., Carlton, A. G. and Chung, S. H.: Analyzing experimental data and model parameters: Implications for predictions of SOA using chemical transport models, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(23), 12073–12088, doi:10.5194/acp-13-12073-2013, 2013.
- Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R. and Hopke, P. K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmos. Environ.*, 69, 94–108, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.009, 2013.
- Bergström, R., Denier Van Der Gon, H. A. C., Prévôt, A. S. H., Yttri, K. E. and Simpson, D.: Modelling 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(18), 8499–8527, doi:10.5194/acp-12-8499-2012, 2012.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C. and Rouil, L.: Aerosol modeling with CHIMERE - Preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, 38(18), 2803–2817, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.02.034, 2004.
- Bessagnet, B., Menut, L., Aymoz, G., Chepfer, H. and Vautard, R.: Modeling dust emissions and transport within Europe: The Ukraine March 2007 event, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(15), doi:10.1029/2007JD009541, 2008.
- Bessagnet, B., Menut, L., Curci, G., Hodzic, A., Guillaume, B., Liousse, C., Moukhtar, S., Pun, B., Seigneur, C. and Schulz, M.: Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe—focus on secondary organic aerosols, *J. Atmos. Chem.*, 61(3), 175–202, doi:10.1007/s10874-009-9129-2, 2009.
- Bessagnet, B., Seigneur, C. and Menut, L.: Impact of dry deposition of semi-volatile organic compounds on secondary organic aerosols, *Atmos. Environ.*, 44(14), 1781–1787, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.01.027, 2010.
- Bessagnet, B., Pirovano, G., Mircea, M., Cuvelier, C., Aulinger, A., Calori, G., Ciarelli, G., Manders, A., Stern, R., Tsyro, S., García Vivanco, M., Thunis, P., Pay, M. T., Colette, A., Couvidat, F., Meleux, F., Rouil, L., Ung, A., Aksoyoglu, S., Baldasano, J. M., Bieser, J., Briganti, G., Cappelletti, A., D'Isidoro, M., Finardi, S., Kranenburg, R., Silibello, C., Carnevale, C., Aas, W., Dupont, J. C., Fagerli, H., Gonzalez, L., Menut, L., Prévôt, A. S. H., Roberts, P. and White, L.: Presentation of the EURODELTA III intercomparison exercise—evaluation of the chemistry transport models' performance on criteria pollutants and joint analysis with meteorology, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(19), 12667–12701, doi:10.5194/acp-16-12667-2016, 2016.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Bey, I., Aumont, B. and Toupance, G.: A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere 1. Development of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry, *J. Geophys. Res.*, 106(D9), 9959–9990, 2001.
- Bicheron, P., Amberg, V., Bourg, L., Petit, D., Huc, M., Miras, B., Brockmann, C., Hagolle, O., Delwart, S., Ranéra, F., Leroy, M. and Arino, O.: Geolocation assessment of MERIS GlobCover orthorectified products, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 49(8), 2972–2982, doi:10.1109/TGRS.2011.2122337, 2011.
- Bloss, C., Wagner, V., Jenkin, M. E., Volkamer, R., Bloss, W. J., Lee, J. D., Heard, D. E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Rea, G., Wenger, J. C. and Pilling, M. J.: Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(3), 641–664, doi:10.5194/acp-5-641-2005, 2005.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S. K., Sherwood, S., Stevens, B. and Zhang, X. Y.: Clouds and Aerosols, in *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P. M. Midgley, pp. 571–658, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 2013.
- Boyd, A. A., Flaud, P. M., Daugey, N. and Lesclaux, R.: Rate constants for RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reactions measured under a large excess of HO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, 107(6), 818–821, doi:10.1021/jp026581r, 2003.
- Boylan, J. W. and Russell, A. G.: PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models, *Atmos. Environ.*, 40(26), 4946–4959, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.09.087, 2006.
- Bregonzio-Rozier, L., Giorio, C., Siekmann, F., Pangui, E., Morales, S. B., Temime-Roussel, B., Gratien, A., Michoud, V., Cazaunau, M., Dewitt, H. L., Tapparo, A., Monod, A. and Doussin, J. F.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation during cloud condensation-evaporation cycles, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(3), 1747–1760, doi:10.5194/acp-16-1747-2016, 2016.
- Brook, R. D., Rajagopalan, S., Pope, C. A., Brook, J. R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A. V., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R. V., Mittleman, M. A., Peters, A., Siscovick, D., Smith, S. C., Whitsel, L. and Kaufman, J. D.: Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association, *Circulation*, 121(21), 2331–2378, doi:10.1161/CIR.0b013e3181dbee1, 2010.
- Brown, S. S. and Stutz, J.: Nighttime radical observations and chemistry, *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev.*, 41(41), 6405–6447, doi:10.1039/c2cs35181a, 2012.
- Cabrera-Perez, D., Taraborrelli, D., Sander, R. and Pozzer, A.: Global atmospheric budget of simple monocyclic aromatic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(11), 6931–6947, doi:10.5194/acp-16-6931-2016, 2016.
- Cachier, H., Bremond, M.-P. and Buat-Ménard, P.: Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus B*, 41 B(3), 379–390, doi:10.1111/j.1600-0889.1989.tb00316.x, 1989.
- Calogirou, A., Larsen, B. R. and Kotzias, D.: Gas-phase terpene oxidation products: A review, *Atmos. Environ.*, 33(9), 1423–1439, doi:10.1016/S1352-2310(98)00277-5, 1999.
- Calvert, J., Derwent, R. G., Orlando, J. J., Tyndall, G. and T.J., W.: *The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkanes*, Oxford University Press, Oxford, UK., 2008.
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G. K., Wallington, T. J. and Yarwood, G.: *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Alkenes*, Oxford University Press, Oxford, UK., 2000.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J. and Yarwood, G.: The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, Oxford University Press, Oxford, UK, 2002.
- Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J. and Madronich, S.: The SOA/VOC/NO<sub>x</sub> system: an explicit model of secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(21), 5599–5610, doi:10.5194/acp-7-5599-2007, 2007.
- Camredon, M., Hamilton, J. F., Alam, M. S., Wyche, K. P., Carr, T., White, I. R., Monks, P. S., Rickard, A. R. and Bloss, W. J.: Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark alpha-pinene ozonolysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2893–2917, doi:10.5194/acpd-9-27837-2009, 2010.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D. A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P. J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K. L., Kolb, C. E. and Worsnop, D. R.: Chase studies of particulate emissions from in-use New York City vehicles, *Aerosol Sci. Technol.*, 38(6), 555–573, doi:10.1080/02786820490465504, 2004.
- Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Kroll, J. H., Chen, Q., Kessler, S. H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L. R., Wilson, K. R., Surratt, J. D., Donahue, N. M., Jayne, J. T. and Worsnop, D. R.: Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: Characterization, improved calibration, and implications, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(1), 253–272, doi:10.5194/acp-15-253-2015, 2015.
- Cappa, C. D. and Wilson, K. R.: Evolution of organic aerosol mass spectra upon heating: Implications for OA phase and partitioning behavior, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(5), 1895–1911, doi:10.5194/acp-11-1895-2011, 2011.
- Cappa, C. D. and Wilson, K. R.: Multi-generation gas-phase oxidation, equilibrium partitioning, and the formation and evolution of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9505–9528, doi:10.5194/acp-12-9505-2012, 2012.
- Cappa, C. D., Zhang, X., Loza, C. L., Craven, J. S., Yee, L. D. and Seinfeld, J. H.: Application of the Statistical Oxidation Model (SOM) to Secondary Organic Aerosol formation from photooxidation of C12 alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(3), 1591–1606, doi:10.5194/acp-13-1591-2013, 2013.
- Cappa, C. D., Jathar, S. H., Kleeman, M. J., Docherty, K. S., Jimenez, J. L., Seinfeld, J. H. and Wexler, A. S.: Simulating secondary organic aerosol in a regional air quality model using the statistical oxidation model - Part 2: Assessing the influence of vapor wall losses, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(5), 3041–3059, doi:10.5194/acp-16-3041-2016, 2016.
- Carlton, A. G., Wiedinmyer, C. and Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 4987–5005, doi:10.5194/acp-9-4987-2009, 2009.
- Carter, W. P. L.: A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmos. Environ.*, 24(3), 481–518, doi:10.1016/0960-1686(90)90005-8, 1990.
- Carter, W. P. L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, 44(40), 5324–5335, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.01.026, 2010.
- Chacon-Madrid, H. J. and Donahue, N. M.: Fragmentation vs. functionalization: Chemical aging and organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(20), 10553–10563, doi:10.5194/acp-11-10553-2011, 2011.
- Chameides, W. L., Yu, H., Liu, S. C., Bergin, M., Zhou, X., Mearns, L., Wang, G., Kiang, C. S., Saylor, R. D., Luo, C., Huang, Y., Steiner, a and Giorgi, F.: Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls?, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96(24), 13626–13633, doi:10.1073/pnas.96.24.13626, 1999.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Chanel, O., Masson, S., Scapecchi, P. and Vergnaud, J.-C.: Monétarisation des effets de la pollution atmosphérique sur la santé de la population française : Une approche européenne Etude réalisée pour le compte de l'ADEME dans le cadre du programme PREDIT, Etude réalisée pour le compte l'ADEME dans le cadre du Program. PREDIT, 1999.
- Charpin, D., Pairon, J. C., Annesi-Maesano, I., Caillaud, D., de Blay, F., Dixsaut, G., Housset, B., Meurice, J. C., Roussel, I., Zmirou, D., Delaval, P. and Dalphin, J. C.: La pollution atmosphérique et ses effets sur la santé respiratoire. Document d'experts du groupe pathologies pulmonaires professionnelles environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) de la Société de pneumologie de langue française (SPLF), *Rev. Mal. Respir.*, 33(6), 484–508, doi:10.1016/j.rmr.2016.04.002, 2016.
- Cheng, A.-X., Lou, Y.-G., Mao, Y.-B., Lu, S., Wang, L.-J. and Chen, X.-Y.: Plant Terpenoids: Biosynthesis and ecological functions, *J. Integr. Plant Biol.*, 49(2), 179–186, doi:10.1111/j.1672-9072.2006.00395.x, 2007.
- Cholakian A., Beekmann, M., Colette, A., Coll I., Siour G., Sciare J., Marchand N., Couvidat F., Pey J., Gros V., Sauvage S., Michoud V., Sellegri K., Colomb A., Sartelet K, Langley DeWitt H., Elser M., Prévot A. S. H., Szidat S., and Dulac F. Simulation of fine organic aerosols in the western Mediterranean area during the ChArMEx 2013 summer campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2017-697, in review, 2017.
- Ciarelli, G.: Air quality modelling at European scale with a focus on winter organic aerosol, ETH Zürich., 2016.
- Ciarelli, G., Aksoyoglu, S., Crippa, M., Jimenez, J. L., Nemitz, E., Sellegri, K., Äijälä, M., Carbone, S., Mohr, C., O'dowd, C., Poulain, L., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: Evaluation of European air quality modelled by CAMx including the volatility basis set scheme, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(16), 10313–10332, doi:10.5194/acp-16-10313-2016, 2016.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P. and Maenhaut, W.: Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science* (80-. ), 303(5661), 1173–1176, doi:10.1126/science.1092805, 2004.
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van Der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H. and Edney, E. O.: Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene, *Environ. Sci. Technol.*, 41(5), 1628–1634, doi:10.1021/es0620181, 2007.
- Couvidat, F. and Sartelet, K.: The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach, *Geosci. Model Dev.*, 8(4), 1111–1138, doi:10.5194/gmd-8-1111-2015, 2015.
- Couvidat, F. and Seigneur, C.: Modeling secondary organic aerosol formation from isoprene oxidation under dry and humid conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(2), 893–909, doi:10.5194/acp-11-893-2011, 2011.
- Couvidat, F., Debry, É., Sartelet, K. and Seigneur, C.: A hydrophilic/hydrophobic organic (H<sub>2</sub>O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.*, 117(D10), D10304, doi:10.1029/2011JD017214, 2012.
- Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C., Marchand, N. and Sciare, J.: Modeling secondary organic aerosol in an urban area: Application to Paris, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(2), 983–996, doi:10.5194/acp-13-983-2013, 2013.
- Couvidat, F., Bessagnet, B., Garcia-Vivanco, M., Real, E., Menut, L. and Colette, A.: Development of an inorganic and organic aerosol model (CHIMERE 2017 $\beta$  v1.0): seasonal and spatial evaluation over Europe, *Geosci. Model Dev.*, 11(1), 165–194, doi:10.5194/gmd-11-165-2018, 2018.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- Craven, J. S., Yee, L. D., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Loza, C. L., Schilling, K. A., Yatavelli, R. L. N., Thornton, J. A., Ziemann, P. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Analysis of secondary organic aerosol formation and aging using positive matrix factorization of high-resolution aerosol mass spectra: Application to the dodecane low-NO<sub>x</sub> system, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(24), 11795–11817, doi:10.5194/acp-12-11795-2012, 2012.
- Crippa, M., Decarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prévôt, A. S. H. and Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(2), 961–981, doi:10.5194/acp-13-961-2013, 2013.
- Crouse, J. D., Knap, H. C., Ørnsø, K. B., Jørgensen, S., Paulot, F., Kjaergaard, H. G. and Wennberg, P. O.: Atmospheric fate of methacrolein. 1. Peroxy radical isomerization following addition of OH and O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, 116(24), 5756–5762, doi:10.1021/jp211560u, 2012.
- Crouse, J. D., Nielsen, L. B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H. G. and Wennberg, P. O.: Autoxidation of organic compounds in the atmosphere, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(20), 3513–3520, doi:10.1021/jz4019207, 2013.
- Crutzen, P. J., Lawrence, M. G. and Pöschl, U.: On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus, Ser. A Dyn. Meteorol. Oceanogr.*, 51(1 SPEC. ISS.), 123–146, doi:10.1034/j.1600-0870.1999.t01-1-00010.x, 1999.
- Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B. and Tombette, M.: Technical Note: A new Size Resolved Aerosol Model (SIREAM), *Atmos. Chem. Phys.*, 7(6), 1537–1547, doi:10.5194/acp-7-1537-2007, 2007.
- Denbigh, K.: *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4th ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK., 1981.
- Denier Van Der Gon, H. A. C., Bergström, R., Fountoukis, C., Johansson, C., Pandis, S. N., Simpson, D. and Visschedijk, A. J. H.: Particulate emissions from residential wood combustion in Europe - revised estimates and an evaluation, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(11), 6503–6519, doi:10.5194/acp-15-6503-2015, 2015.
- Denjean, C., Formenti, P., Picquet-Varrault, B., Camredon, M., Pangui, E., Zapf, P., Katrib, Y., Giorio, C., Tapparo, A., Temime-Roussel, B., Monod, A., Aumont, B. and Doussin, J. F.: Aging of secondary organic aerosol generated from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: Effects of ozone, light and temperature, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(2), 883–897, doi:10.5194/acp-15-883-2015, 2015.
- Denkenberger, K. A., Moffet, R. C., Holecek, J. C., Rebotier, T. P. and Prather, K. A.: Real-time, single-particle measurements of oligomers in aged ambient aerosol particles, *Environ. Sci. Technol.*, 41(15), 5439–5446, doi:10.1021/es070329l, 2007.
- Derognat, C., Beekmann, M., Baeumle, M., Martin, D. and Schmidt, H.: Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region, *J. Geophys. Res.*, 108(D17), 8560, doi:10.1029/2001JD001421, 2003.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Murrells, T. P. and Passant, N. R.: Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds, *Sci. Total Environ.*, 408(16), 3374–3381, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.013, 2010.
- Després, V. R., Alex Huffman, J., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M. O., Pöschl, U. and Jaenicke, R.: Primary biological aerosol particles in the atmosphere: A review, *Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol.*, 64(1), doi:10.3402/tellusb.v64i0.15598, 2012.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Dewick, P. M.: The biosynthesis of C5–C25 terpenoid compounds, *Nat. Prod. Rep.*, 19(2), 181–222, doi:10.1039/b002685i, 2002.
- Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M. R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A. S. H., Verheggen, B. and Baltensperger, U.: Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO<sub>x</sub> photooxidation, *Geophys. Res. Lett.*, 33(13), 1–5, doi:10.1029/2006GL026523, 2006.
- Donahue, N. M., Huff Hartz, K. E., Chuong, B., Presto, A. A., Stanier, C. O., Rosenhorn, T., Robinson, A. L. and Pandis, S. N.: Critical factors determining the variation in SOA yields from terpene ozonolysis: A combined experimental and computational study, *Faraday Discuss.*, 130, 295–309, doi:10.1039/b417369d, 2005.
- Donahue, N. M., Robinson, a. L., Stanier, C. O. and Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, 40(8), 2635–2643, doi:10.1021/es052297c, 2006.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L. and Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 43(1), 94–106, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.055, 2009.
- Donahue, N. M., Epstein, S. a., Pandis, S. N. and Robinson, a. L.: A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(7), 3303–3318, doi:10.5194/acp-11-3303-2011, 2011.
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N. and Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(2), 615–634, doi:10.5194/acp-12-615-2012, 2012.
- Donahue, N. M., Chuang, W., Epstein, S. A., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Robinson, A. L., Adams, P. J. and Pandis, S. N.: Why do organic aerosols exist? Understanding aerosol lifetimes using the two-dimensional volatility basis set, *Environ. Chem.*, 10(3), 151–157, doi:10.1071/EN13022, 2013.
- Dudhia, J.: A Nonhydrostatic Version of the Penn State–NCAR Mesoscale Model: Validation Tests and Simulation of an Atlantic Cyclone, *Mon. Weather Rev.*, 121(5), 1493–1513, doi:10.1175/1520-0493(1993)121<1493:ANVOTP>2.0.CO;2, 1993.
- Ebel, A., Friedrich, R. and Rodhe, H.: GENEMIS: Assessment, Improvement, and Temporal and Spatial Disaggregation of European Emission Data, in *Tropospheric Modelling and Emission Estimation*, pp. 181–214, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997.
- Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipila, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I. H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurten, T., Nielsen, L. B., Jorgensen, S., Kjaergaard, H. G., Canagaratna, M., Dal Maso, M., Berndt, T., Petaja, T., Wahner, A., Kerminen, V. M., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Wildt, J. and Mentel, T. F.: A large source of low-volatility secondary organic aerosol, *Nature*, 506(7489), 476–479, doi:10.1038/Nature13032, 2014.
- Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S. L. and Kloster, S.: Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geosci. Model Dev.*, 3(1), 43–67, doi:10.5194/gmd-3-43-2010, 2010.
- Epstein, S. A., Blair, S. L. and Nizkorodov, S. A.: Direct Photolysis of  $\alpha$ -Pinene Ozonolysis Secondary Organic Aerosol: Effect on Particle Mass and Peroxide Content, *Environ. Sci. Technol.*, 48(19), 11251–11258, doi:10.1021/es502350u, 2014.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Faiola, C. L., Wen, M. and Vanreken, T. M.: Chemical characterization of biogenic secondary organic aerosol generated from plant emissions under baseline and stressed conditions: Inter- and intra-species variability for six coniferous species, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(7), 3629–3646, doi:10.5194/acp-15-3629-2015, 2015.
- Fick, J., Pommer, L., Andersson, B. and Nilsson, C.: A study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: The impact of radicals formed during the reaction, *Atmos. Environ.*, 36(20), 3299–3308, doi:10.1016/S1352-2310(02)00291-1, 2002.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. J.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 2000.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., M. S. and Van Dorland, R.: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, vol. 30, edited by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, pp. 129–234, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- Forstner, H. J. L., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition, *Environ. Sci. Technol.*, 31(5), 1345–1358, doi:10.1021/es9605376, 1997.
- Fountoukis, C. and Nenes, A.: ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for  $K^+$ - $Ca^{2+}$ - $Mg^{2+}$ - $NH_4^+$ - $Na^+$ - $SO_4^{2-}$ - $NO_3^-$ , *Atmos. Chem. Phys.*, 7(17), 4639–4659, doi:10.5194/acp-7-4639-2007, 2007.
- Fraser, M., Cass, G., Simoneit, B. and Rasmussen, R.: Air quality model evaluation data for organics .4. C2-C36 non-aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 31(8), 2356–2367, doi:10.1021/es960980g, 1997.
- Fredenslund, A., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M.: Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.*, 21(6), 1086–1099, doi:10.1002/aic.690210607, 1975.
- Friedrich, R.: GENEMIS: Generation of European Emission Data for Episodes, in *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, pp. 375–386, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000.
- Ganbavale, G., Zuend, A., Marcolli, C. and Peter, T.: Improved AIOMFAC model parameterisation of the temperature dependence of activity coefficients for aqueous organic mixtures, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(1), 447–493, doi:10.5194/acp-15-447-2015, 2015.
- Gao, S. and Ng, N. L.: Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 38(24), 6582–6589, 2004.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C. and Legrand, M.: Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.*, 112(D23), D23S04, doi:10.1029/2006JD008094, 2007.
- Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D. R., Chan, A. W. H., Dallmann, T. R., Davis, L., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M., Wilson, K. R., Weber, R., Guha, A., Harley, R. A. and Goldstein, A. H.: Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109(45), 18318–18323, doi:10.1073/pnas.1212272109, 2012.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D. J. and Nizkorodov, S. A.: Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere, *Chem. Rev.*, 115(10), 4218–4258, doi:10.1021/cr500648z, 2015.
- Gery, M. W., Whitten, G. Z., Killus, J. P. and Dodge, M. C.: A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 94(D10), 12925, doi:10.1029/JD094iD10p12925, 1989.
- Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.: Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 41(5), 1514–1521, doi:10.1021/es072476p, 2007.
- Goliff, W. S., Stockwell, W. R. and Lawson, C. V.: The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2, *Atmos. Environ.*, 68(x), 174–185, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.038, 2013.
- de Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., Pszenny, A. A. P., Keene, W. C., Marchewka, M., Bertman, S. B. and Bates, T. S.: Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, *J. Geophys. Res.*, 110(D16), D16305, doi:10.1029/2004JD005623, 2005.
- Grieshop, A. P., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Is the gas-particle partitioning in alpha-pinene secondary organic aerosol reversible?, *Geophys. Res. Lett.*, 34(14), 1–5, doi:10.1029/2007GL029987, 2007.
- Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(4), 1263–1277, doi:10.5194/acp-9-1263-2009, 2009.
- Griffin, R. J., Cocker, D. R., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(D3), 3555–3567, doi:10.1029/1998JD100049, 1999.
- Grosjean, D.: In situ organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality, *Atmos. Environ.*, 26(6), 953–963, doi:10.1016/0960-1686(92)90027-I, 1992.
- Guelle, W., Balkanski, Y. J., Dibb, J. E., Schulz, M. and Dulac, F.: Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model: 2. Influence of the scavenging scheme on 210Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103(D22), 28875–28891, doi:10.1029/98JD01826, 1998.
- Guenther, A., Hewitt, C. and Erickson, D.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. ...*, 100(94), 8873–8892, doi:10.1029/94JD02950, 1995.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I. and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6(1), 107–173, doi:10.5194/acpd-6-107-2006, 2006.
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K. and Wang, X.: The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geosci. Model Dev.*, 5(6), 1471–1492, doi:10.5194/gmd-5-1471-2012, 2012.
- El Haddad, I., Liu, Y., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K. and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys. Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5107–5117, doi:10.5194/acpd-9-6425-2009, 2009.
- 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,

## BIBLIOGRAPHIE

---

- M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, a., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, a., Prévôt, a. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.
- Han, S., Bian, H., Zhang, Y., Wu, J., Wang, Y., Tie, X., Li, Y., Li, X. and Yao, Q.: Effect of Aerosols on Visibility and Radiation in Spring 2009 in Tianjin, China, *Aerosol Air Qual. Res.*, 12, 211–217, doi:10.4209/aaqr.2011.05.0073, 2012.
- Hansen, M. C. and Reed, B.: A comparison of the IGBP DISCover and university of maryland 1 km global land cover products, *Int. J. Remote Sens.*, 21(6–7), 1365–1373, doi:10.1080/014311600210218, 2000.
- Hansen, R. F., Griffith, S. M., Dusanter, S., Rickly, P. S., Stevens, P. S., Bertman, S. B., Carroll, M. A., Erickson, M. H., Flynn, J. H., Grossberg, N., Jobson, B. T., Lefer, B. L. and Wallace, H. W.: Measurements of total hydroxyl radical reactivity during CABINEX 2009 &ndash; Part 1: field measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(6), 2923–2937, doi:10.5194/acp-14-2923-2014, 2014.
- Hasson, A. S., Tyndall, G. S. and Orlando, J. J.: A product yield study of the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with ethyl peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), acetyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and acetonyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) radicals, *J. Phys. Chem. A*, 108(28), 5979–5989, doi:doi: 10.1021/jp048873t, 2004.
- Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Jourdain, L., Filiberti, M.-A., Walters, S., Lamarque, J.-F. and Holland, E. A.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D4), n/a-n/a, doi:10.1029/2003JD003957, 2004.
- Hayes, P. L., Carlton, a. G., Baker, K. R., Ahmadov, R., Washenfelder, R. a., Alvarez, S., Rappenglück, B., Gilman, J. B., Kuster, W. C., de Gouw, J. a., Zotter, P., Prévôt, a. S. H., Szidat, S., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., Ma, P. K. and Jimenez, J. L.: Modeling the formation and aging of secondary organic aerosols in Los Angeles during CalNex 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(10), 5773–5801, doi:10.5194/acp-15-5773-2015, 2015.
- Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M., Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H. and Weber, R. J.: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, *Geophys. Res. Lett.*, 32(18), n/a-n/a, doi:10.1029/2005GL023831, 2005.
- Heald, C. L., Henze, D. K., Horowitz, L. W., Feddema, J., Lamarque, J. F., Guenther, A., Hess, P. G., Vitt, F., Seinfeld, J. H., Godstein, A. H. and Fung, I.: Predicted change in global secondary organic aerosol concentrations in response to future climate, emissions, and land use change, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(5), 1–16, doi:10.1029/2007JD009092, 2008.
- Heald, C. L., Ridley, D. A., Kreidenweis, S. M. and Drury, E. E.: Satellite observations cap the atmospheric organic aerosol budget, *Geophys. Res. Lett.*, 37(24), 1–5, doi:10.1029/2010GL045095, 2010.
- Helas, G., Slanina, J. and Steinbrecher, R.: Biogenic volatile organic compounds in the atmosphere, Kugler Publications., 1997.
- Henze, D. K. and Seinfeld, J. H.: Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, *Geophys. Res. Lett.*, 33(9), 6–9, doi:10.1029/2006GL025976, 2006.
- Hodzic, A., Bessagnet, B. and Vautard, R.: A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles, *Atmos. Environ.*, 40(22), 4158–4171, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.02.015, 2006.
- Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Canagaratna, M. R., DeCarlo, P. F., Kleinman, L. and Fast, J.: Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility

## BIBLIOGRAPHIE

---

- primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5491–5514, doi:10.5194/acp-10-5491-2010, 2010.
- Hodzic, A., Madronich, S., Aumont, B., Lee-Taylor, J., Karl, T., Camredon, M. and Mouchel-Vallon, C.: Limited influence of dry deposition of semivolatile organic vapors on secondary organic aerosol formation in the urban plume, *Geophys. Res. Lett.*, 40(12), 3302–3307, doi:10.1002/grl.50611, 2013.
- Hodzic, A., Aumont, B., Knote, C., Lee-Taylor, J., Madronich, S. and Tyndall, G.: Volatility dependence of Henry's law constants of condensable organics: Application to estimate depositional loss of secondary organic aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 41(13), 4795–4804, doi:10.1002/2014GL060649, 2014.
- Hodzic, A., Madronich, S., Kasibhatla, P. S., Tyndall, G., Aumont, B., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J. and Orlando, J.: Organic photolysis reactions in tropospheric aerosols: effect on secondary organic aerosol formation and lifetime, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(16), 9253–9269, doi:10.5194/acp-15-9253-2015, 2015.
- Hodzic, A., Kasibhatla, P. S., Jo, D. S., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Madronich, S. and Park, R. J.: Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget: Stronger production, faster removal, shorter lifetime, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(12), 7917–7941, doi:10.5194/acp-16-7917-2016, 2016.
- Hoffmann, T., Odum, J. R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, 26(2), 189–222, doi:10.1023/A:1005734301837, 1997.
- Honoré, C., Vautard, R. and Beekmann, M.: Photochemical regimes in urban atmospheres: The influence of dispersion, *Geophys. Res. Lett.*, 27(13), 1895–1898, doi:10.1029/1999GL011050, 2000.
- Honoré, C., Rouil, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J. M., Malherbe, L., Meleux, F., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V. H. and Poisson, N.: Predictability of European air quality: Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the PREV'AIR system, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(4), doi:10.1029/2007JD008761, 2008.
- Hoyle, C. R., Berntsen, T., Myhre, G. and Isaksen, I. S. A.: Secondary organic aerosol in the global aerosol - chemical transport model Oslo CTM2, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5675–5694, doi:10.5194/acp-7-5675-2007, 2007.
- Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E. and Friedrich, R.: Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: A global gridded data set for 1970–2012, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(12), 7683–7701, doi:10.5194/acp-17-7683-2017, 2017.
- Im, U., Bianconi, R., Solazzo, E., Kioutsioukis, I., Badia, A., Balzarini, A., Baró, R., Bellasio, R., Brunner, D., Chemel, C., Curci, G., Flemming, J., Forkel, R., Giordano, L., Jiménez-Guerrero, P., Hirtl, M., Hodzic, A., Honzak, L., Jorba, O., Knote, C., Kuenen, J. J. P., Makar, P. A., Manders-Groot, A., Neal, L., Pérez, J. L., Pirovano, G., Pouliot, G., San Jose, R., Savage, N., Schroder, W., Sokhi, R. S., Syrakov, D., Torian, A., Tuccella, P., Werhahn, J., Wolke, R., Yahya, K., Zabkar, R., Zhang, Y., Zhang, J., Hogrefe, C. and Galmarini, S.: Evaluation of operational on-line-coupled regional air quality models over Europe and North America in the context of AQMEII phase 2. Part I: Ozone, *Atmos. Environ.*, 115, 404–420, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.042, 2015.
- Isaacman, G., Wilson, K. R., Chan, A. W. H., Worton, D. R., Kimmel, J. R., Nah, T., Hohaus, T., Gonin, M., Kroll, J. H., Worsnop, D. R. and Goldstein, A. H.: Improved resolution of hydrocarbon structures and constitutional isomers in complex mixtures using gas chromatography-vacuum ultraviolet-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 84(5), 2335–2342, doi:10.1021/ac2030464, 2012.
- Jacobson, M. Z., Turco, R. P., Jensen, E. J. and Toon, O. B.: Modeling coagulation among particles of different composition and size, *Atmos. Environ.*, 28(7), 1327–1338, doi:10.1016/1352-2310(94)90280-1, 1994.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Jang, M. and Kamens, R. M.: Characterization of secondary aerosol from the photooxidation of toluene in the presence of NO<sub>x</sub> and 1-propene, *Environ. Sci. Technol.*, 35(18), 3626–3639, doi:10.1021/es010676+, 2001.
- Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S. and Kamens, R. M.: Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions, *Science* (80-. ), 298(5594), 814–817, doi:10.1126/science.1075798, 2002.
- Jang, M., Czoschke, N. M. and Northcross, A. L.: Semiempirical Model for Organic Aerosol Growth by Acid-Catalyzed Heterogeneous Reactions of Organic Carbonyls, *Environ. Sci. Technol.*, 39(1), 164–174, doi:10.1021/es048977h, 2005.
- Jaoui, M. and Kamens, R. M.: Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of alpha-pinene + beta-pinene/O<sub>3</sub>/air in the absence of light and alpha-pinene + beta-pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight, *J. Atmos. Chem.*, 44(3), 259–297, doi:10.1023/A:1022977427523, 2003.
- Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M. and Edney, E. O.: Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development, *Anal. Chem.*, 76(16), 4765–4778, doi:10.1021/ac049919h, 2005.
- Jathar, S. H., Gordon, T. D., Hennigan, C. J., Pye, H. O. T., Pouliot, G., Adams, P. J., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Unspeciated organic emissions from combustion sources and their influence on the secondary organic aerosol budget in the United States, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111(29), 10473–10478, doi:10.1073/pnas.1323740111, 2014.
- Jathar, S. H., Cappa, C. D., Wexler, a. S., Seinfeld, J. H. and Kleeman, M. J.: Multi-generational oxidation model to simulate secondary organic aerosol in a 3-D air quality model, *Geosci. Model Dev. Discuss.*, 8(2), 1857–1891, doi:10.5194/gmdd-8-1857-2015, 2015.
- Jathar, S. H., Cappa, C. D., Wexler, A. S., Seinfeld, J. H. and Kleeman, M. J.: Simulating secondary organic aerosol in a regional air quality model using the statistical oxidation model - Part 1: Assessing the influence of constrained multi-generational ageing, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(4), 2309–2322, doi:10.5194/acp-16-2309-2016, 2016.
- Jenkin, M. E.: Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ozonolysis using MCM v3, *Atmos. Chem. Phys.*, 4(7), 1741–1757, doi:10.5194/acp-4-1741-2004, 2004.
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M. and Pilling, M. J.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, 31(1), 81–104, doi:10.1016/S1352-2310(96)00105-7, 1997.
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Wagner, V. and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(1), 181–193, doi:10.5194/acp-3-181-2003, 2003.
- Jenkin, M. E., Wyche, K. P., Evans, C. J., Carr, T., Monks, P. S., Alfarra, M. R., Barley, M. H., McFiggans, G. B., Young, J. C. and Rickard, A. R.: Development and chamber evaluation of the MCM v3.2 degradation scheme for  $\beta$ -caryophyllene, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(11), 5275–5308, doi:10.5194/acp-12-5275-2012, 2012.
- Jenkin, M. E., Young, J. C. and Rickard, A. R.: The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(20), 11433–11459, doi:10.5194/acp-15-11433-2015, 2015.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea,

## BIBLIOGRAPHIE

---

- 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. and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere., *Science* (80-. ), 326(5959), 1525–9, doi:10.1126/science.1180353, 2009.
- Johnson, D., Jenkin, M. E., Wirtz, K. and Martin-Reviejo, M.: Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of toluene, *Environ. Chem.*, 1(3), 150–165, doi:10.1071/EN04069, 2004.
- Johnson, D., Jenkin, M. E., Wirtz, K. and Martin-Reviejo, M.: Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons, *Environ. Chem.*, 2(1), 35–48, doi:10.1071/EN04079, 2005.
- Johnson, D., Utembe, S. R., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., Hayman, G. D., Alfarra, M. R., Coe, H. and McFiggins, G.: Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 419–431, doi:10.5194/acpd-5-7829-2005, 2006.
- Jokinen, T., Sipilä, M., Richters, S., Kerminen, V. M., Paasonen, P., Stratmann, F., Worsnop, D., Kulmala, M., Ehn, M., Herrmann, H. and Berndt, T.: Rapid autoxidation forms highly oxidized RO<sub>2</sub> radicals in the atmosphere, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 53(52), 14596–14600, doi:10.1002/anie.201408566, 2014.
- Kalberer, M., Sax, M. and Samburova, V.: Molecular size evolution of oligomers in organic aerosols collected in urban atmospheres and generated in a smog chamber, *Environ. Sci. Technol.*, 40(19), 5917–5922, doi:10.1021/es0525760, 2006.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, a., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(4), 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005, 2005.
- Kelly, F. J. and Mudway, I. S.: Particle-mediated extracellular oxidative stress in the lung, in *Particle toxicology*, edited by K. Donaldson and P. Borm, pp. 90–117, CRC Press., 2007.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology., *J.Atmos.Chem.*, 33, 23–88, doi:10.1023/A:1006127516791, 1999.
- Khan, M. A. H., Morris, W. C., Watson, L. A., Galloway, M., Hamer, P. D., Shallcross, B. M. A., Percival, C. J. and Shallcross, D. E.: Estimation of daytime NO<sub>3</sub> radical levels in the UK urban atmosphere using the steady state approximation method, *Adv. Meteorol.*, 2015(3), doi:10.1155/2015/294069, 2015a.
- Khan, M. A. H., Cooke, M. C., Utembe, S. R., Archibald, A. T., Derwent, R. G., Xiao, P., Percival, C. J., Jenkin, M. E., Morris, W. C. and Shallcross, D. E.: Global modeling of the nitrate radical (NO<sub>3</sub>) for present and pre-industrial scenarios, *Atmos. Res.*, 164–165(3), 347–357, doi:10.1016/j.atmosres.2015.06.006, 2015b.
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I. K., Wagner, R., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Chen, X., Craven, J., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Hakala, J., Hoyle, C. R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Molteni, U., Onnela, A., Peräkylä, O., Piel, F., Petäjä, T., Praplan, A. P., Pringle, K., Rap, A., Richards, N. A. D., Riipinen, I., Rissanen, M. P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Scott, C. E., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Steiner, G., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Virtanen, A., Vogel, A. L., Wagner, A. C., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P. M., Ye, P., Zhang, X., Hansel, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Worsnop, D. R.,



## BIBLIOGRAPHIE

---

- Baltensperger, U., Kulmala, M., Carslaw, K. S. and Curtius, J.: Ion-induced nucleation of pure biogenic particles, *Nature*, 533(7604), 521–526, doi:10.1038/nature17953, 2016.
- Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Jaoui, M. and Edney, E. O.: The formation of secondary organic aerosol from the isoprene + OH reaction in the absence of NO<sub>x</sub>, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(2), 10015–10054, doi:10.5194/acpd-9-10015-2009, 2009.
- Kleist, E., Mentel, T. F., Andres, S., Bohne, A., Folkers, A., Kiendler-Scharr, A., Rudich, Y., Springer, M., Tillmann, R. and Wildt, J.: Irreversible impacts of heat on the emissions of monoterpenes, sesquiterpenes, phenolic BVOC and green leaf volatiles from several tree species, *Biogeosciences*, 9(12), 5111–5123, doi:10.5194/bg-9-5111-2012, 2012.
- Knote, C., Hodzic, A., Jimenez, J. L., Volkamer, R., Orlando, J. J., Baidar, S., Brioude, J., Fast, J., Gentner, D. R., Goldstein, A. H., Hayes, P. L., Knighton, W. B., Oetjen, H., Setyan, A., Stark, H., Thalman, R., Tyndall, G., Washenfelder, R., Waxman, E. and Zhang, Q.: Simulation of semi-explicit mechanisms of SOA formation from glyoxal in aerosol in a 3-D model, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(12), 6213–6239, doi:10.5194/acp-14-6213-2014, 2014.
- Koop, T., Bookhold, J., Shiraiwa, M. and Pöschl, U.: Glass transition and phase state of organic compounds: dependency on molecular properties and implications for secondary organic aerosols in the atmosphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(43), 19238, doi:10.1039/c1cp22617g, 2011.
- Krämer, U., Herder, C., Sugiri, D., Strassburger, K., Schikowski, T., Ranft, U. and Rathmann, W.: Traffic-related air pollution and incident type 2 diabetes: Results from the SALIA cohort study, *Environ. Health Perspect.*, 118(9), 1273–1279, doi:10.1289/ehp.0901689, 2010.
- Kristiansen, N. I., Stohl, A., Olivie, D. J. L., Croft, B., Søvde, O. A., Klein, H., Christoudias, T., Kunkel, D., Leadbetter, S. J., Lee, Y. H., Zhang, K., Tsigaridis, K., Bergman, T., Evangeliou, N., Wang, H., Ma, P.-L., Easter, R. C., Rasch, P. J., Liu, X., Pitari, G., Di Genova, G., Zhao, S. Y., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Faluvegi, G. S., Kokkola, H., Martin, R. V., Pierce, J. R., Schulz, M., Shindell, D., Tost, H. and Zhang, H.: Evaluation of observed and modelled aerosol lifetimes using radioactive tracers of opportunity and an ensemble of 19 global models, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(5), 3525–3561, doi:10.5194/acp-16-3525-2016, 2016.
- Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42(16), 3593–3624, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003, 2008.
- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO<sub>x</sub> conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 32(18), 1–4, doi:10.1029/2005GL023637, 2005.
- Krzyzanowski, M. and Cohen, A.: Update of WHO air quality guidelines, *Air Qual. Atmos. Heal.*, 1(1), 7–13, doi:10.1007/s11869-008-0008-9, 2008.
- Kulmala, M., Laaksonen, A. and Pirjola, L.: Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103(D7), 8301–8307, doi:10.1029/97JD03718, 1998.
- Kwok, E. S. C. and Atkinson, R.: Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update, *Atmos. Environ.*, 29(14), 1685–1695, doi:10.1016/1352-2310(95)00069-B, 1995.
- La, Y. S.: Formation des aérosols organiques secondaires : évaluation d'un modèle explicite par la comparaison à des observations de chambre de simulation atmosphérique, Université Paris-Est, 2016.
- La, Y. S., Camredon, M., Ziemann, P. J., Valorso, R., Matsunaga, A., Lannuque, V., Lee-Taylor, J., Hodzic, A., Madronich, S. and Aumont, B.: Impact of chamber wall loss of gaseous organic compounds on

## BIBLIOGRAPHIE

---

- secondary organic aerosol formation: Explicit modeling of SOA formation from alkane and alkene oxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(3), 1417–1431, doi:10.5194/acp-16-1417-2016, 2016.
- Lane, T. E., Donahue, N. M. and Pandis, S. N.: Effect of NO<sub>x</sub> on secondary organic aerosol concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 42(16), 6022–6027, doi:10.1021/es703225a, 2008.
- Lannuque, V.: Devenir du carbone organique: distribution des composés organiques entre la phase gazeuse et les phases condensées atmosphériques, Université Paris-Est Créteil, 2014.
- Lannuque, V., Camredon, M., Couvidat, F., Hodzic, A., Valorso, R., Madronich, S., Bessagnet, B. and Aumont, B.: Exploration of the influence of environmental conditions on secondary organic aerosol formation and organic species properties using explicit simulations: development of the VBS-GECKO parameterization, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(18), 13411–13428, <https://doi.org/10.5194/acp-18-13411-2018>, 2018.
- Lattuati, M.: Impact des émissions européennes sur le bilan de l’ozone troposphérique à l’interface de l’Europe et de l’atlantique nord : apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude, Paris 6., 1997.
- Lee-Taylor, J., Madronich, S., Aumont, B., Baker, A., Camredon, M., Hodzic, A., Tyndall, G. S., Apel, E. and Zaveri, R. A.: Explicit modeling of organic chemistry and secondary organic aerosol partitioning for Mexico City and its outflow plume, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(24), 13219–13241, doi:10.5194/acp-11-13219-2011, 2011.
- Lee-Taylor, J., Hodzic, A., Madronich, S., Aumont, B., Camredon, M. and Valorso, R.: Multiday production of condensing organic aerosol mass in urban and forest outflow, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(2), 595–615, doi:10.5194/acp-15-595-2015, 2015.
- Lee, A., Goldstein, A. H., Kroll, J. H., Ng, N. L., Varutbangkul, V., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(17), 1–25, doi:10.1029/2006JD007050, 2006.
- Lee, B. H., Pierce, J. R., Engelhart, G. J. and Pandis, S. N.: Volatility of secondary organic aerosol from the ozonolysis of monoterpenes, *Atmos. Environ.*, 45(14), 2443–2452, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.02.004, 2011.
- van Leer, B.: Towards the ultimate conservative difference scheme. V. A second-order sequel to Godunov’s method, *J. Comput. Phys.*, 32(1), 101–136, doi:10.1016/0021-9991(79)90145-1, 1979.
- Lefèvre, R.-A. and Ausset, P.: Atmospheric pollution and building materials: stone and glass, *Nat. stone, Weather. phenomena, Conserv. Strateg. case Stud.*, 329–345, doi:10.1144/GSL.SP.2002.205.01.24, 2002.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A. and Taraborrelli, D.: Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(19), 12477–12493, doi:10.5194/acp-16-12477-2016, 2016.
- Lemaire, V., Coll, I., Couvidat, F., Mouchel-Vallon, C., Seigneur, C. and Siour, G.: Oligomer formation in the troposphere: From experimental knowledge to 3-D modeling, *Geosci. Model Dev.*, 9(4), 1361–1382, doi:10.5194/gmd-9-1361-2016, 2016.
- Levine, I. N.: *Physical chemistry*, 5th ed., edited by McGraw-Hill, 2002.
- Levy, H.: Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted., *Science (80-. )*, 173(3992), 141–143, doi:10.1126/science.173.3992.141, 1971.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Li, J., Cleveland, M., Ziemba, L. D., Griffin, R. J., Barsanti, K. C., Pankow, J. F. and Ying, Q.: Modeling regional secondary organic aerosol using the Master Chemical Mechanism, *Atmos. Environ.*, 102, 52–61, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.054, 2015.
- Li, L., Tang, P., Nakao, S., Chen, C. L. and Cocker, D. R.: Role of methyl group number on SOA formation from monocyclic aromatic hydrocarbons photooxidation under low-NO<sub>x</sub> conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(4), 2255–2272, doi:10.5194/acp-16-2255-2016, 2016.
- Li, M., Zhang, Q., Streets, D. G., He, K. B., Cheng, Y. F., Emmons, L. K., Huo, H., Kang, S. C., Lu, Z., Shao, M., Su, H., Yu, X. and Zhang, Y.: Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(11), 5617–5638, doi:10.5194/acp-14-5617-2014, 2014.
- Lim, S. S., Vos, T., Flaxman, A. D., Danaei, G., Shibuya, K., Adair-Rohani, H., AlMazroa, M. A., Amann, M., Anderson, H. R., Andrews, K. G., Aryee, M., Atkinson, C., Bacchus, L. J., Bahalim, A. N., Balakrishnan, K., Balmes, J., Barker-Collo, S., Baxter, A., Bell, M. L., Blore, J. D., Blyth, F., Bonner, C., Borges, G., Bourne, R., Boussinesq, M., Brauer, M., Brooks, P., Bruce, N. G., Brunekreef, B., Bryan-Hancock, C., Bucello, C., Buchbinder, R., Bull, F., Burnett, R. T., Byers, T. E., Calabria, B., Carapetis, J., Carnahan, E., Chafe, Z., Charlson, F., Chen, H., Chen, J. S., Cheng, A. T.-A., Child, J. C., Cohen, A., Colson, K. E., Cowie, B. C., Darby, S., Darling, S., Davis, A., Degenhardt, L., Dentener, F., Des Jarlais, D. C., Devries, K., Dherani, M., Ding, E. L., Dorsey, E. R., Driscoll, T., Edmond, K., Ali, S. E., Engell, R. E., Erwin, P. J., Fahimi, S., Falder, G., Farzadfar, F., Ferrari, A., Finucane, M. M., Flaxman, S., Fowkes, F. G. R., Freedman, G., Freeman, M. K., Gakidou, E., Ghosh, S., Giovannucci, E., Gmel, G., Graham, K., Grainger, R., Grant, B., Gunnell, D., Gutierrez, H. R., Hall, W., Hoek, H. W., Hogan, A., Hosgood, H. D., Hoy, D., Hu, H., Hubbell, B. J., Hutchings, S. J., Ibeanusi, S. E., Jacklyn, G. L., Jasrasaria, R., Jonas, J. B., Kan, H., Kanis, J. A., Kassebaum, N., Kawakami, N., Khang, Y.-H., Khatibzadeh, S., Khoo, J.-P., et al.: A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010, *Lancet*, 380(9859), 2224–2260, doi:10.1016/S0140-6736(12)61766-8, 2012.
- Lim, Y. B. and Ziemann, P. J.: 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(7), 2328–2334, doi:10.1021/es803389s, 2009.
- Lim, Y. Bin and 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.*, 39(23), 9229–9236, doi:10.1021/es051447g, 2005.
- Lipsky, E. M. and Robinson, A. L.: Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 155–162, doi:10.1021/es050319p, 2006.
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L. and Tang, D.: Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I, *Atmos. Environ.*, 42(25), 6247–6260, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.070, 2008.
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Fuchs, H., Häseler, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W. and Hofzumahaus, A.: Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta - China in summer 2006: Measurement and model results, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(22), 11243–11260, doi:10.5194/acp-10-11243-2010, 2010.
- Loveland, T. R., Reed, B. C., Ohlen, D. O., Brown, J. F., Zhu, Z., Yang, L. and Merchant, J. W.: Development of a global land cover characteristics database and IGBP DISCover from 1 km AVHRR data, *Int. J. Remote Sens.*, 21(6–7), 1303–1330, doi:10.1080/014311600210191, 2000.
- Loza, C. L., Craven, J. S., Yee, L. D., Coggon, M. M., Schwantes, R. H., Shiraiwa, M., Zhang, X., Schilling, K. A., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Ziemann, P. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol

## BIBLIOGRAPHIE

---

- yields of 12-carbon alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(3), 1423–1439, doi:10.5194/acp-14-1423-2014, 2014.
- Mader, P., MacPhee, R. D., Lofbert, R. T. and Larson, G. P.: Composition of organic portion of atmospheric aerosols in the Los Angeles area, *Ind. Engineering Chem.*, 44(6), 1352–1355, 1952.
- Madronich, S. and Flocke, S.: The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of environmental chemistry*, pp. 1–26, Springer, New York, NY, USA., 1998.
- Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., Briant, R., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette, A., Létinois, L., Markakis, K. and Meleux, F.: CHIMERE-2017: From urban to hemispheric chemistry-transport modeling, *Geosci. Model Dev.*, 10(6), 2397–2423, doi:10.5194/gmd-10-2397-2017, 2017.
- Malley, C. S., Kuylenstierna, J. C. I., Vallack, H. W., Henze, D. K., Blencowe, H. and Ashmore, M. R.: Preterm birth associated with maternal fine particulate matter exposure: A global, regional and national assessment, *Environ. Int.*, 101, 173–182, doi:10.1016/j.envint.2017.01.023, 2017.
- Matsunaga, A. and Ziemann, P. J.: Aerosol Science and Technology Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential Effects on Reaction Product and Aerosol Yield Measurements Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential E, *Aerosol Sci. Technol.*, 4410(44), doi:10.1080/02786826.2010.501044, 2010.
- Mazzoleni, L. R., Ehrmann, B. M., Shen, X., Marshall, A. G. and Collett, J. L.: Water-soluble atmospheric organic matter in fog: Exact masses and chemical formula identification by ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 44(10), 3690–3697, doi:10.1021/es903409k, 2010.
- McConnell, R., Shen, E., Gilliland, F. D., Jerrett, M., Wolch, J., Chang, C.-C., Lurmann, F. and Berhane, K.: A Longitudinal Cohort Study of Body Mass Index and Childhood Exposure to Secondhand Tobacco Smoke and Air Pollution: The Southern California Children’s Health Study, *Environ. Health Perspect.*, 110(4), 2014.
- McCreanor, J., Cullinan, P., Nieuwenhuijsen, M. J., Stewart-evans, J., Malliarou, E., Jarup, L., Harrington, R., Svartengren, M., Han, I., Ohman-strickland, P., Chung, K. F., Zhang, J., Sc, M. and Ph, D.: Respiratory effects of exposure to diesel traffic in persons with asthma, *N. Engl. J. Med.*, 357(23), 2348–58, doi:10.1056/NEJMoa071535, 2007.
- McMurry, P. H. and Grosjean, D.: Gas and aerosol wall losses in Teflon film smog chambers, *Environ. Sci. Technol.*, 19(12), 1176–1182, doi:10.1021/es00142a006, 1985.
- McVay, R. C., Zhang, X., Aumont, B., Valorso, R., Camredon, M., La, Y. S., Wennberg, P. O. and Seinfeld, J. H.: SOA formation from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene: Systematic exploration of the simulation of chamber data, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(5), 2785–2802, doi:10.5194/acp-16-2785-2016, 2016.
- Mead, R. N., Mullaugh, K. M., Brooks Avery, G., Kieber, R. J., Willey, J. D. and Podgorski, D. C.: Insights into dissolved organic matter complexity in rainwater from continental and coastal storms by ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(9), 4829–4838, doi:10.5194/acp-13-4829-2013, 2013.
- Mentel, T. F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Tillmann, R., Dal Maso, M., Fisseha, R., Hohaus, T., Spahn, H., Uerlings, R., Wegener, R., Griffiths, P. T., Dinar, E., Rudich, Y. and Wahner, A.: Photochemical production of aerosols from real plant emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(1), 3041–3094, doi:10.5194/acpd-9-3041-2009, 2009.
- Mentel, T. F., Springer, M., Ehn, M., Kleist, E., Pullinen, I., Kurtén, T., Rissanen, M., Wahner, A. and Wildt, J.: Formation of highly oxidized multifunctional compounds: autoxidation of peroxy radicals formed in

## BIBLIOGRAPHIE

---

- the ozonolysis of alkenes – deduced from structure–product relationships, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(12), 6745–6765, doi:10.5194/acp-15-6745-2015, 2015.
- Menut, L., Schmechtig, C. and Marticorena, B.: Sensitivity of the sandblasting flux calculations to the soil size distribution accuracy, *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 22(12), 1875–1884, doi:10.1175/JTECH1825.1, 2005.
- Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Monge, J.-L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R. and Vivanco, M. G.: CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling, *Geosci. Model Dev.*, 6(4), 981–1028, doi:10.5194/gmd-6-981-2013, 2013.
- Monod, A. and Liu, Y.: Aerosol formation and heterogeneous chemistry in the atmosphere, *EPJ Web Conf.*, 18(18), 4002, doi:10.1051/epjconf/20111804002, 2011.
- Mouchel-Vallon, C., Brüer, P., Camredon, M., Valorso, R., Madronich, S., Herrmann, H. and Aumont, B.: Explicit modeling of volatile organic compounds partitioning in the atmospheric aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(2), 1023–1037, doi:10.5194/acp-13-1023-2013, 2013.
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Fountoukis, C. and Pandis, S. N.: Simulating the oxygen content of ambient organic aerosol with the 2D volatility basis set, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(15), 7859–7873, doi:10.5194/acp-11-7859-2011, 2011.
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Robinson, A. L. and Pandis, S. N.: A naming convention for atmospheric organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(11), 5825–5839, doi:10.5194/acp-14-5825-2014, 2014.
- Murray, L. T., Mickley, L. J., Kaplan, J. O., Sofen, E. D., Pfeiffer, M. and Alexander, B.: Factors controlling variability in the oxidative capacity of the troposphere since the Last Glacial Maximum, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(7), 3589–3622, doi:10.5194/acp-14-3589-2014, 2014.
- Myhre, G., Samset, B. H., Schulz, M., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T. K., Bian, H., Bellouin, N., Chin, M., Diehl, T., Easter, R. C., Feichter, J., Ghan, S. J., Hauglustaine, D., Iversen, T., Kinne, S., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Lin, G., Liu, X., Lund, M. T., Luo, G., Ma, X., van Noije, T., Penner, J. E., Rasch, P. J., Ruiz, A., Seland, Ø., Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Wang, P., Wang, Z., Xu, L., Yu, H., Yu, F., Yoon, J.-H., Zhang, K., Zhang, H. and Zhou, C.: Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase II simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(4), 1853–1877, doi:10.5194/acp-13-1853-2013, 2013.
- Myrdal, P. B. and Yalkowsky, S. H.: Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(6), 2494–2499, doi:10.1021/ie950242l, 1997.
- Nannoolal, Y., Rarey, J., Ramjugernath, D. and Cordes, W.: Estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilib.*, 226, 45–63, doi:10.1016/j.fluid.2004.09.001, 2004.
- Nannoolal, Y., Rarey, J. and Ramjugernath, D.: Estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilib.*, 269(1–2), 117–133, doi:10.1016/j.fluid.2008.04.020, 2008.
- Nenes, A., Pandis, S. N. and Pilinis, C.: ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquat. Geochemistry*, 4(1), 123–152, doi:10.1023/A:1009604003981, 1998.
- 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. and Seinfeld, J. H.: Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(4), 5159–5174, doi:10.5194/acpd-7-10131-2007, 2007.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Ng, N. L., Brown, S. S., Archibald, A. T., Atlas, E., Cohen, R. C., Crowley, J. N., Day, D. A., Donahue, N. M., Fry, J. L., Fuchs, H., Griffin, R. J., Guzman, M. I., Herrmann, H., Hodzic, A., Iinuma, Y., Kiendler-Scharr, A., Lee, B. H., Luecken, D. J., Mao, J., McLaren, R., Mutzel, A., Osthoff, H. D., Ouyang, B., Picquet-Varrault, B., Platt, U., Pye, H. O. T., Rudich, Y., Schwantes, R. H., Shiraiwa, M., Stutz, J., Thornton, J. A., Tilgner, A., Williams, B. J. and Zaveri, R. A.: Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: Oxidation, mechanisms, and organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(3), 2103–2162, doi:10.5194/acp-17-2103-2017, 2017.
- Niinemets, Ü., Loreto, F. and Reichstein, M.: Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions, *Trends Plant Sci.*, 9(4), 180–186, doi:10.1016/j.tplants.2004.02.006, 2004.
- Nordin, E. Z., Eriksson, A. C., Roldin, P., Nilsson, P. T., Carlsson, J. E., Kajos, M. K., Hellén, H., Wittbom, C., Rissler, J., Löndahl, J., Swietlicki, E., Svenningsson, B., Bohgard, M., Kulmala, M., Hallquist, M. and Pagels, J. H.: Secondary organic aerosol formation from idling gasoline passenger vehicle emissions investigated in a smog chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(12), 6101–6116, doi:10.5194/acp-13-6101-2013, 2013.
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J. F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C. J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J. D., Szidat, S., Szmigielski, R. and Wisthaler, A.: The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges, *Chem. Rev.*, 115(10), 3919–3983, doi:10.1021/cr5003485, 2015.
- Ntziachristos, L., Gkatzoflias, D., Kouridis, C. and Samaras, Z.: COPERT: A European Road Transport Emission Inventory Model, edited by I. N. Athanasiadis, A. E. Rizzoli, P. A. Mitkas, and J. M. Gómez, pp. 491–504, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.
- O'Brien, R. J., Crabtree, J. H., Holmes, J. R., Hoggan, M. C. and Bockian, A. H.: Formation of photochemical aerosol from hydrocarbons. Atmospheric analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 9(6), 577–582, doi:10.1021/es60104a004, 1975.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30(8), 2580–2585, doi:10.1021/es950943+, 1996.
- Ots, R., Young, D. E., Vieno, M., Xu, L., Dunmore, R. E., Allan, J. D., Coe, H., Williams, L. R., Herndon, S. C., Ng, N. L., Hamilton, J. F., Bergström, R., Di Marco, C., Nemitz, E., Mackenzie, I. A., Kuenen, J. J. P., Green, D. C., Reis, S. and Heal, M. R.: Simulating secondary organic aerosol from missing diesel-related intermediate-volatility organic compound emissions during the Clean Air for London (ClearfLo) campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(10), 6453–6473, doi:10.5194/acp-16-6453-2016, 2016.
- Owen, S. M., Boissard, C. and Hewitt, C. N.: Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species, *Atmos. Environ.*, 35(32), 5393–5409, doi:10.1016/S1352-2310(01)00302-8, 2001.
- Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, in *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 37, pp. 23–35., 1997.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5(2), 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, 1994.
- Pandis, S. N., Wexler, A. S. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation and transport — II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution, *Atmos. Environ.*, 27(15), 2403–2416, doi:10.1016/0960-1686(93)90408-Q, 1993.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Pandis, S. N., Donahue, N. M., Murphy, B. N., Riipinen, I., Fountoukis, C., Karnezi, E., Patoulias, D. and Skyllakou, K.: Introductory lecture: Atmospheric organic aerosols: insights from the combination of measurements and chemical transport models, *Faraday Discuss.*, 165(January 2015), 9, doi:10.1039/c3fd00108c, 2013.
- Pankow, J. F.: An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 28(2), 185–188, doi:10.1016/1352-2310(94)90093-0, 1994.
- Pankow, J. F. and Asher, W. E.: SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(10), 2773–2796, doi:10.5194/acp-8-2773-2008, 2008.
- Pascal, M. and Medina, S.: Résumé des résultats du projet Aphekom 2008-2011. Des clefs pour mieux comprendre les impacts de la pollution atmosphérique urbaine sur la santé en Europe, *Saint-Maurice Santé publique Fr.*, 1–6, 2012.
- Pascal, M., Falq, G., Wagner, V., Chatignoux, E., Corso, M., Blanchard, M., Host, S., Pascal, L. and Larrieu, S.: Short-term impacts of particulate matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub>) on mortality in nine French cities, *Atmos. Environ.*, 95, 175–184, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.06.030, 2014.
- Pascal, M., De Crouy Chanel, P., Corso, M., Medina, S., Wagner, V., Goria, S., Beaudeau, P., Bentayeb, M., Le Tertre, A., Ung, A., Chatignoux, E., Blanchard, M., Cochet, A., Pascal, L., Tillier, C. and Host, S.: Impacts de l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité en France continentale et analyse des gains en santé de plusieurs scénarios de réduction de la pollution atmosphérique, *Saint-Maurice Santé publique Fr.*, 1–12, 2016.
- Passant, N. R.: Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, *AEA Technol. Rep. ENV-0545*, (1), 1–289, 2002.
- Paulot, F., Crouse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kurten, A., St. Clair, J. M., Seinfeld, J. H. and Wennberg, P. O.: Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene, *Science* (80-. ), 325(5941), 730–733, doi:10.1126/science.1172910, 2009.
- Perring, A. E., Pusede, S. E. and Cohen, R. C.: An Observational Perspective on the Atmospheric Impacts of Alkyl and Multifunctional Nitrates on Ozone and Secondary Organic Aerosol, *Chem. Rev.*, 113(8), 5848–5870, doi:10.1021/cr300520x, 2013.
- Petetin, H., Beekmann, M., Sciare, J., Bressi, M., Rosso, A., Sanchez, O. and Ghersi, V.: A novel model evaluation approach focusing on local and advected contributions to urban PM<sub>2.5</sub> levels - Application to Paris, France, *Geosci. Model Dev.*, 7(4), 1483–1505, doi:10.5194/gmd-7-1483-2014, 2014.
- Platt, S. M., El Haddad, I., Zardini, A. A., Clairotte, M., Astorga, C., Wolf, R., Slowik, J. G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Jezek, I., Drinovec, L., Mocnik, G., Möhler, O., Richter, R., Barmet, P., Bianchi, F., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(18), 9141–9158, doi:10.5194/acp-13-9141-2013, 2013.
- Powell, M.: The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives, *NA Rep. NA2009/06*, 39, doi:10.1.1.443.7693, 2009.
- Power, M. C., Kioumourtzoglou, M.-A., Hart, J. E., Okereke, O. I., Laden, F. and Weiskopf, M. G.: The relation between past exposure to fine particulate air pollution and prevalent anxiety: observational cohort study, *Bmj*, (March), h1111, doi:10.1136/bmj.h1111, 2015.
- Prather, M. J.: Numerical advection by conservation of second-order moments, *J. Geophys. Res.*, 91(D6), 6671, doi:10.1029/JD091iD06p06671, 1986.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Presto, A. A., Miracolo, M. A., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Robinson, A. L. and Donahue, N. M.: Intermediate-volatility organic compounds: A potential source of ambient oxidized organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 43(13), 4744–4749, doi:10.1021/es803219q, 2009.
- Presto, A. A., Miracolo, M. A., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Secondary organic aerosol formation from high-NO<sub>x</sub> Photo-oxidation of low volatility precursors: N-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 44(6), 2029–2034, doi:10.1021/es903712r, 2010.
- Prospero, J. M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E. and Gill, T. E.: Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40(1), 1002, doi:10.1029/2000RG000095, 2002.
- Pun, B. K. and Seigneur, C.: Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(9), 2199–2216, doi:10.5194/acp-7-2199-2007, 2007.
- Pun, B. K., Griffin, R. J., Seigneur, C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(17), AAC4/1-AAC4/15, doi:10.1029/2001JD000542, 2002.
- Pun, B. K., Wu, S. Y., Seigneur, C., Seinfeld, J. H., Griffin, R. J. and Pandis, S. N.: Uncertainties in modeling secondary organic aerosols: Three-dimensional modeling studies in Nashville/Western Tennessee, *Environ. Sci. Technol.*, 37(16), 3647–3661, doi:10.1021/es0341541, 2003.
- Pun, B. K., Seigneur, C. and Lohman, K.: Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data, *Environ. Sci. Technol.*, 40(15), 4722–4731, doi:10.1021/es0522736, 2006.
- Pye, H. O. T., Chan, A. W. H., Barkley, M. P. and Seinfeld, J. H.: Global modeling of organic aerosol: The importance of reactive nitrogen (NO<sub>x</sub> and NO<sub>3</sub>), *Atmos. Chem. Phys.*, 10(22), 11261–11276, doi:10.5194/acp-10-11261-2010, 2010.
- Pye, H. O. T., Zuend, A., Fry, J. L., Isaacman-VanWertz, G., Capps, S. L., Appel, K. W., Foroutan, H., Xu, L., Ng, N. L. and Goldstein, A. H.: Coupling of organic and inorganic aerosol systems and the effect on gas&ndash;particle partitioning in the southeastern US, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(1), 357–370, doi:10.5194/acp-18-357-2018, 2018.
- Raaschou-Nielsen, O., Sørensen, M., Ketzel, M., Hertel, O., Loft, S., Tjønneland, A., Overvad, K. and Andersen, Z. J.: Long-term exposure to traffic-related air pollution and diabetes-associated mortality: A cohort study, *Diabetologia*, 56(1), 36–46, doi:10.1007/s00125-012-2698-7, 2013.
- R Core Team: R: A language and environment for statistical computing, R Found. Stat. Comput. Vienna, Austria [online] Available from: <http://www.r-project.org/>, 2017.
- Raes, F., Dingenen, R. Van, Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H. and Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*, 34(25), 4215–4240, doi:10.1016/S1352-2310(00)00239-9, 2000.
- Rao, S. T., Galmarini, S. and Puckett, K.: Air quality model evaluation international initiative (AQMEII): Advancing the state of the science in regional photochemical modeling and its applications, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 92(1), 23–30, doi:10.1175/2010BAMS3069.1, 2011.
- Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C. and Aumont, B.: Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(16), 7643–7654, doi:10.5194/acp-10-7643-2010, 2010.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: The properties of gases and liquids, 4th Editio., New York, NY, USA, 1986.
- Rinne, J., Hakola, H., Laurila, T. and Rannik, Ü.: Canopy scale monoterpene emissions of *Pinus sylvestris* dominated forests, *Atmos. Environ.*, 34(7), 1099–1107, doi:10.1016/S1352-2310(99)00335-0, 2000.
- Rissanen, M. P., Kurtén, T., Sipilä, M., Thornton, J. A., Kausiala, O., Garmash, O., Kjaergaard, H. G., Petäjä, T., Worsnop, D. R., Ehn, M. and Kulmala, M.: Effects of chemical complexity on the autoxidation mechanisms of endocyclic alkene ozonolysis products: From methylcyclohexenes toward understanding  $\alpha$ -pinene, *J. Phys. Chem. A*, 119(19), 4633–4650, doi:10.1021/jp510966g, 2015.
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. and Pandis, S. N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science* (80-. ), 315(5816), 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, 2007.
- Rouil, L., Honoré, C., Vautard, R., Beekman, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J. M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V. H. and Poisson, N.: Prev'air: An operational forecasting and mapping system for air quality in Europe, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 90(1), 73–83, doi:10.1175/2008BAMS2390.1, 2009.
- Rudich, Y., Donahue, N. M. and Mentel, T. F.: Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58(1), 321–352, doi:10.1146/annurev.physchem.58.032806.104432, 2007.
- Ruuskanen, T. M., Hakola, H., Kajos, M. K., Hellén, H., Tarvainen, V. and Rinne, J.: Volatile organic compound emissions from Siberian larch, *Atmos. Environ.*, 41(27), 5807–5812, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.036, 2007.
- Ruzicka, L.: The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds, *Experientia*, 9(10), 357–367, doi:10.1007/BF02167631, 1953.
- Saleh, R., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Time scales for gas-particle partitioning equilibration of secondary organic aerosol formed from  $\alpha$ -pinene ozonolysis, *Environ. Sci. Technol.*, 47(11), 5588–5594, doi:10.1021/es400078d, 2013.
- Sarwar, G., Godowitch, J., Henderson, B. H., Fahey, K., Pouliot, G., Hutzell, W. T., Mathur, R., Kang, D., Goliff, W. S. and Stockwell, W. R.: A comparison of atmospheric composition using the Carbon Bond and Regional Atmospheric Chemistry Mechanisms, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(19), 9695–9712, doi:10.5194/acp-13-9695-2013, 2013.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G. and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(1), 161–180, doi:10.5194/acp-3-161-2003, 2003.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 33(10), 1578–1587, doi:10.1021/es980081n, 1999.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles., *Environ. Sci. Technol.*, 36(6), 1169–1180, doi:10.1021/es0108077, 2002.
- Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S. and Ebel, A.: Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 106(D22), 28275–28293, doi:10.1029/2001JD000384, 2001.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R. and Beekmann, M.: A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmos. Environ.*, 35(36), 6277–6297, doi:10.1016/S1352-2310(01)00451-4, 2001.
- Schultz, M. G., Backman, L., Balkanski, Y., Bjoerndalsaeter, S., Brand, R., Burrows, J. P., Dalsoeren, S., de Vasconcelos, M., Grodtmann, B. and Hauglustaine, D. A.: REanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years (RETRO) – A long-term global modeling study of tropospheric chemistry., 2007.
- Schulz, M., Textor, C., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, T., Berglen, T., Boucher, O., Dentener, F., Guibert, S., Isaksen, I. S. a., Iversen, T., Koch, D., Kirkevåg, A., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J. E., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P. and Takemura, T.: Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5225–5246, doi:10.5194/acpd-6-5095-2006, 2006.
- Schwartz, S. E.: Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds, in *Chemistry of Multiphase Systems*, pp. 415–471, Springer-Verlag, Berlin., 1986.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, 3rd Editio., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ., 2016.
- Seinfeld, J. H. and Pankow, J. F.: Organic Atmospheric Particulate Material, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54(1), 121–140, doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103756, 2003.
- Shah, A. S. V, Langrish, J. P., Nair, H., McAllister, D. A., Hunter, A. L., Donaldson, K., Newby, D. E. and Mills, N. L.: Global association of air pollution and heart failure: A systematic review and meta-analysis, *Lancet*, 382(9897), 1039–1048, doi:10.1016/S0140-6736(13)60898-3, 2013.
- Shah, A. S. V, Lee, K. K., McAllister, D. A., Hunter, A., Nair, H., Whiteley, W., Langrish, J. P., Newby, D. E. and Mills, N. L.: Short term exposure to air pollution and stroke: systematic review and meta-analysis, *Bmj*, (January), h1295, doi:10.1136/bmj.h1295, 2015.
- Shiraiwa, M. and Seinfeld, J. H.: Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning, *Geophys. Res. Lett.*, 39(24), 1–6, doi:10.1029/2012GL054008, 2012.
- Shiraiwa, M., Zuend, A., Bertram, A. K. and Seinfeld, J. H.: Gas–particle partitioning of atmospheric aerosols: interplay of physical state, non-ideal mixing and morphology, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(27), 11441, doi:10.1039/c3cp51595h, 2013.
- Shrivastava, M., Cappa, C. D., Fan, J., Goldstein, A. H., Guenther, A. B., Jimenez, J. L., Kuang, C., Laskin, A., Martin, S. T., Ng, N. L., Petaja, T., Pierce, J. R., Rasch, P. J., Roldin, P., Seinfeld, J. H., Shilling, J., Smith, J. N., Thornton, J. A., Volkamer, R., Wang, J., Worsnop, D. R., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A. and Zhang, Q.: Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing, *Rev. Geophys.*, 55(2), 509–559, doi:10.1002/2016RG000540, 2017.
- Shrivastava, M., Fast, J., Easter, R., Gustafson, W. I., Zaveri, R. A., Jimenez, J. L., Saide, P. and Hodzic, A.: Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(13), 6639–6662, doi:10.5194/acp-11-6639-2011, 2011.
- Shrivastava, M. K., Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S. N. and Robinson, A. L.: Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(18), 1–16, doi:10.1029/2007JD009735, 2008.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J. F., Kuhn, U., Stefani, P. and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(17), 9317–9341, doi:10.5194/acp-14-9317-2014, 2014.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Singh, H. B.: Reactive nitrogen in the troposphere, *Environ. Sci. Technol.*, 21(4), 320–327, doi:10.1021/es00158a001, 1987.
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhi, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Huang, X.-Y., Wang, W. and Powers, J. G.: A Description of the Advanced Research WRF Version 3, NCAR Tech. Note, (June), 113, doi:10.5065/D6DZ069T, 2008.
- Solazzo, E., Bianconi, R., Pirovano, G., Matthias, V., Vautard, R., Moran, M. D., Wyatt Appel, K., Bessagnet, B., Brandt, J., Christensen, J. H., Chemel, C., Coll, I., Ferreira, J., Forkel, R., Francis, X. V., Grell, G., Grossi, P., Hansen, A. B., Miranda, A. I., Nopmongkol, U., Prank, M., Sartelet, K. N., Schaap, M., Silver, J. D., Sokhi, R. S., Vira, J., Werhahn, J., Wolke, R., Yarwood, G., Zhang, J., Rao, S. T. and Galmarini, S.: Operational model evaluation for particulate matter in Europe and North America in the context of AQMEII, *Atmos. Environ.*, 53, 75–92, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.045, 2012.
- Spracklen, D. V., Jimenez, J. L., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Evans, M. J., Mann, G. W., Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Allan, J., Coe, H., McFiggans, G., Rap, A. and Forster, P.: Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(23), 12109–12136, doi:10.5194/acp-11-12109-2011, 2011.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M. and Seinfeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102(D22), 25847, doi:10.1029/97JD00849, 1997.
- Stone, D., Whalley, L. K. and Heard, D. E.: Tropospheric OH and HO<sub>2</sub> radicals: field measurements and model comparisons, *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6348, doi:10.1039/c2cs35140d, 2012.
- Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. and Szmigielski, R.: Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene, *J. Phys. Chem. A*, 110(31), 9665–9690, doi:10.1021/jp061734m, 2006.
- Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M., Loza, C. L., Kwan, A. J., Hersey, S. P., Flagan, R. C., Wennberg, P. O. and Seinfeld, J. H.: Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107(15), 6640–6645, doi:10.1073/pnas.0911114107, 2010.
- Szopa, S., Aumont, B. and Madronich, S.: Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9), 2519–2538, doi:10.5194/acp-5-2519-2005, 2005.
- Takekawa, H., Minoura, H. and Yamazaki, S.: Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, 37(24), 3413–3424, doi:10.1016/S1352-2310(03)00359-5, 2003.
- Theloke, J. and Friedrich, R.: Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe, *Atmos. Environ.*, 41(19), 4148–4160, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.12.026, 2007.
- Tkacik, D. S., Presto, A. a., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: Cyclic, linear, and branched alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 46(16), 8773–8781, doi:10.1021/es301112c, 2012.
- Tobias, D. K., Zhang, C., Van Dam, R. M., Bowers, K. and Hu, F. B.: Physical Activity Before and During Pregnancy and Risk of Gestational, *Diabetes Care*, 34(1), 223–229, doi:10.2337/dc10-1368, 2011.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Tolocka, M. P., Jang, M., Ginter, J. M., Cox, F. J., Kamens, R. M. and Johnston, M. V.: Formation of Oligomers in Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 38(5), 1428–1434, doi:10.1021/es035030r, 2004.
- Tørseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjæraa, A. M., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G., Lund Myhre, C., Solberg, S. and Yttri, K. E.: Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(12), 5447–5481, doi:10.5194/acp-12-5447-2012, 2012.
- Troen, I. B. and Mahrt, L.: A simple model of the atmospheric boundary layer; sensitivity to surface evaporation, *Boundary-Layer Meteorol.*, 37(1–2), 129–148, doi:10.1007/BF00122760, 1986.
- Trump, E. R. and Donahue, N. M.: Oligomer formation within secondary organic aerosols: equilibrium and dynamic considerations, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(7), 3691–3701, doi:10.5194/acp-14-3691-2014, 2014.
- Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(5), 1849–1869, doi:10.5194/acp-3-1849-2003, 2003.
- Tsigaridis, K., Daskalakis, N., Kanakidou, M., Adams, P. J., Artaxo, P., Bahadur, R., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Bellouin, N., Benedetti, A., Bergman, T., Berntsen, T. K., Beukes, J. P., Bian, H., Carslaw, K. S., Chin, M., Curci, G., Diehl, T., Easter, R. C., Ghan, S. J., Gong, S. L., Hodzic, A., Hoyle, C. R., Iversen, T., Jathar, S., Jimenez, J. L., Kaiser, J. W., Kirkevåg, A., Koch, D., Kokkola, H., H Lee, Y., Lin, G., Liu, X., Luo, G., Ma, X., Mann, G. W., Mihalopoulos, N., Morcrette, J. J., Müller, J. F., Myhre, G., Myriokefalitakis, S., Ng, N. L., O'donnell, D., Penner, J. E., Pozzoli, L., Pringle, K. J., Russell, L. M., Schulz, M., Sciare, J., Seland, Shindell, D. T., Sillman, S., Skeie, R. B., Spracklen, D., Stavrou, T., Steenrod, S. D., Takemura, T., Tiitta, P., Tilmes, S., Tost, H., Van Noije, T., Van Zyl, P. G., Von Salzen, K., Yu, F., Wang, Z., Wang, Z., Zaveri, R. A., Zhang, H., Zhang, K., Zhang, Q. and Zhang, X.: The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(19), 10845–10895, doi:10.5194/acp-14-10845-2014, 2014.
- Tsimpidi, a. P., Karydis, V. a., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L. and Pandis, S. N.: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(3), 13693–13737, doi:10.5194/acpd-9-13693-2009, 2010.
- Tsyro, S.: First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM10 and PM2.5 - EMEP report, [online] Available from: [http://emep.int/publ/reports/2002/mscw\\_note\\_4\\_2002.pdf](http://emep.int/publ/reports/2002/mscw_note_4_2002.pdf), 2002.
- Twomey, S.: Pollution and the Planetary Albedo, *Atmos. Environ.*, 41, 120–125, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.062, 1974.
- Vaden, T. D., Imre, D., Beránek, J., Shrivastava, M. and Zelenyuk, A.: Evaporation kinetics and phase of laboratory and ambient secondary organic aerosol., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 108(6), 2190–2195, doi:10.1073/pnas.1013391108, 2011.
- Valorso, R.: Développement et évaluation d'un modèle explicite de formation d'aérosols organiques secondaires : sensibilité aux paramètres physico-chimiques, Université Paris-Est., 2011.
- Valorso, R., Aumont, B., Camredon, M., Raventos-Duran, T., Mouchel-Vallon, C., Ng, N. L., Seinfeld, J. H., Lee-Taylor, J. and Madronich, S.: Explicit modelling of SOA formation from  $\alpha$ -pinene photooxidation: Sensitivity to vapour pressure estimation, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(14), 6895–6910, doi:10.5194/acp-11-6895-2011, 2011.
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J. and Gombert, D.: Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmos. Environ.*, 35(14), 2449–2461, doi:10.1016/S1352-2310(00)00466-0, 2001.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Vautard, R., Bessagnet, B., Chin, M. and Menut, L.: On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe: Testing hypotheses with a modelling approach, *Atmos. Environ.*, 39(18), 3291–3303, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.051, 2005.
- Vereecken, L., Peeters, J., Fracheboud, J. M., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Sehested, J., Møgelberg, T. E., Nielsen, O. J. and Troe, J.: Decomposition of substituted alkoxy radicals—part I: a generalized structure–activity relationship for reaction barrier heights, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(40), 9062, doi:10.1039/b909712k, 2009.
- Vereecken, L., Peeters, J., Ceulemans, K., Compernelle, S., Vereecken, L., Peeters, J., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J.: A structure–activity relationship for the rate coefficient of H-migration in substituted alkoxy radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(39), 12608, doi:10.1039/c0cp00387e, 2010.
- Vereecken, L., Glowacki, D. R. and Pilling, M. J.: Theoretical Chemical Kinetics in Tropospheric Chemistry: Methodologies and Applications, *Chem. Rev.*, 115(10), 4063–4114, doi:10.1021/cr500488p, 2015.
- Verwer, J. G. and Van Loon, M.: An Evaluation of Explicit Pseudo-Steady-State Approximation Schemes for Stiff ODE Systems from Chemical Kinetics, *J. Comput. Phys.*, 113(2), 347–352, doi:10.1006/jcph.1994.1141, 1994.
- Verwer, J. G., Blom, J. G., Van Loon, M. and Spee, E. J.: A comparison of stiff ode solvers for atmospheric chemistry problems, *Atmos. Environ.*, 30(1), 49–58, doi:10.1016/1352-2310(95)00283-5, 1996.
- Vestreng, V.: Review and revision, emission data reported to CLRTAP, , (July), 134 [online] Available from: <http://tfeip-secretariat.org/assets/Meetings/Documents/Previous-Meetings/Poland-Sept-2003/ReviewandrevisionMSCWStatusReport2003.pdf>, 2003.
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J. M., Holopainen, J. K., Pöschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D. R. and Laaksonen, A.: An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles, *Nature*, 467(7317), 824–827, doi:10.1038/nature09455, 2010.
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molina, M. J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33(17), L17811, doi:10.1029/2006GL026899, 2006.
- Watkiss, P., Pye, S. and Holland, M.: CAFE CBA: Baseline analysis 2000 to 2020, CAFE Programme, (5), 2005.
- Wesely, M. L.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23(6), 1293–1304, doi:10.1016/0004-6981(89)90153-4, 1989.
- WHO Regional Office for Europe OECD: Economic cost of the health impact of air pollution in Europe: Clean air, health and wealth., *Eur. Environ. Heal. Process.*, 1–54, 2015.
- Wong, J. P. S., Zhou, S. and Abbatt, J. P. D.: Changes in Secondary Organic Aerosol Composition and Mass due to Photolysis: Relative Humidity Dependence, *J. Phys. Chem. A*, 119(19), 4309–4316, doi:10.1021/jp506898c, 2015.
- Woody, M. C., West, J. J., Jathar, S. H., Robinson, A. L. and Arunachalam, S.: Estimates of non-traditional secondary organic aerosols from aircraft SVOC and IVOC emissions using CMAQ, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(12), 6929–6942, doi:10.5194/acp-15-6929-2015, 2015.
- World Health Organization: Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project, *World Heal. Organ.*, 309 [online] Available from: <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2013/review-of-evidence-on-health-aspects-of-air-pollution-revihaap-project-final-technical-report>, 2013.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M. and Whitten, G.: Updates to the Carbon Bond Chemical Mechanism: CB05, Final Report., 2005.
- Yee, L. D., Craven, J. S., Loza, C. L., Schilling, K. A., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Ziemann, P. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: 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(24), 6211–6230, doi:10.1021/jp211531h, 2012.
- Yee, L. D., Craven, J. S., Loza, C. L., Schilling, K. A., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Ziemann, P. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Effect of chemical structure on secondary organic aerosol formation from C12 alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(21), 11121–11140, doi:10.5194/acp-13-11121-2013, 2013.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R. and Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: A review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401(10), 3045–3067, doi:10.1007/s00216-011-5355-y, 2011.
- Zhang, Q. J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., van der Gon, H., Haeffelin, M., Dupont, J. C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S. N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honore, C. and Perrussel, O.: Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5767–5790, doi:10.5194/acp-13-5767-2013, 2013.
- Zhang, X. and Seinfeld, J. H.: A functional group oxidation model (FGOM) for SOA formation and aging, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(12), 5907–5926, doi:10.5194/acp-13-5907-2013, 2013.
- Zhao, B., Wang, S., Donahue, N. M., Jathar, S. H., Huang, X., Wu, W., Hao, J. and Robinson, A. L.: Quantifying the effect of organic aerosol aging and intermediate-volatility emissions on regional-scale aerosol pollution in China, *Sci. Rep.*, 6(1), 28815, doi:10.1038/srep28815, 2016a.
- Zhao, D. F., Kaminski, M., Schlag, P., Fuchs, H., Acir, I.-H., Bohn, B., Häsel, R., Kiendler-Scharr, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wang, M. J., Wegener, R., Wildt, J., Wahner, A. and Mentel, T. F.: Secondary organic aerosol formation from hydroxyl radical oxidation and ozonolysis of monoterpenes, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(2), 991–1012, doi:10.5194/acp-15-991-2015, 2015a.
- Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A. and Robinson, A. L.: Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Diesel Vehicles: Chemical Composition, Emission Factors, and Estimated Secondary Organic Aerosol Production, *Environ. Sci. Technol.*, 49(19), 11516–11526, doi:10.1021/acs.est.5b02841, 2015b.
- Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A. and Robinson, A. L.: Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines, *Environ. Sci. Technol.*, 50(8), 4554–4563, doi:10.1021/acs.est.5b06247, 2016b.
- Zhu, S., Sartelet, K. N., Healy, R. M. and Wenger, J. C.: Simulation of particle diversity and mixing state over Greater Paris: a model–measurement inter-comparison, *Faraday Discuss.*, 189(189), 547–566, doi:10.1039/C5FD00175G, 2016a.
- Zhu, S., Sartelet, K., Zhang, Y. and Nenes, A.: Three-dimensional modeling of the mixing state of particles over Greater Paris, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121(10), 5930–5947, doi:10.1002/2015JD024241, 2016b.
- Ziemann, P. J. and Atkinson, R.: Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation, *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6582, doi:10.1039/c2cs35122f, 2012.
- Zobrist, B., Marcolli, C., Pedernera, D. A. and Koop, T.: Do atmospheric aerosols form glasses?, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(3), 9263–9321, doi:10.5194/acpd-8-9263-2008, 2008.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Zuend, A. and Seinfeld, J. H.: Modeling the gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: The importance of liquid-liquid phase separation, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(9), 3857–3882, doi:10.5194/acp-12-3857-2012, 2012.
- Zuend, A., Marcolli, C., Luo, B. P. and Peter, T.: A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(16), 4559–4593, doi:10.5194/acp-8-4559-2008, 2008.
- Zuend, A., Marcolli, C., Booth, A. M., Lienhard, D. M., Soonsin, V., Krieger, U. K., Topping, D. O., McFiggans, G., Peter, T. and Seinfeld, J. H.: New and extended parameterization of the thermodynamic model AIOMFAC: Calculation of activity coefficients for organic-inorganic mixtures containing carboxyl, hydroxyl, carbonyl, ether, ester, alkenyl, alkyl, and aromatic functional groups, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(17), 9155–9206, doi:10.5194/acp-11-9155-2011, 2011.





# Annexes

---

## Annexe A : table des coefficients de la VBS-GECKO

Comment lire la table des coefficients :

<i>ALC10 + OH =&gt; ALC1B(1-7) ← réaction</i>							
0.123	0.039	0.108	0.001	0.000	0.000	0.000	← RRR =0
0.176	0.038	0.139	0.009	0.003	0.001	0.000	← RRR =0.1
0.295	0.054	0.094	0.019	0.019	0.002	0.003	← RRR =0.5
0.222	0.092	0.058	0.035	0.019	0.002	0.005	← RRR =0.9
0.175	0.030	0.003	0.008	0.002	0.000	0.000	← RRR =1
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	← classe de volatilité formée

## ANNEXES

OXIDATION REACTIONS				(k in s <sup>-1</sup> molec <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> )		
<b>ALC10 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>				<b>k = 1.099 × 10<sup>-11</sup></b>		
0.123	0.039	0.108	0.001	0.000	0.000	0.000
0.176	0.038	0.139	0.009	0.003	0.001	0.000
0.295	0.054	0.094	0.019	0.019	0.002	0.003
0.222	0.092	0.058	0.035	0.019	0.002	0.005
0.175	0.030	0.003	0.008	0.002	0.000	0.000
<b>ALC1B1 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>				<b>k = 4 × 10<sup>-11</sup></b>		
0.970	0.011	0.000	0.027	0.006	0.009	0.000
0.957	0.015	0.008	0.029	0.012	0.006	0.002
0.964	0.011	0.026	0.025	0.012	0.002	0.003
0.981	0.011	0.009	0.006	0.002	0.000	0.000
0.941	0.164	0.046	0.008	0.002	0.000	0.002
<b>ALC1B2 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>				<b>k = 4 × 10<sup>-11</sup></b>		
0.000	0.965	0.000	0.100	0.010	0.022	0.000
0.000	0.968	0.000	0.083	0.000	0.017	0.008
0.000	0.905	0.120	0.033	0.000	0.004	0.000
0.000	0.870	0.000	0.000	0.010	0.010	0.001
0.000	0.552	0.056	0.000	0.024	0.014	0.001
<b>ALC1B3 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>				<b>k = 4 × 10<sup>-11</sup></b>		
0.999	0.000	0.741	0.000	0.000	0.005	0.000
0.800	0.000	0.609	0.000	0.015	0.006	0.001
0.000	0.101	0.111	0.083	0.050	0.021	0.022
0.000	0.102	0.864	0.025	0.008	0.000	0.009
0.000	0.035	0.555	0.071	0.002	0.005	0.000
<b>ALC1B4 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>				<b>k = 4 × 10<sup>-11</sup></b>		
0.000	0.292	0.000	0.329	0.036	0.000	0.077
0.000	0.140	0.000	0.253	0.001	0.018	0.000
0.000	0.299	0.335	0.236	0.000	0.000	0.079
0.000	0.006	0.107	0.706	0.002	0.005	0.029
0.000	0.087	0.263	0.794	0.071	0.000	0.000
<b>ALC1B5 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>				<b>k = 4 × 10<sup>-11</sup></b>		
0.000	0.227	0.001	0.027	0.008	0.073	0.143
0.000	0.542	0.006	0.213	0.375	0.000	0.373
0.001	0.087	0.030	0.086	0.247	0.034	0.050
0.000	0.105	0.099	0.242	0.004	0.045	0.017
0.000	0.154	0.119	0.262	0.147	0.130	0.193
<b>ALC1B6 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>				<b>k = 4 × 10<sup>-11</sup></b>		
0.130	0.104	0.003	0.000	0.069	0.000	0.364
0.045	0.081	0.003	0.064	0.145	0.200	0.058
0.002	0.005	0.202	0.142	0.226	0.304	0.241
0.001	0.176	0.185	0.185	0.079	0.161	0.104
0.037	0.144	0.181	0.080	0.093	0.399	0.117

## ANNEXES

<b>ALC14 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>					<b><math>k = 1.678 \times 10^{-11}</math></b>	
0.595	0.100	0.000	0.004	0.059	0.004	0.000
0.610	0.012	0.039	0.003	0.084	0.000	0.001
0.560	0.009	0.165	0.032	0.072	0.009	0.010
0.613	0.001	0.189	0.175	0.078	0.032	0.015
0.879	0.000	0.115	0.019	0.019	0.007	0.000
<b>ALC2B1 + OH =&gt; ALC2B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.676	0.261	0.000	0.036	0.063	0.000	0.000
0.650	0.289	0.009	0.069	0.030	0.004	0.005
0.740	0.116	0.028	0.077	0.049	0.015	0.007
0.815	0.038	0.012	0.020	0.009	0.001	0.000
0.687	0.040	0.032	0.087	0.029	0.006	0.001
<b>ALC2B2 + OH =&gt; ALC2B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.612	0.000	0.000	0.181	0.197	0.038	0.007
0.600	0.000	0.000	0.079	0.269	0.039	0.009
0.214	0.522	0.054	0.000	0.000	0.045	0.021
0.343	0.874	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.060	0.541	0.245	0.000	0.061	0.000	0.017
<b>ALC2B3 + OH =&gt; ALC2B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.774	0.000	0.000	0.305	0.044
0.000	0.000	0.797	0.000	0.000	0.227	0.088
0.000	0.386	0.465	0.000	0.108	0.004	0.054
0.000	0.000	0.682	0.000	0.087	0.048	0.090
0.000	0.408	0.234	0.000	0.043	0.067	0.086
<b>ALC2B4 + OH =&gt; ALC2B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.683	0.000	0.000	0.000	0.014
0.127	0.000	0.343	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.224	0.000	0.000	0.000	0.319	0.303
0.000	0.000	0.166	0.320	0.000	0.050	0.059
0.103	0.000	0.163	0.000	0.000	0.000	0.162
<b>ALC2B5 + OH =&gt; ALC2B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.384	0.183	0.000	0.059	0.000
0.000	0.000	0.300	0.202	0.000	0.342	0.000
0.069	0.004	0.000	0.692	0.000	0.000	0.220
0.000	0.000	0.045	0.473	0.171	0.003	0.303
0.277	0.067	0.245	0.446	0.450	0.002	0.000
<b>ALC2B6 + OH =&gt; ALC2B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.897
0.000	0.005	0.000	0.295	0.000	0.000	0.758
0.036	0.000	0.462	0.245	0.278	0.000	0.150
0.000	0.000	0.005	0.021	0.396	0.477	0.004
0.242	0.071	0.063	0.271	0.148	0.344	0.035

## ANNEXES

<b>ALC18 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>					<b><math>k = 2.224 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	1.000	0.002	0.000	0.000	0.013
0.000	0.028	0.953	0.000	0.061	0.000	0.000
0.022	0.182	0.656	0.000	0.171	0.020	0.014
0.000	0.358	0.570	0.000	0.140	0.048	0.032
0.000	0.381	0.621	0.000	0.102	0.022	0.004
<b>ALC3B1 + OH =&gt; ALC3B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.191	0.176	0.000	0.334	0.000	0.000	0.000
0.268	0.000	0.052	0.243	0.000	0.096	0.000
0.608	0.000	0.350	0.034	0.007	0.049	0.000
0.574	0.349	0.000	0.007	0.028	0.000	0.000
0.836	0.000	0.000	0.035	0.000	0.000	0.000
<b>ALC3B2 + OH =&gt; ALC3B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.676	0.110	0.000	0.000	0.355	0.000
0.000	0.802	0.000	0.000	0.000	0.000	0.334
0.000	0.791	0.000	0.047	0.046	0.000	0.019
0.414	0.473	0.019	0.008	0.001	0.039	0.008
0.000	0.715	0.085	0.000	0.050	0.056	0.004
<b>ALC3B3 + OH =&gt; ALC3B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.997	0.000	0.033	0.114	0.000	0.000	0.201
0.875	0.020	0.000	0.183	0.000	0.000	0.215
0.391	0.000	0.000	0.154	0.000	0.131	0.254
0.000	0.000	0.432	0.102	0.054	0.140	0.160
0.186	0.000	0.111	0.068	0.044	0.220	0.204
<b>ALC3B4 + OH =&gt; ALC3B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.111	0.000	0.384
0.000	0.157	0.000	0.000	0.058	0.252	0.000
0.000	0.076	0.002	0.327	0.014	0.000	0.182
0.000	0.000	0.000	0.706	0.000	0.000	0.112
0.073	0.000	0.000	0.656	0.000	0.000	0.219
<b>ALC3B5 + OH =&gt; ALC3B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.000	1.000	0.268	0.000	1.000
0.000	1.000	0.000	0.000	0.276	0.000	1.000
0.000	0.029	0.000	0.323	0.237	0.000	0.852
0.000	0.000	0.000	0.200	0.210	0.000	0.584
0.020	0.000	0.000	0.246	0.063	0.000	0.589
<b>ALC3B6 + OH =&gt; ALC3B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.000	0.333	0.000	0.000	0.812
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.287
0.000	0.020	0.022	0.079	0.257	0.000	0.183
0.000	0.000	0.000	0.059	0.009	0.000	0.415
0.195	0.000	0.000	0.034	0.463	0.000	0.000

## ANNEXES

<b>ALC22 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>					<b><math>k = 2.811 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.002	0.010	0.000	0.972	0.022	0.006
0.000	0.006	0.010	0.033	0.880	0.017	0.060
0.000	0.002	0.014	0.168	0.633	0.025	0.179
0.007	0.025	0.014	0.309	0.552	0.083	0.105
0.001	0.000	0.000	0.346	0.590	0.104	0.023
<b>ALC4B1 + OH =&gt; ALC4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.229	0.003	0.233	0.163	0.000	0.000	0.994
0.488	0.231	0.023	0.054	0.000	0.000	0.498
0.008	0.038	0.177	0.050	0.000	0.031	0.184
0.129	0.002	0.033	0.006	0.005	0.028	0.000
0.707	0.196	0.159	0.000	0.000	0.005	0.000
<b>ALC4B2 + OH =&gt; ALC4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.491	0.507	0.003	0.233	0.000	0.000	0.605
0.263	0.669	0.032	0.181	0.000	0.147	0.452
0.296	0.406	0.252	0.122	0.000	0.135	0.226
0.104	0.010	0.082	0.153	0.080	0.034	0.228
0.131	0.260	0.044	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>ALC4B3 + OH =&gt; ALC4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.056	0.006	0.103	0.000	0.000	0.045
0.000	0.000	0.012	0.155	0.000	0.000	0.096
0.000	0.000	0.199	0.000	0.000	0.001	0.000
0.201	0.142	0.090	0.037	0.080	0.010	0.281
0.276	0.022	0.316	0.018	0.000	0.152	0.000
<b>ALC4B4 + OH =&gt; ALC4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.000	0.506	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.013	0.361	0.000	0.000	0.443
0.238	0.024	0.279	0.620	0.000	0.128	0.381
0.281	0.076	0.022	0.629	0.005	0.007	0.253
0.011	0.000	0.000	0.568	0.000	0.007	0.471
<b>ALC4B5 + OH =&gt; ALC4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.997	0.000	0.000	0.417	0.414
0.000	0.000	0.983	0.000	0.000	0.377	0.441
0.000	0.000	0.268	0.000	0.000	0.124	0.644
0.177	0.000	0.000	0.000	0.000	0.106	0.683
0.186	0.179	0.066	0.000	0.000	0.077	0.454
<b>ALC4B6 + OH =&gt; ALC4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.014	0.892	0.000	0.000	0.985
0.000	0.000	0.001	0.924	0.000	0.000	0.279
0.176	0.189	0.060	0.129	0.051	0.093	0.326
0.304	0.060	0.102	0.054	0.093	0.639	0.084
0.110	0.071	0.012	0.178	0.083	0.567	0.102

## ANNEXES

<b>ALC26 + OH =&gt; ALC1B(1-7)</b>					<b><math>k = 3.377 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.029	0.004	0.014	0.000	0.924
0.000	0.000	0.032	0.013	0.014	0.031	0.892
0.000	0.000	0.044	0.013	0.017	0.145	0.755
0.000	0.000	0.044	0.022	0.012	0.245	0.629
0.000	0.000	0.034	0.019	0.001	0.301	0.664
<b>ALC5B1 + OH =&gt; ALC5B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.070	0.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.483
0.352	0.005	0.079	0.012	0.000	0.179	0.063
0.043	0.110	0.002	0.003	0.002	0.104	0.378
0.047	0.088	0.092	0.014	0.001	0.180	0.273
0.001	0.000	0.000	0.000	0.008	0.140	0.455
<b>ALC5B2 + OH =&gt; ALC5B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.075	0.041	0.000	0.001	0.000	0.000	0.421
0.000	0.278	0.000	0.001	0.119	0.089	0.083
0.095	0.000	0.061	0.000	0.000	0.120	0.295
0.014	0.171	0.001	0.000	0.003	0.022	0.451
0.042	0.125	0.113	0.000	0.004	0.215	0.537
<b>ALC5B3 + OH =&gt; ALC5B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.353	0.430	0.604	0.003	0.001	0.001	0.808
0.000	0.000	0.617	0.000	0.000	0.002	1.000
0.097	0.237	0.597	0.000	0.000	0.087	0.873
0.176	0.096	0.679	0.000	0.000	0.227	0.691
0.229	0.314	0.345	0.000	0.000	0.318	0.814
<b>ALC5B4 + OH =&gt; ALC5B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.029	0.020	0.007	0.036	0.049	0.002	0.154
0.066	0.053	0.107	0.400	0.000	0.103	0.502
0.141	0.110	0.090	0.326	0.001	0.039	0.470
0.155	0.118	0.160	0.309	0.031	0.174	0.312
0.300	0.247	0.149	0.056	0.064	0.184	0.736
<b>ALC5B5 + OH =&gt; ALC5B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.001	0.023	0.000	0.078	0.973	0.000	0.105
0.001	0.136	0.000	0.000	0.898	0.012	0.250
0.011	0.178	0.155	0.111	0.219	0.002	0.240
0.037	0.304	0.057	0.123	0.354	0.073	0.232
0.040	0.119	0.011	0.159	0.025	0.115	0.068
<b>ALC5B6 + OH =&gt; ALC5B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.221	0.008	0.110	0.027	0.015	0.986	0.155
0.003	0.136	0.000	0.034	0.083	0.007	0.274
0.181	0.067	0.005	0.046	0.121	0.143	0.535
0.031	0.351	0.088	0.000	0.003	0.061	0.333
0.216	0.000	0.000	0.000	0.004	0.170	0.613

## ANNEXES

<b>ENE10 + OH =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4.402 \times 10^{-11}</math></b>
0.387	0.346	0.036	0.000	0.002	0.039	0.000	
0.367	0.326	0.033	0.003	0.000	0.039	0.009	
0.322	0.132	0.049	0.055	0.008	0.040	0.019	
0.273	0.139	0.072	0.074	0.006	0.015	0.011	
0.286	0.124	0.027	0.021	0.001	0.002	0.002	
<b>ENE10 + O3 =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 0.929 \times 10^{-17}</math></b>
0.403	0.071	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.362	0.157	0.000	0.006	0.012	0.000	0.000	
0.219	0.148	0.170	0.014	0.039	0.006	0.000	
0.128	0.660	0.092	0.010	0.011	0.017	0.000	
0.167	0.435	0.086	0.000	0.000	0.011	0.000	
<b>ENE10 + NO3 =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 0.265 \times 10^{-13}</math></b>
0.065	0.161	0.003	0.121	0.013	0.016	0.073	
0.070	0.052	0.000	0.209	0.000	0.037	0.070	
0.168	0.084	0.081	0.313	0.009	0.071	0.039	
0.108	0.401	0.057	0.146	0.015	0.074	0.094	
0.238	0.292	0.102	0.182	0.003	0.038	0.024	
<b>ENE1B1 + OH =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.88	0.000	0.178	0.020	0.017	0.012	0.000	
0.863	0.000	0.145	0.036	0.015	0.018	0.000	
0.927	0.000	0.041	0.031	0.008	0.006	0.000	
0.971	0.060	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	
0.906	0.103	0.048	0.015	0.000	0.000	0.000	
<b>ENE1B2 + OH =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.063	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.025	
0.185	0.000	0.102	0.000	0.000	0.000	0.011	
0.000	0.845	0.161	0.064	0.030	0.028	0.035	
0.000	0.115	0.128	0.127	0.034	0.028	0.001	
0.000	0.000	0.033	0.152	0.008	0.034	0.000	
<b>ENE1B3 + OH =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.043	1.000	0.000	0.385	0.025	0.117	0.002	
0.000	1.000	0.000	0.340	0.031	0.092	0.061	
0.139	0.155	0.103	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.000	0.103	0.778	0.011	0.011	0.005	0.028	
0.000	0.012	0.576	0.000	0.018	0.000	0.000	
<b>ENE1B4 + OH =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	1.000	0.889	0.000	0.000	0.047	0.023	
0.000	1.000	0.483	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.000	0.000	0.063	0.258	0.000	0.000	0.093	
0.000	0.098	0.034	0.628	0.000	0.000	0.000	
0.000	0.000	0.075	0.540	0.000	0.042	0.067	
<b>ENE1B5 + OH =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.038	0.862	0.041	0.106	0.000	0.000	0.476	
0.001	0.640	0.549	0.072	0.058	0.000	0.613	
0.000	0.164	0.055	0.018	0.098	0.000	0.270	
0.000	0.147	0.087	0.175	0.088	0.051	0.143	
0.006	0.282	0.116	0.067	0.515	0.111	0.051	
<b>ENE1B6 + OH =&gt; ENE1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.527	0.132	0.141	0.062	0.000	0.553	
0.000	0.209	0.285	0.126	0.000	0.000	0.453	
0.001	0.012	0.286	0.051	0.054	0.000	0.263	
0.000	0.174	0.042	0.025	0.006	0.261	0.034	
0.160	0.291	0.131	0.008	0.153	0.472	0.015	

## ANNEXES

<b>ENE14 + OH =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4.970 \times 10^{-11}</math></b>
0.052	0.037	0.002	0.505	0.084	0.000	0.075	
0.087	0.046	0.045	0.471	0.072	0.000	0.070	
0.227	0.107	0.143	0.290	0.041	0.024	0.065	
0.296	0.118	0.209	0.160	0.043	0.028	0.055	
0.329	0.117	0.132	0.119	0.037	0.013	0.024	
<b>ENE14 + O3 =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 1.011 \times 10^{-17}</math></b>
0.486	0.000	0.000	0.000	0.018	0.000	0.000	
0.496	0.051	0.000	0.124	0.048	0.000	0.000	
0.528	0.090	0.000	0.118	0.089	0.016	0.000	
0.548	0.057	0.029	0.182	0.144	0.038	0.030	
0.500	0.000	0.000	0.116	0.133	0.018	0.000	
<b>ENE14 + NO3 =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 0.305 \times 10^{-13}</math></b>
0.028	0.000	0.013	0.161	0.024	0.182	0.255	
0.049	0.000	0.040	0.175	0.032	0.177	0.228	
0.013	0.000	0.148	0.267	0.073	0.177	0.191	
0.012	0.000	0.264	0.166	0.128	0.172	0.281	
0.028	0.000	0.384	0.239	0.121	0.163	0.204	
<b>ENE2B1 + OH =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.841	0.289	0.000	0.000	0.222	0.079	0.000	
0.856	0.143	0.000	0.000	0.094	0.067	0.000	
0.820	0.000	0.081	0.059	0.018	0.031	0.000	
0.825	0.052	0.101	0.029	0.008	0.007	0.000	
0.790	0.123	0.145	0.047	0.024	0.003	0.000	
<b>ENE2B2 + OH =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.533	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	
0.000	0.513	0.000	0.000	0.091	0.000	0.000	
0.008	0.575	0.000	0.000	0.004	0.000	0.066	
0.125	0.604	0.000	0.000	0.049	0.039	0.003	
0.000	0.510	0.423	0.092	0.017	0.027	0.000	
<b>ENE2B3 + OH =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.000	0.801	0.000	0.000	0.000	0.422	
0.000	0.017	0.736	0.000	0.000	0.000	0.412	
0.086	0.324	0.573	0.000	0.215	0.078	0.101	
0.118	0.149	0.550	0.000	0.052	0.043	0.095	
0.019	0.000	0.175	0.000	0.042	0.095	0.088	
<b>ENE2B4 + OH =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	1.000	0.161	0.000	0.731	0.000	0.241	
0.000	1.000	0.104	0.000	0.483	0.000	0.229	
0.011	0.204	0.028	0.000	0.047	0.000	0.341	
0.000	0.000	0.000	0.475	0.004	0.000	0.112	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.269	
<b>ENE2B5 + OH =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.000	0.224	0.009	0.000	0.066	0.000	
0.000	0.000	0.346	0.088	0.000	0.092	0.000	
0.191	0.176	0.000	0.423	0.159	0.000	0.255	
0.000	0.000	0.001	0.177	0.300	0.000	0.151	
0.428	0.014	0.000	0.398	0.253	0.000	0.000	
<b>ENE2B6 + OH =&gt; ENE2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.297	0.017	0.000	0.630	0.333	0.449	0.000	
0.297	0.439	0.000	0.218	0.168	0.308	0.250	
0.267	0.148	0.094	0.003	0.199	0.000	0.032	
0.008	0.083	0.092	0.098	0.211	0.118	0.123	
0.267	0.089	0.015	0.372	0.267	0.068	0.000	



ANNEXES

<b>ENE18 + OH =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 5.537 \times 10^{-11}</math></b>
0.014	0.000	0.356	0.017	0.002	0.479	0.038	
0.080	0.022	0.337	0.032	0.033	0.443	0.046	
0.095	0.149	0.283	0.056	0.102	0.258	0.062	
0.338	0.218	0.184	0.086	0.118	0.096	0.067	
0.444	0.161	0.208	0.070	0.102	0.103	0.038	
<b>ENE18 + O3 =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 1.011 \times 10^{-17}</math></b>
0.386	0.098	0.499	0.008	0.010	0.224	0.000	
0.516	0.110	0.477	0.035	0.023	0.217	0.000	
0.329	0.092	0.759	0.000	0.005	0.021	0.000	
0.610	0.012	0.284	0.000	0.035	0.064	0.138	
0.047	0.000	0.929	0.000	0.000	0.137	0.000	
<b>ENE18 + NO3 =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 0.326 \times 10^{-13}</math></b>
0.020	0.001	0.002	0.000	0.267	0.363	0.315	
0.001	0.000	0.000	0.000	0.26	0.362	0.309	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.265	0.358	0.327	
0.000	0.048	0.055	0.000	0.290	0.326	0.359	
0.000	0.000	0.011	0.000	0.308	0.382	0.328	
<b>ENE3B1 + OH =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.148	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.016	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.770	0.000	0.000	0.015	0.000	0.153	0.000	
0.352	0.159	0.179	0.054	0.004	0.095	0.000	
0.176	0.412	0.170	0.093	0.000	0.032	0.000	
<b>ENE3B2 + OH =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.144	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.066	0.681	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.000	0.624	0.010	0.098	0.126	0.000	0.162	
0.029	0.529	0.000	0.169	0.127	0.022	0.077	
0.001	0.185	0.000	0.000	0.227	0.061	0.047	
<b>ENE3B3 + OH =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.332	0.002	0.000	0.112	0.016	0.000	0.644	
0.216	0.023	0.000	0.102	0.042	0.000	0.638	
0.000	0.005	0.052	0.177	0.089	0.000	0.346	
0.336	0.019	0.301	0.106	0.097	0.005	0.175	
0.440	0.000	0.009	0.227	0.033	0.000	0.262	
<b>ENE3B4 + OH =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.220	0.001	0.776	0.531	0.032	0.000	0.736	
0.000	0.072	1.000	0.536	0.098	0.000	0.145	
0.000	0.000	0.662	0.213	0.130	0.000	0.000	
0.120	0.000	0.121	0.588	0.078	0.000	0.003	
0.411	0.000	0.177	0.003	0.153	0.000	0.000	
<b>ENE3B5 + OH =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.237	0.425	0.045	0.063	0.185	0.000	0.715	
0.325	0.073	0.722	0.000	0.113	0.000	0.472	
0.000	0.205	0.589	0.022	0.030	0.000	0.672	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.101	0.000	0.740	
0.116	0.000	0.000	0.067	0.000	0.066	0.625	
<b>ENE3B6 + OH =&gt; ENE3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.440	0.000	0.149	0.000	0.000	0.000	0.709	
0.099	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.820	
0.000	0.027	0.016	0.078	0.174	0.000	0.366	
0.224	0.023	0.072	0.002	0.031	0.148	0.248	
0.375	0.360	0.001	0.003	0.000	0.219	0.032	

## ANNEXES

<b>ENE22 + OH =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 6.105 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.002	0.008	0.036	0.373	0.000	0.525
0.000	0.057	0.015	0.040	0.365	0.013	0.517
0.000	0.230	0.009	0.098	0.275	0.013	0.436
0.021	0.368	0.020	0.162	0.237	0.052	0.294
0.000	0.496	0.000	0.147	0.241	0.040	0.206
<b>ENE22 + O3 =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 1.011 \times 10^{-17}</math></b>	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.870	0.234	0.000
0.039	0.436	0.000	0.001	0.626	0.192	0.004
0.051	0.135	0.001	0.047	0.594	0.125	0.040
0.000	0.038	0.089	0.000	0.824	0.067	0.025
0.000	0.473	0.039	0.000	0.611	0.045	0.008
<b>ENE22 + NO3 =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 0.337 \times 10^{-13}</math></b>	
0.001	0.037	0.007	0.000	0.000	0.000	1.000
0.000	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000	1.000
0.000	0.000	0.071	0.001	0.000	0.000	1.000
0.213	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	1.000
0.086	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	1.000
<b>ENE4B1 + OH =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.192	0.011	0.000	0.000	0.000	0.002	0.511
0.962	0.118	0.000	0.000	0.957	0.000	0.000
0.966	0.000	0.000	0.000	0.501	0.000	0.000
0.053	0.000	0.005	0.009	0.000	0.000	0.312
0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
<b>ENE4B2 + OH =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.531	0.192	0.000	0.000	0.000	0.000	0.993
0.000	0.225	0.000	0.000	0.000	0.019	0.001
0.000	0.537	0.000	0.052	0.000	0.107	0.071
0.017	0.625	0.000	0.092	0.022	0.074	0.034
0.000	0.248	0.056	0.204	0.074	0.149	0.084
<b>ENE4B3 + OH =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.452	0.739	0.003	0.006	0.000	0.221	0.077
0.000	0.071	0.508	0.000	0.000	0.074	0.908
0.000	0.012	0.150	0.016	0.006	0.000	0.841
0.166	0.000	0.710	0.000	0.300	0.000	0.264
0.000	0.000	0.088	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>ENE4B4 + OH =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.625	1.000	0.262	0.461	0.000	0.000	1.000
0.000	0.046	0.584	0.550	0.000	0.305	1.000
0.000	0.001	0.001	0.513	0.000	0.285	0.824
0.000	0.000	0.000	0.263	0.000	0.331	0.478
0.000	0.000	0.520	0.028	0.000	0.661	0.507
<b>ENE4B5 + OH =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.414	0.000	0.286
0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.512
0.000	0.000	0.056	0.000	0.000	0.000	0.420
0.053	0.000	0.204	0.099	0.000	0.118	0.189
0.123	0.000	0.018	0.057	0.436	0.026	0.278
<b>ENE4B6 + OH =&gt; ENE4B(1-7)</b>					<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>	
0.576	0.238	0.225	0.054	1.000	0.155	0.000
0.000	0.186	0.001	0.000	0.547	0.000	0.141
0.007	0.000	0.068	0.147	0.842	0.000	0.126
0.268	0.034	0.151	0.149	0.126	0.063	0.108
0.398	0.042	0.220	0.106	0.000	0.026	0.077

## ANNEXES

<b>ENE26 + OH =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 6.673 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.000	0.048	0.007	0.003	0.000	0.937	
0.000	0.000	0.049	0.050	0.006	0.003	0.872	
0.000	0.000	0.057	0.174	0.012	0.072	0.650	
0.000	0.000	0.058	0.283	0.009	0.123	0.479	
0.000	0.000	0.024	0.363	0.000	0.166	0.503	
<b>ENE26 + O3 =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 1.011 \times 10^{-17}</math></b>
0.000	0.000	0.010	0.599	0.000	0.000	0.557	
0.000	0.000	0.000	0.570	0.000	0.009	0.448	
0.000	0.000	0.000	0.325	0.000	0.081	0.531	
0.000	0.000	0.000	0.199	0.027	0.151	0.631	
0.000	0.000	0.000	0.430	0.015	0.070	0.500	
<b>ENE26 + NO3 =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 0.343 \times 10^{-13}</math></b>
0.254	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	
0.112	0.142	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	
0.157	0.087	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	
0.240	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	
0.148	0.108	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	
<b>ENE5B1 + OH =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.852	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.664	
0.000	0.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.875	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.911	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	1.000	
<b>ENE5B2 + OH =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.025	0.062	0.154	0.000	0.000	0.000	0.485	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	
0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.840	
0.303	0.000	0.037	0.032	0.022	0.001	0.509	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	1.000	
<b>ENE5B3 + OH =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.262	0.347	0.256	0.001	0.000	0.000	0.978	
0.322	0.851	0.032	0.000	0.000	0.235	1.000	
0.358	0.214	0.245	0.107	0.034	0.009	1.000	
0.561	0.180	0.254	0.246	0.062	0.150	0.971	
0.004	0.016	0.248	0.778	0.205	0.037	0.087	
<b>ENE5B4 + OH =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.184	0.039	0.000	0.024	0.000	0.001	0.496	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.165	0.813	
0.000	0.000	0.000	0.339	0.007	0.227	0.627	
0.000	0.000	0.000	0.439	0.026	0.206	0.414	
0.000	0.000	0.000	0.224	0.048	0.186	0.574	
<b>ENE5B5 + OH =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.270	0.406	0.221	0.705	0.787	0.060	0.029	
0.296	0.455	0.106	0.285	0.692	0.040	0.326	
0.040	0.086	0.113	0.005	0.699	0.000	0.109	
0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.011	0.000	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.928	0.000	0.000	
<b>ENE5B6 + OH =&gt; ENE5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.252	0.209	0.347	0.268	0.322	0.516	0.341	
0.013	0.072	0.010	0.000	0.037	0.056	0.378	
0.001	0.002	0.000	0.000	0.360	0.143	0.084	
0.023	0.273	0.073	0.003	0.028	0.039	0.331	
0.000	0.112	0.000	0.000	0.305	0.000	0.803	

## ANNEXES

<b>APINEN + OH =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 1.21 \times 10^{-11} \times \exp(440/T)</math></b>		
0.268	0.162	0.000	0.116	0.030	0.001	0.053
0.280	0.149	0.009	0.110	0.028	0.010	0.047
0.245	0.111	0.040	0.082	0.024	0.023	0.032
0.252	0.082	0.058	0.034	0.009	0.007	0.005
0.161	0.047	0.041	0.054	0.006	0.001	0.001
<b>APINEN + O3 =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 5.00 \times 10^{-16} \times \exp(-530/T)</math></b>		
0.739	0.000	0.184	0.022	0.000	0.000	0.000
0.706	0.024	0.145	0.010	0.000	0.000	0.000
0.654	0.099	0.038	0.001	0.006	0.000	0.000
0.476	0.090	0.013	0.002	0.004	0.000	0.001
0.518	0.086	0.007	0.003	0.003	0.000	0.000
<b>APINEN + NO3 =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 1.19 \times 10^{-12} \times \exp(-490/T)</math></b>		
1.000	0.026	0.000	0.000	0.253	0.000	0.000
1.000	0.023	0.000	0.000	0.217	0.000	0.000
0.565	0.013	0.000	0.083	0.116	0.019	0.005
0.391	0.031	0.065	0.093	0.027	0.003	0.006
0.409	0.007	0.053	0.031	0.000	0.001	0.000
<b>BIO1B1 + OH =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.790	0.000	0.009	0.007	0.009	0.000	0.000
0.790	0.007	0.009	0.023	0.010	0.000	0.000
0.826	0.059	0.041	0.018	0.003	0.000	0.000
0.962	0.043	0.024	0.009	0.001	0.000	0.000
0.905	0.000	0.018	0.019	0.004	0.000	0.000
<b>BIO1B2 + OH =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	1.000	0.000	0.063	0.045	0.185	0.039
0.000	0.975	0.015	0.058	0.032	0.139	0.051
0.010	0.790	0.089	0.027	0.019	0.014	0.000
0.001	0.787	0.016	0.007	0.016	0.000	0.001
0.153	0.829	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
<b>BIO1B3 + OH =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.148	0.000	1.000	0.269	0.000	0.000	0.000
0.294	0.000	1.000	0.174	0.000	0.000	0.000
0.701	0.000	0.563	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.715	0.000	0.015	0.018	0.008
0.026	0.230	0.718	0.024	0.000	0.020	0.000
<b>BIO1B4 + OH =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.158	0.186	0.000	0.000	0.000	0.097
0.000	0.134	0.093	0.000	0.000	0.000	0.037
0.000	0.000	0.000	0.462	0.106	0.144	0.192
0.000	0.000	0.125	0.727	0.029	0.000	0.000
0.268	0.087	0.000	0.000	0.142	0.001	0.014
<b>BIO1B5 + OH =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.044	0.000	0.000	1.000	0.000	0.185
0.100	0.000	0.000	0.005	1.000	0.079	0.158
0.000	0.021	0.000	0.321	0.546	0.028	0.005
0.000	0.000	0.086	0.242	0.374	0.113	0.068
0.201	0.012	0.187	0.002	0.335	0.046	0.229
<b>BIO1B6 + OH =&gt; BIO1B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.129	0.012	0.405	0.000	0.997	0.280
0.416	0.085	0.092	0.341	0.000	0.691	0.686
0.048	0.304	0.319	0.324	0.108	0.136	0.039
0.026	0.082	0.079	0.110	0.199	0.436	0.287
0.002	0.107	0.194	0.036	0.005	0.455	0.112

## ANNEXES

<b>BPINEN + OH =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 2.38 \times 10^{11} \times \exp(357/T)</math></b>		
0.824	0.051	0.002	0.013	0.103	0.000	0.003
0.753	0.061	0.026	0.014	0.082	0.008	0.004
0.445	0.102	0.079	0.053	0.086	0.020	0.021
0.375	0.131	0.067	0.071	0.044	0.003	0.018
0.554	0.090	0.045	0.045	0.027	0.001	0.001
<b>BPINEN + O3 =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 1.500 \times 10^{17}</math></b>		
0.594	0.000	0.085	0.000	0.000	0.000	0.004
0.586	0.000	0.084	0.000	0.000	0.000	0.000
0.513	0.000	0.090	0.000	0.000	0.000	0.000
0.341	0.070	0.017	0.000	0.003	0.001	0.000
0.296	0.051	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
<b>BPINEN + NO3 =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 2.510 \times 10^{12}</math></b>		
1.000	0.057	0.030	0.000	0.122	0.000	0.000
1.000	0.079	0.037	0.000	0.079	0.000	0.000
0.430	0.194	0.083	0.093	0.131	0.026	0.033
0.349	0.411	0.109	0.145	0.034	0.023	0.018
0.381	0.288	0.078	0.044	0.013	0.029	0.003
<b>BIO2B1 + OH =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{11}</math></b>		
0.613	0.000	0.020	0.000	0.031	0.000	0.000
0.637	0.000	0.010	0.005	0.022	0.000	0.000
0.873	0.030	0.027	0.020	0.010	0.002	0.000
0.927	0.030	0.016	0.002	0.001	0.001	0.000
0.518	0.010	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000
<b>BIO2B2 + OH =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{11}</math></b>		
0.000	0.975	0.000	0.131	1.000	0.129	0.018
0.000	0.862	0.000	0.101	1.000	0.215	0.033
0.000	0.779	0.000	0.058	0.144	0.067	0.029
0.000	0.823	0.019	0.054	0.016	0.006	0.003
0.449	0.856	0.092	0.062	0.001	0.006	0.000
<b>BIO2B3 + OH =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{11}</math></b>		
1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.034
0.911	0.000	0.995	0.136	0.000	0.006	0.021
0.004	0.011	0.527	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.596	0.000	0.017	0.006	0.000
0.000	0.000	0.438	0.073	0.000	0.023	0.016
<b>BIO2B4 + OH =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{11}</math></b>		
0.000	0.000	0.142	0.519	0.621	0.432	0.305
0.000	0.000	0.091	0.181	0.000	0.059	0.180
0.131	0.108	0.217	0.486	0.000	0.000	0.119
0.000	0.000	0.270	0.682	0.034	0.012	0.048
0.000	0.001	0.182	0.602	0.050	0.000	0.033
<b>BIO2B5 + OH =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{11}</math></b>		
0.000	0.000	0.026	0.021	0.359	0.049	0.229
0.000	0.095	0.001	0.053	0.187	0.062	0.193
0.000	0.093	0.310	0.187	0.442	0.083	0.061
0.000	0.033	0.134	0.107	0.581	0.016	0.007
0.014	0.044	0.032	0.109	0.524	0.024	0.145
<b>BIO2B6 + OH =&gt; BIO2B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{11}</math></b>		
0.077	0.207	0.051	0.424	0.378	0.964	0.060
0.000	0.026	0.017	0.327	0.405	0.940	0.624
0.341	0.016	0.244	0.166	0.081	0.289	0.196
0.203	0.028	0.044	0.256	0.002	0.192	0.309
0.001	0.005	0.122	0.069	0.078	0.091	0.069

## ANNEXES

<b>LIMONE + OH =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 4.20 \times 10^{-11} \times \exp(401/T)</math></b>		
0.309	0.025	0.011	0.039	0.039	0.027	0.251
0.335	0.032	0.035	0.048	0.036	0.029	0.197
0.292	0.064	0.047	0.089	0.037	0.035	0.104
0.344	0.059	0.076	0.052	0.026	0.017	0.013
0.301	0.022	0.051	0.005	0.006	0.008	0.001
<b>LIMONE + O3 =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 2.95 \times 10^{-15} \times \exp(783/T)</math></b>		
0.523	0.029	0.045	0.024	0.026	0.000	0.129
0.546	0.021	0.054	0.004	0.016	0.000	0.127
0.329	0.007	0.051	0.046	0.031	0.017	0.171
0.255	0.035	0.062	0.033	0.022	0.045	0.037
0.344	0.000	0.012	0.001	0.008	0.032	0.004
<b>LIMONE + NO3 =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 1.22 \times 10^{-11}</math></b>		
0.588	0.000	0.000	0.067	0.000	0.037	0.147
0.620	0.082	0.000	0.058	0.000	0.029	0.129
0.235	0.100	0.008	0.098	0.044	0.097	0.148
0.386	0.030	0.071	0.090	0.053	0.025	0.011
0.412	0.000	0.051	0.000	0.020	0.000	0.000
<b>BIO3B1 + OH =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.060	0.733
0.000	0.010	0.000	0.081	0.063	0.054	0.579
0.710	0.063	0.093	0.049	0.037	0.022	0.035
0.929	0.068	0.026	0.021	0.005	0.004	0.000
0.808	0.183	0.037	0.051	0.022	0.009	0.001
<b>BIO3B2 + OH =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.155	0.000	0.055	1.000	0.000	0.147
0.000	0.842	0.000	0.017	0.000	0.147	0.000
0.433	0.687	0.022	0.000	0.001	0.000	0.000
0.000	0.683	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
0.000	0.158	0.000	0.025	0.000	0.003	0.026
<b>BIO3B3 + OH =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.000	0.000	0.000	0.378	0.000	0.366
0.000	0.000	0.224	0.000	0.882	0.000	0.323
0.000	0.000	0.235	0.146	0.066	0.000	0.000
0.000	0.167	0.525	0.298	0.109	0.020	0.038
0.118	0.017	0.508	0.170	0.054	0.000	0.010
<b>BIO3B4 + OH =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.001	0.406
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.263
0.000	0.000	0.137	0.100	0.255	0.146	0.213
0.000	0.000	0.196	0.288	0.000	0.001	0.008
0.000	0.105	0.011	0.371	0.007	0.038	0.005
<b>BIO3B5 + OH =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.000	0.028	0.187	0.000	0.290	0.000	0.191
0.283	0.010	0.359	0.036	0.000	0.000	0.000
0.165	0.217	0.261	0.180	0.000	0.000	0.005
0.000	0.000	0.107	0.006	0.388	0.046	0.023
0.029	0.163	0.038	0.146	0.105	0.004	0.008
<b>BIO3B6 + OH =&gt; BIO3B(1-7)</b>				<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>		
0.017	0.043	0.397	0.288	0.171	0.601	0.322
0.373	0.014	0.379	0.193	0.077	0.826	0.193
0.267	0.089	0.160	0.398	0.157	0.381	0.052
0.000	0.004	0.169	0.141	0.127	0.309	0.130
0.120	0.062	0.134	0.057	0.040	0.427	0.074

## ANNEXES

<b>BENZEN + OH =&gt; ARO1B(1-7)</b>							<b><math>k = 1.216 \times 10^{-12}</math></b>
0.267	0.001	0.015	0.012	0.004	0.010	0.001	
0.240	0.019	0.006	0.009	0.007	0.005	0.000	
0.248	0.027	0.003	0.000	0.002	0.000	0.000	
0.274	0.003	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	
0.195	0.006	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b>ARO1B1 + OH =&gt; ARO1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.999	0.050	0.000	0.004	0.000	0.006	0.005	
1.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	
0.993	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	
0.975	0.006	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	
0.976	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b>ARO1B2 + OH =&gt; ARO1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.131	0.103	0.010	0.005	0.000	0.000	0.000	
0.057	0.661	0.069	0.000	0.013	0.028	0.000	
0.024	0.615	0.011	0.117	0.009	0.029	0.016	
0.156	0.001	0.157	0.103	0.077	0.061	0.003	
0.115	0.286	0.090	0.009	0.000	0.000	0.001	
<b>ARO1B3 + OH =&gt; ARO1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.524	0.146	0.316	0.018	0.036	0.009	0.381	
0.009	0.014	0.011	0.004	0.000	0.060	0.867	
0.026	0.170	0.773	0.019	0.051	0.124	0.052	
0.019	0.082	0.001	0.043	0.088	0.054	0.058	
0.097	0.004	0.584	0.061	0.004	0.005	0.005	
<b>ARO1B4 + OH =&gt; ARO1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.093	0.149	0.175	0.247	0.224	0.004	0.057	
0.258	0.181	0.045	0.722	0.088	0.065	0.000	
0.162	0.014	0.017	0.612	0.000	0.039	0.087	
0.001	0.095	0.000	0.095	0.000	0.013	0.006	
0.124	0.052	0.141	0.031	0.087	0.057	0.099	
<b>ARO1B5 + OH =&gt; ARO1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.088	0.235	0.227	0.026	0.132	0.169	0.087	
0.048	0.053	0.017	0.005	0.001	0.009	0.079	
0.109	0.037	0.000	0.080	0.507	0.030	0.052	
0.284	0.188	0.206	0.110	0.592	0.033	0.033	
0.274	0.174	0.197	0.122	0.244	0.032	0.014	
<b>ARO1B6 + OH =&gt; ARO1B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.011	0.087	0.088	0.100	0.008	0.240	0.043	
0.010	0.102	0.024	0.003	0.130	0.189	0.272	
0.025	0.013	0.201	0.043	0.214	0.783	0.124	
0.077	0.217	0.001	0.003	0.045	0.694	0.059	
0.076	0.073	0.056	0.004	0.090	0.369	0.199	

## ANNEXES

<b>TOLUEN + OH =&gt; ARO2B(1-7)</b>							<b><math>k = 5.639 \times 10^{-12}</math></b>
0.112	0.054	0.003	0.127	0.033	0.004	0.000	
0.128	0.057	0.054	0.060	0.018	0.003	0.000	
0.156	0.084	0.051	0.009	0.000	0.004	0.001	
0.105	0.005	0.004	0.000	0.000	0.001	0.005	
0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b>ARO2B1 + OH =&gt; ARO2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.938	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.956	0.034	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	
0.965	0.018	0.000	0.001	0.001	0.000	0.004	
0.987	0.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.509	0.130	0.130	0.137	0.139	0.142	0.007	
<b>ARO2B2 + OH =&gt; ARO2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.588	0.960	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.347	0.589	0.061	0.000	0.002	0.000	0.000	
0.190	0.083	0.114	0.004	0.041	0.000	0.077	
0.117	0.168	0.142	0.003	0.007	0.000	0.006	
0.132	0.356	0.134	0.137	0.145	0.143	0.001	
<b>ARO2B3 + OH =&gt; ARO2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.095	0.034	0.009	0.000	0.000	0.000	0.014	
0.459	0.516	0.260	0.000	0.026	0.000	0.011	
0.098	0.091	0.000	0.002	0.001	0.000	0.086	
0.124	0.134	0.049	0.006	0.032	0.002	0.001	
0.133	0.134	0.361	0.136	0.147	0.144	0.001	
<b>ARO2B4 + OH =&gt; ARO2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.290	0.262	0.139	0.000	0.092	0.027	0.030	
0.277	0.147	0.055	0.000	0.134	0.041	0.046	
0.000	0.081	0.087	0.145	0.015	0.000	0.087	
0.228	0.061	0.000	0.096	0.046	0.023	0.102	
0.140	0.137	0.141	0.385	0.147	0.149	0.000	
<b>ARO2B5 + OH =&gt; ARO2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.137	0.020	0.200	0.056	0.002	0.000	0.018	
0.088	0.042	0.148	0.067	0.001	0.092	0.008	
0.085	0.000	0.125	0.008	0.550	0.000	0.001	
0.016	0.143	0.068	0.010	0.041	0.111	0.020	
0.154	0.156	0.147	0.151	0.398	0.151	0.079	
<b>ARO2B6 + OH =&gt; ARO2B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.110	0.071	0.092	0.208	0.365	0.616	0.120	
0.073	0.259	0.135	0.012	0.002	0.633	0.108	
0.153	0.059	0.204	0.079	0.000	0.437	0.101	
0.045	0.076	0.026	0.071	0.052	0.126	0.108	
0.135	0.135	0.135	0.135	0.134	0.569	0.134	



## ANNEXES

<b>OXYLEN + OH =&gt; ARO3B(1-7)</b>							<b><math>k = 1.360 \times 10^{-11}</math></b>
0.593	0.036	0.007	0.010	0.007	0.021	0.003	
0.464	0.039	0.001	0.008	0.008	0.014	0.002	
0.132	0.077	0.029	0.006	0.002	0.002	0.001	
0.087	0.046	0.013	0.000	0.000	0.000	0.005	
0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b>ARO3B1 + OH =&gt; ARO3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.907	0.059	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	
0.839	0.063	0.011	0.004	0.001	0.000	0.002	
0.975	0.014	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	
0.817	0.125	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.435	0.110	0.104	0.119	0.140	0.185	0.001	
<b>ARO3B2 + OH =&gt; ARO3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.316	0.734	0.033	0.000	0.000	0.000	0.011	
0.321	0.789	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	
0.000	0.874	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	
0.309	0.765	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.106	0.351	0.105	0.129	0.155	0.184	0.000	
<b>ARO3B3 + OH =&gt; ARO3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.308	0.332	0.005	0.086	0.020	0.008	0.017	
0.081	0.205	0.157	0.190	0.006	0.139	0.108	
0.129	0.185	0.295	0.005	0.003	0.084	0.186	
0.155	0.121	0.005	0.179	0.205	0.024	0.048	
0.110	0.117	0.357	0.126	0.164	0.192	0.000	
<b>ARO3B4 + OH =&gt; ARO3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.040	0.295	0.243	0.206	0.187	0.000	0.001	
0.296	0.000	0.110	0.000	0.180	0.136	0.044	
0.229	0.107	0.043	0.347	0.005	0.001	0.096	
0.215	0.000	0.133	0.188	0.038	0.191	0.026	
0.137	0.137	0.145	0.347	0.172	0.208	0.001	
<b>ARO3B5 + OH =&gt; ARO3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.134	0.042	0.082	0.013	0.454	0.058	0.006	
0.262	0.129	0.330	0.185	0.156	0.071	0.111	
0.056	0.110	0.144	0.089	0.273	0.124	0.160	
0.316	0.046	0.104	0.245	0.285	0.072	0.000	
0.177	0.184	0.181	0.182	0.368	0.223	0.138	
<b>ARO3B6 + OH =&gt; ARO3B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.145	0.240	0.376	0.272	0.018	0.507	0.445	
0.291	0.306	0.207	0.160	0.266	0.000	0.331	
0.000	0.091	0.105	0.092	0.011	0.458	0.083	
0.001	0.217	0.014	0.146	0.035	0.021	0.228	
0.200	0.201	0.208	0.193	0.193	0.498	0.223	

## ANNEXES

<b><i>MXYLEN + OH =&gt; ARO4B(1-7)</i></b>							<b><i>k = 2.305 × 10<sup>-11</sup></i></b>
0.139	0.167	0.000	0.051	0.012	0.019	0.002	
0.126	0.175	0.018	0.027	0.017	0.009	0.000	
0.084	0.141	0.033	0.010	0.012	0.004	0.001	
0.009	0.040	0.011	0.000	0.002	0.000	0.002	
0.056	0.029	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b><i>ARO4B1 + OH =&gt; ARO4B(1-7)</i></b>							<b><i>k = 4 × 10<sup>-11</sup></i></b>
0.883	0.119	0.068	0.013	0.000	0.000	0.002	
0.915	0.100	0.052	0.007	0.000	0.000	0.001	
0.959	0.139	0.003	0.003	0.001	0.000	0.000	
0.307	0.073	0.205	0.150	0.010	0.049	0.087	
0.969	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b><i>ARO4B2 + OH =&gt; ARO4B(1-7)</i></b>							<b><i>k = 4 × 10<sup>-11</sup></i></b>
0.268	0.455	0.168	0.015	0.018	0.049	0.004	
0.193	0.409	0.011	0.012	0.027	0.020	0.005	
0.167	0.061	0.033	0.000	0.005	0.000	0.014	
0.000	0.998	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b><i>ARO4B3 + OH =&gt; ARO4B(1-7)</i></b>							<b><i>k = 4 × 10<sup>-11</sup></i></b>
0.064	0.000	0.782	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.228	0.004	0.692	0.000	0.000	0.000	0.002	
0.000	0.045	0.026	0.061	0.000	0.010	0.163	
0.039	0.114	0.042	0.110	0.076	0.007	0.016	
0.090	0.127	0.049	0.192	0.284	0.259	0.121	
<b><i>ARO4B4 + OH =&gt; ARO4B(1-7)</i></b>							<b><i>k = 4 × 10<sup>-11</sup></i></b>
0.763	0.703	0.167	0.000	0.000	0.000	0.049	
0.241	0.046	0.008	0.000	0.000	0.107	0.078	
0.000	0.105	0.158	0.237	0.007	0.000	0.000	
0.308	0.117	0.017	0.120	0.072	0.135	0.064	
0.227	0.037	0.139	0.283	0.153	0.251	0.062	
<b><i>ARO4B5 + OH =&gt; ARO4B(1-7)</i></b>							<b><i>k = 4 × 10<sup>-11</sup></i></b>
0.094	0.260	0.072	0.190	0.000	0.001	0.017	
0.369	0.028	0.108	0.011	0.000	0.115	0.002	
0.168	0.001	0.164	0.126	0.153	0.000	0.006	
0.005	0.022	0.022	0.086	0.404	0.215	0.002	
0.204	0.002	0.040	0.162	0.435	0.028	0.040	
<b><i>ARO4B6 + OH =&gt; ARO4B(1-7)</i></b>							<b><i>k = 4 × 10<sup>-11</sup></i></b>
0.000	0.141	0.193	0.159	0.554	0.000	0.000	
0.226	0.312	0.033	0.129	0.017	0.000	0.106	
0.159	0.045	0.114	0.000	0.000	0.349	0.043	
0.003	0.193	0.000	0.194	0.153	0.069	0.039	
0.000	0.005	0.184	0.186	0.015	0.203	0.202	

## ANNEXES

<b>PXYLEN + OH =&gt; ARO5B(1-7)</b>							<b><math>k = 1.431 \times 10^{-11}</math></b>
0.587	0.080	0.000	0.003	0.000	0.005	0.001	
0.476	0.095	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	
0.176	0.105	0.010	0.004	0.000	0.002	0.000	
0.060	0.084	0.007	0.002	0.001	0.000	0.003	
0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
<b>ARO5B1 + OH =&gt; ARO5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.929	0.046	0.008	0.000	0.000	0.001	0.001	
0.866	0.084	0.007	0.002	0.002	0.001	0.001	
0.938	0.064	0.000	0.001	0.004	0.000	0.000	
0.963	0.033	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	
0.406	0.107	0.104	0.125	0.161	0.198	0.002	
<b>ARO5B2 + OH =&gt; ARO5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.443	0.272	0.144	0.020	0.000	0.005	0.003	
0.474	0.022	0.050	0.001	0.000	0.006	0.005	
0.164	0.210	0.059	0.000	0.000	0.000	0.047	
0.186	0.604	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	
0.098	0.341	0.109	0.126	0.165	0.201	0.000	
<b>ARO5B3 + OH =&gt; ARO5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.108	0.109	0.845	0.000	0.000	0.000	0.003	
0.266	0.251	0.832	0.019	0.001	0.001	0.015	
0.124	0.189	0.032	0.140	0.037	0.003	0.086	
0.003	0.096	0.308	0.015	0.004	0.009	0.066	
0.114	0.114	0.335	0.134	0.170	0.207	0.000	
<b>ARO5B4 + OH =&gt; ARO5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.200	0.240	0.130	0.098	0.097	0.140	0.056	
0.363	0.057	0.157	0.049	0.144	0.046	0.015	
0.093	0.032	0.077	0.524	0.000	0.045	0.031	
0.379	0.208	0.044	0.096	0.047	0.077	0.025	
0.143	0.143	0.144	0.343	0.184	0.219	0.000	
<b>ARO5B5 + OH =&gt; ARO5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.030	0.348	0.219	0.224	0.247	0.160	0.205	
0.031	0.273	0.402	0.250	0.031	0.170	0.106	
0.187	0.090	0.000	0.007	0.337	0.004	0.082	
0.101	0.190	0.053	0.116	0.364	0.030	0.049	
0.196	0.194	0.203	0.198	0.332	0.230	0.148	
<b>ARO5B6 + OH =&gt; ARO5B(1-7)</b>							<b><math>k = 4 \times 10^{-11}</math></b>
0.005	0.100	0.208	0.322	0.102	0.259	0.117	
0.166	0.149	0.129	0.153	0.096	0.223	0.059	
0.008	0.081	0.034	0.069	0.057	0.729	0.074	
0.064	0.164	0.044	0.105	0.029	0.146	0.054	
0.214	0.213	0.214	0.213	0.206	0.444	0.235	

## ANNEXES

---

PHOTOLYSE	(J in s <sup>-1</sup> )
<i>ALC1B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 19.1 × J(acétone)</i>
<i>ALC2B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 19.4 × J(acétone)</i>
<i>ALC3B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 6.39 × J(acétone)</i>
<i>ALC4B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 6.25 × J(acétone)</i>
<i>ALC5B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 0.00 × J(acétone)</i>
<i>ENE1B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 17.6 × J(acétone)</i>
<i>ENE2B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 9.26 × J(acétone)</i>
<i>ENE3B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 2.74 × J(acétone)</i>
<i>ENE4B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 6.13 × J(acétone)</i>
<i>ENE5B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 0.00 × J(acétone)</i>
<i>BIO1B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 11.5 × J(acétone)</i>
<i>BIO2B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 23.5 × J(acétone)</i>
<i>BIO3B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 23.3 × J(acétone)</i>
<i>ARO1B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 1.50 × J(acétone)</i>
<i>ARO2B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 19.9 × J(acétone)</i>
<i>ARO3B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 2.30 × J(acétone)</i>
<i>ARO4B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 2.59 × J(acétone)</i>
<i>ARO5B(1-6) + hv =&gt; perte de matière</i>	<i>J = 16.4 × J(acétone)</i>



# Summary

The gaseous oxidation of organic compounds emitted into the atmosphere leads to the formation of thousands of secondary organic compounds (SOC). A fraction of these SOC is low volatile, and can partition between the gaseous phase and the particulate phase, forming secondary organic aerosols (SOA). The SOA are a main component of the particles, representing between 20% and 80% of the total mass of fine aerosols. Therefore, SOA contribute to the impact of aerosols on the environment, in particular air quality and climate. The quantification of the SOA impacts is estimated using chemical-transport models (CTM). Comparisons with in situ measurements show that the spatial and temporal variations of SOA mass are not correctly simulated by CTM. In these models, the SOA formation is represented in a simplified way, using empirical parameterizations developed on the basis of observations performed in atmospheric simulation chambers. Improving the representation of organic aerosols in CTM is therefore required to diagnose the origin of air pollution by fine particles, improve the reliability of pollution episode prediction and assess the impact of aerosols on the environment.

The objectives of this thesis are:

- to explore the influence of environmental conditions on SOA formation and properties,
- to develop a new parameterization of SOA formation based on a deterministic representation of atmospheric chemistry,
- to evaluate this parameterization in CTM by comparison with in-situ measurements.

Deterministic models represent the non-linearity of SOA formation processes. The model GECKO-A (Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) is a numerical modelling tool that integrates the elementary data (kinetics and thermodynamics) from laboratory studies. In this thesis, oxidation scenarios representative of various environmental conditions were developed and GECKO-A was used to study the impact of environmental factors (temperature, NO<sub>x</sub> concentrations, solar radiations, etc.) on the formation and the properties of the SOA. On the basis of these simulations, a new parameterization for SOA formation was developed: VBS-GECKO. The evaluation of the VBS-GECKO in box model has shown a good reproduction of the organic aerosol (OA) concentrations with RMSE lesser than 20%.

The VBS-GECKO was integrated into the CHIMERE CTM to simulate summer concentrations of OA over Europe. Simulated OA are significantly improved compared to the reference parameterization used in CHIMERE. The VBS-GECKO was also used to study (i) the sources and properties of SOA and (ii) different representations of emissions of semi-volatile and intermediate volatility organic compounds by road traffic.

# Résumé de la thèse

L'oxydation gazeuse des composés organiques émis dans l'atmosphère mène à la formation de milliers de composés organiques secondaires (SOC). Une fraction de ces SOC est peu volatile, et peut se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire formant ainsi des aérosols organiques secondaires (SOA). Les SOA contribuent majoritairement à la composition des particules, participant entre 20 et 80 % à la masse totale des aérosols fins et influencent ainsi leurs impacts sur l'environnement, en particulier sur la qualité de l'air et le climat. Ces impacts sont quantifiés à l'aide de modèles de chimie-transport (CTM). Les comparaisons avec les mesures in situ montrent que les variations spatiales et temporelles de la masse de SOA ne sont pas correctement simulées par les CTM. Dans ces modèles, la formation de SOA est représentée de façon simplifiée à l'aide de paramétrisations empiriques développées sur la base d'observations en chambres de simulation atmosphérique. Il est donc primordial de repenser et d'améliorer la représentation des aérosols organiques dans les CTM pour diagnostiquer l'origine de la pollution atmosphérique par les particules fines, améliorer la fiabilité de la prévision des épisodes de pollution et évaluer l'impact des aérosols sur l'environnement.

Les objectifs de cette thèse sont de :

- explorer l'influence des conditions environnementales sur la formation et les propriétés des SOA,
- développer une nouvelle paramétrisation de formation de l'AOS sur la base d'une représentation déterministe de la chimie atmosphérique,
- évaluer cette paramétrisation en CTM par comparaison avec des mesures in-situ.

Les modèles déterministes permettent de représenter la non-linéarité des processus de formation des SOA. Le modèle déterministe GECKO-A (Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) est un outil de modélisation numérique qui intègre les données élémentaires (cinétiques et thermodynamiques) issues des études en laboratoire. Dans le cadre de cette thèse, des scénarios d'oxydation en conditions environnementales ont été développés et GECKO-A a été utilisé pour étudier l'impact des facteurs environnementaux (température, teneur en NO<sub>x</sub>, ensoleillement...) sur la formation et les propriétés des SOA. Sur la base de ces simulations, une nouvelle paramétrisation pour la formation des SOA a été développée: VBS-GECKO. L'évaluation de la VBS-GECKO en modèle de boîte a montré une bonne reproduction des concentrations en aérosols organiques (OA) avec une RMSE inférieure à 20%.

La VBS-GECKO a été intégrée au CTM CHIMERE pour simuler les concentrations estivales d'OA au dessus de l'Europe. Son utilisation conduit à une sensible amélioration de la masse d'OA simulée par rapport à la paramétrisation de référence utilisée dans CHIMERE. La VBS-GECKO a également été utilisé pour étudier (i) les sources et propriétés des SOA et (ii) différentes représentation des émissions de composés organiques semi-volatils et de volatilité intermédiaire par le trafic routier.