

Modélisation des particules dans l'atmosphère

I. COLL

LISA

UMR 7583 - Universités Paris Est Créteil et Paris Diderot

université
PARIS
DIDEROT
PARIS 7



Introduction – L'aérosol dans l'atmosphère

Interaction avec la radiation solaire

Diffusion-réflexion / Absorption
Impact sur les profils de T et d'humidité

Impact sur le cycle de l'eau

Contrôlent les gouttelettes de nuage
Modifient la couverture nuageuse
Affectent les précipitations
Jouent sur les évènements extrêmes

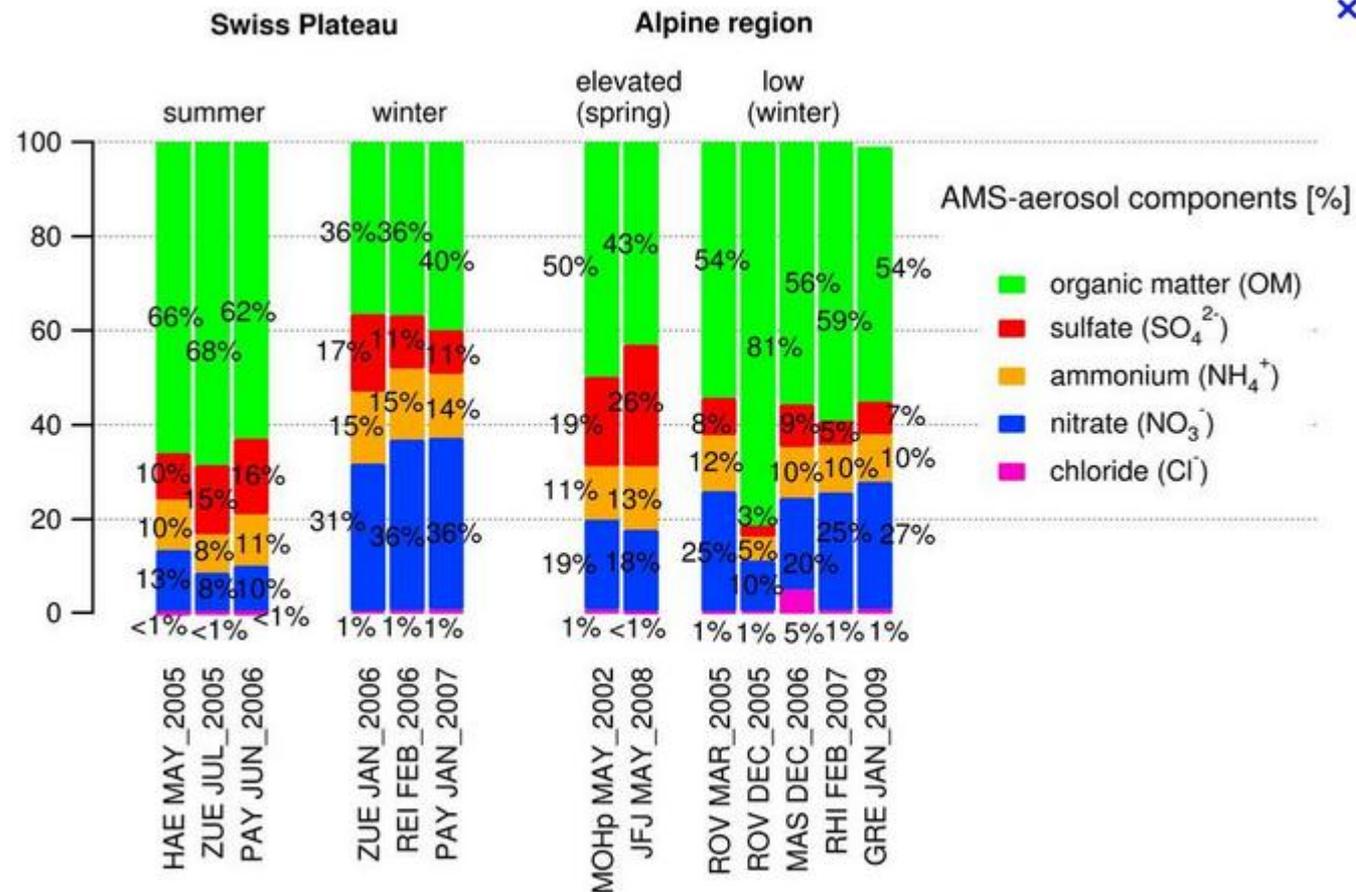
Effets sur la qualité de l'air et la santé

Impacts sur le système respiratoire et cardiovasculaire
Besoin de réponses politiques

Introduction – L'aérosol dans l'atmosphère

Connaître l'aérosol
pour prévoir son impact

Carbone :
Fraction large, parfois dominante,
de la matière particulaire



Introduction – L'aérosol dans l'atmosphère

**Connaître l'aérosol
pour prévoir son impact**

Composante soumise à

Des sources multiples et variées
Une chimie complexe et continue
Des transformations physiques
Des interactions avec la phase gaz

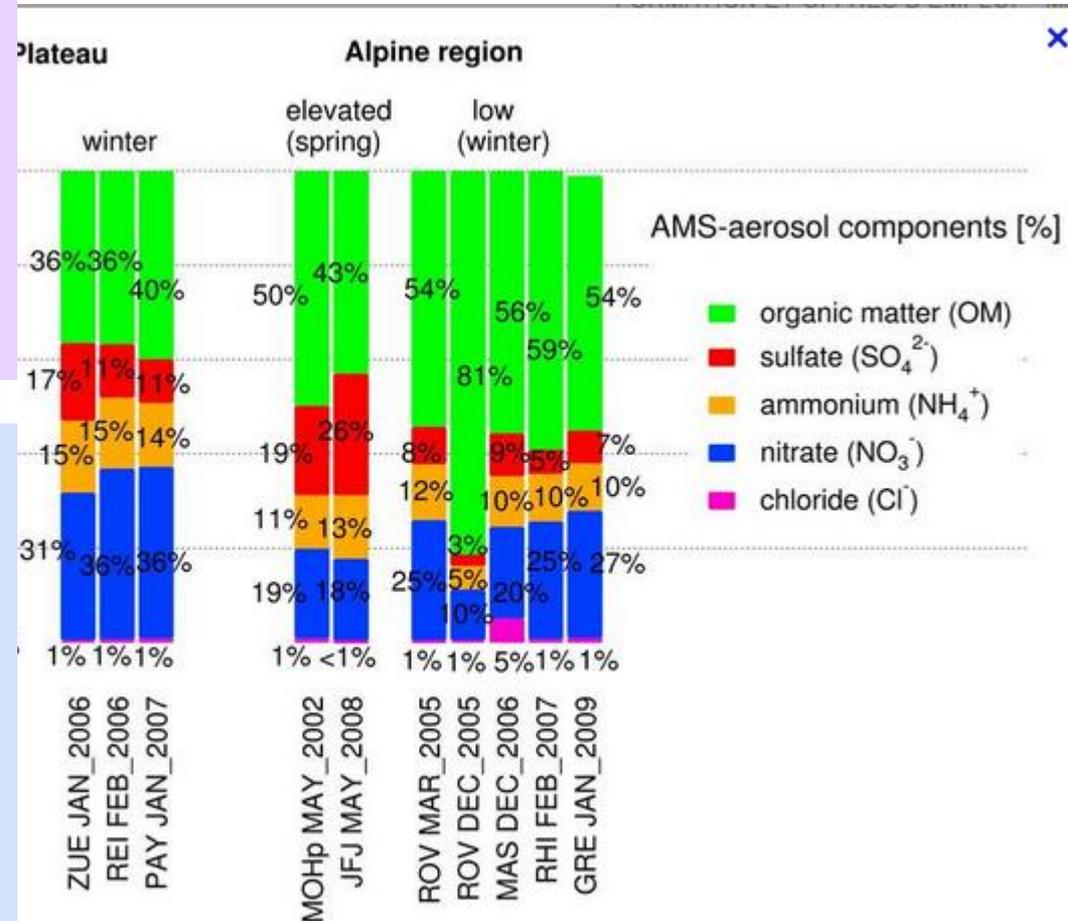
**Son évolution au cours du temps
modifie**

Sa composition
Ses propriétés physiques/chimiques
Sa masse

et donc ses impacts

→ Elle doit être connue

**Carbone :
Fraction large, parfois dominante,
de la matière particulaire**



- Introduction
- Formation, évolution et modélisation de l'aérosol organique
 - Quels processus?
 - Les prémices
 - Les premiers modèles (Pandis, Pankow, Odum)
- Travaux récents
 - Traiter l'oxydation en phase gazeuse des organiques (VBS, IVOCs)
 - La chimie en phase condensée
 - L'impact de l'environnement

Formation, évolution et modélisation de l'aérosol organique

Sources principales de matière particulaire carbonée

Combustion fossile / biocombustibles

Feux de biomasse

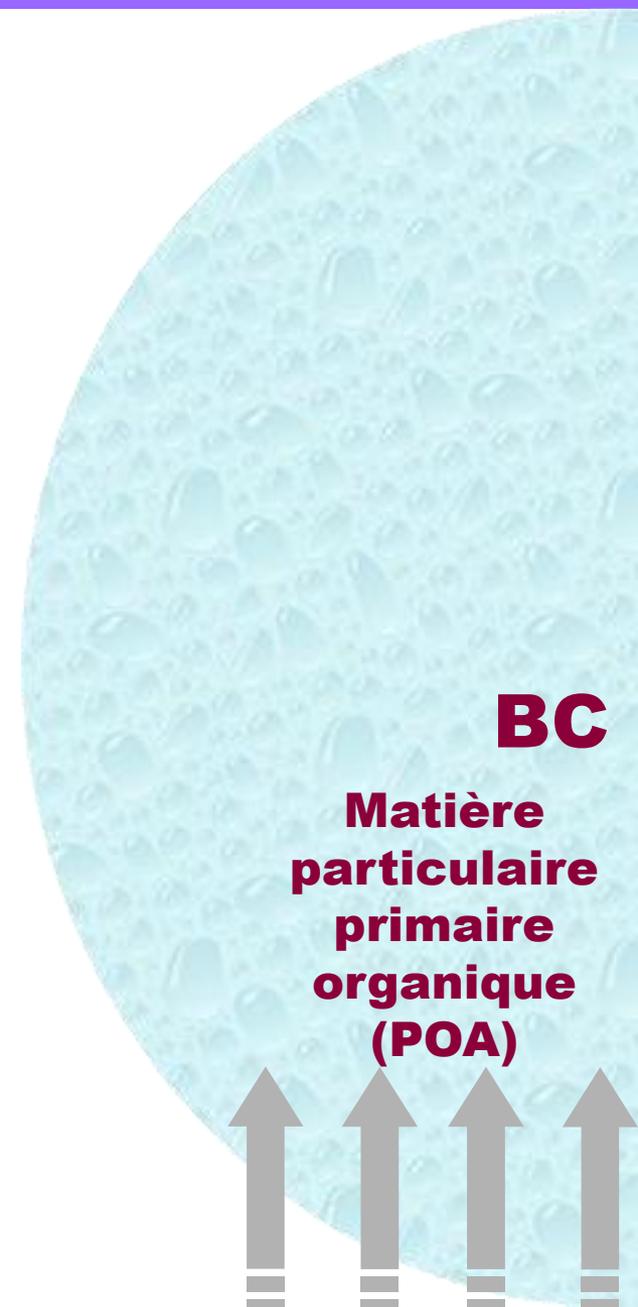
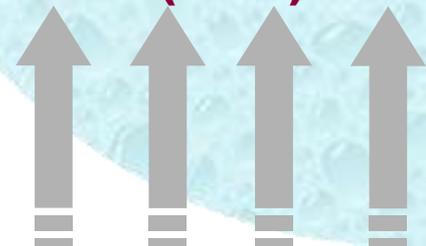
Oxydation des COVs A/B

Difficultés

Multiplicité / Variabilité des sources →
émissions tabulées / paramétrisées / modèles
à processus détaillés

BC

**Matière
particulaire
primaire
organique
(POA)**



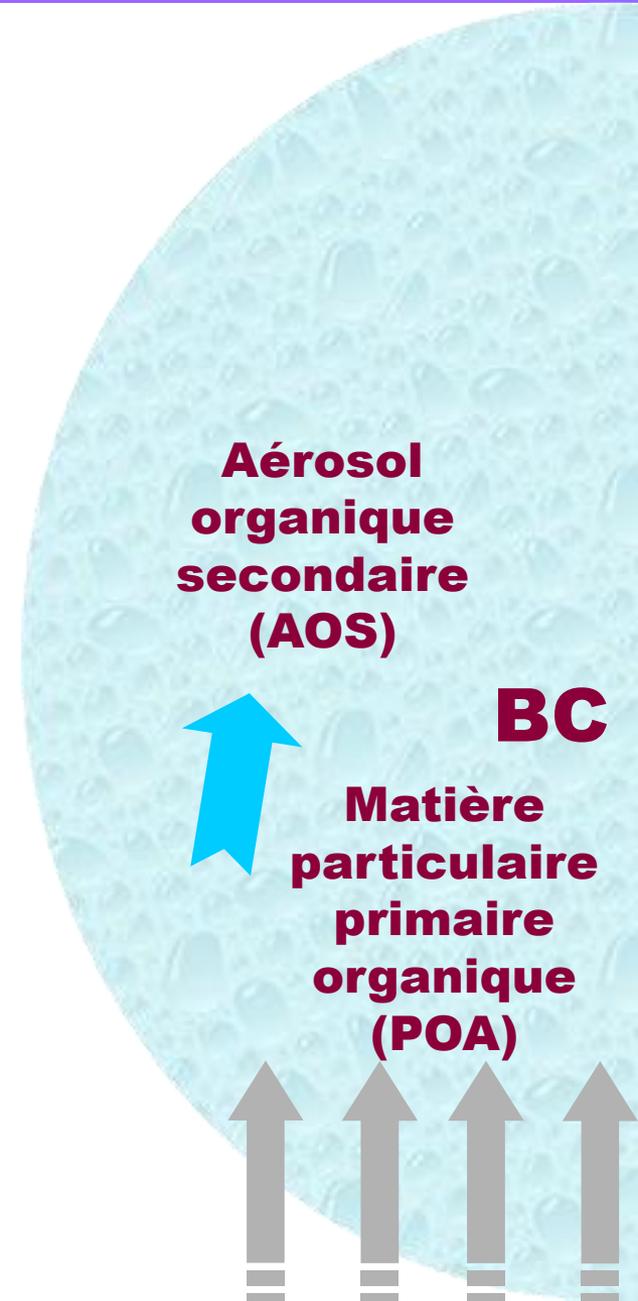
Conversion de matériau hydrophobe à
matériau hydrophile

Lessivage

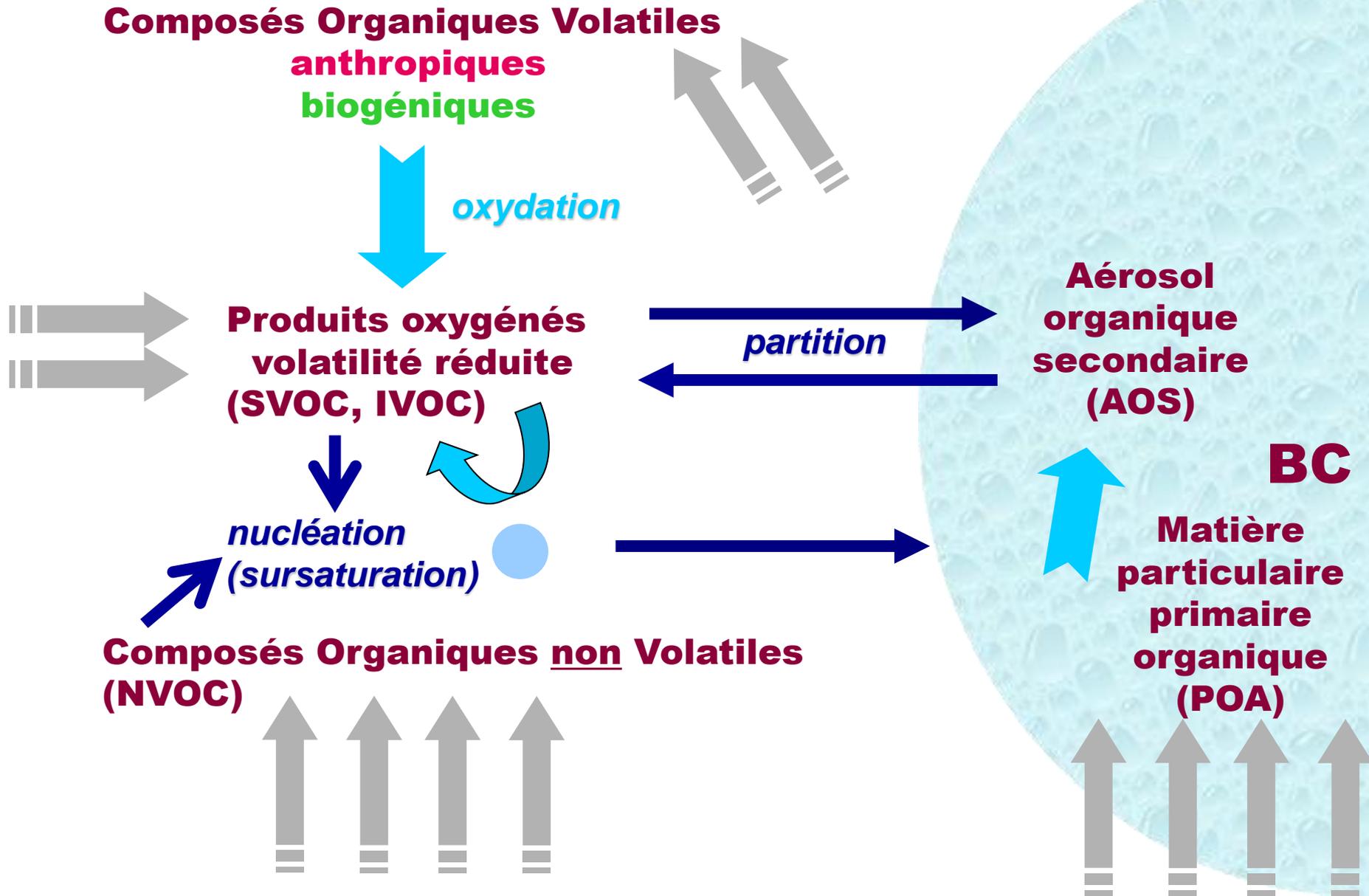
Temps caractéristique

Difficultés

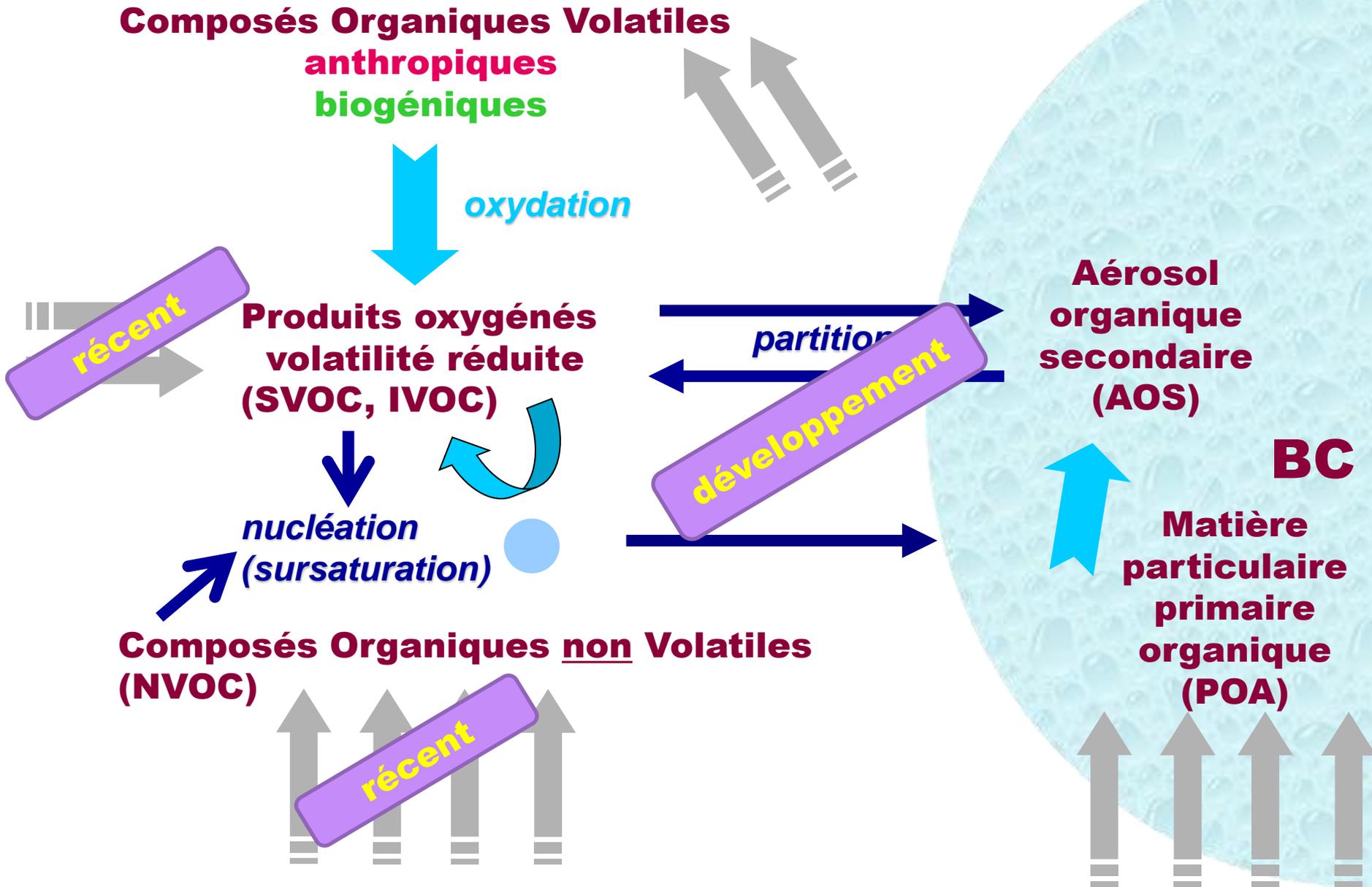
Représenter les propriétés de la POA



Quels processus?



Quels processus?



Quels processus?

Composés Organiques Volatiles Vieillessement chimique

Multitude de transformations : Oxydation /
Nitration / Hydrolyse / Photolyse /
Polymérisation / ...

Evolution : + oxydé / + soluble

Fractionnement → re-volatilisation

Difficultés

Multiplicité et complexité des composés

Interaction avec de nombreux paramètres

Manque de données expérimentales

(mécanismes, cinétiques)

**Dérivés
multifonctionnels**

**Aérosol
organique
secondaire
(AOS)**

BC

**Matière
particulaire
primaire
organique
(POA)**



Rôle central

- de la **volatilité** des composés et de son évolution lors des transformations chimiques en phases gaz/condensée
- de **l'état d'oxydation** de la matière particulaire (caractère hydrophile)

Affecte les aspects qualitatifs et quantitatifs de production et d'évolution de l'AOS

- renseigner la **chimie** gazeuse et condensée / évolution de la fonctionnalisation des composés organiques
- renseigner les **émissions** et leurs spécificités structurelles

Observation d'un aérosol organique non primaire, l'AOS

Questionnement sur la part de l'AOS dans l'AO (1970s-1980s)

- Mesures en faveur d'une forte fraction d'AOS
- Mise en œuvre d'études de laboratoire

Chemical mass balance (1990s)

- Des empreintes chimiques de catégories d'émetteurs spécifiques sont utilisées pour estimer les contributions de chaque source à la quantité de matière particulaire observée sur un site récepteur
 - Composés stables (métaux, puis organiques)
 - Régression linéaire multiple (souvent, sinon autre algorithme)

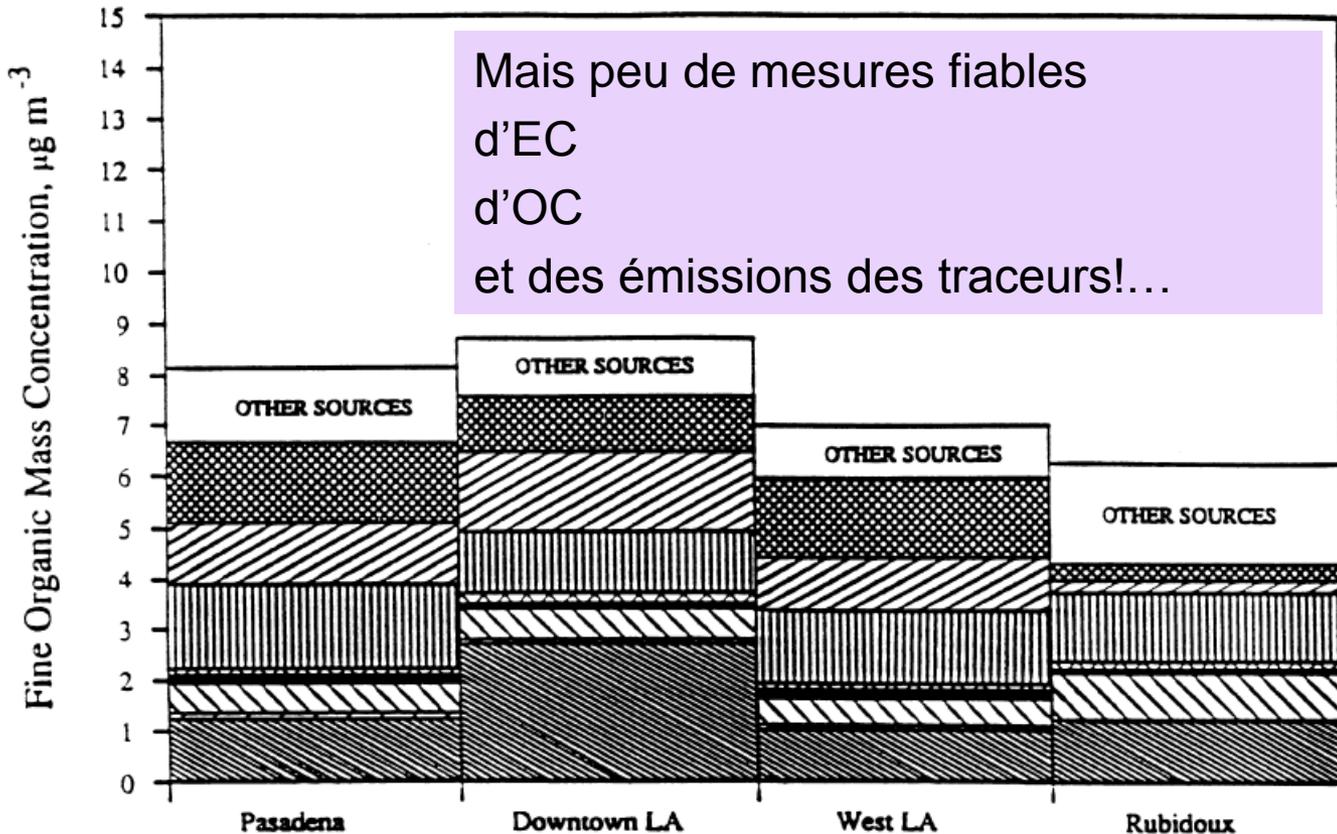
Observation d'un aérosol organique non primaire, l'AOS

Questionnement sur la part de l'AOS dans l'AO (1970s-1980s)

- Mesures en faveur d'une forte fraction d'AOS
- Mise en œuvre d'études de laboratoire

Chemical m

- Des emp
utilisées
de matiè
- Comp
- Régre



* Other Sources include secondary formation

Composés Organiques Volatiles anthropiques biogéniques

(Pandis, 1992)

Principe général :

Condensation à partir de $P_{\text{vapeur saturante}}$

- Données expérimentales
 - *précurseurs majeurs de matière condensable*
 - *Rendement en OC = matière particulaire totale formée à partir d'un précurseur et d'un oxydant (mélange)*
- Dérive de coefficients stœchiométriques empiriques $\text{HC}_1 + \text{OH} \rightarrow \dots + \alpha_1 \text{S}_1$

Beaucoup employé mais

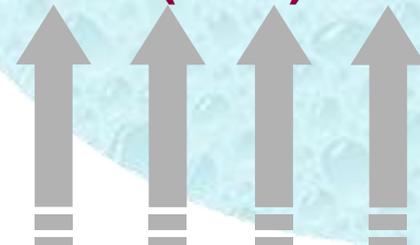
- Peu de données sur la saturation
- On ignore la cinétique de formation
- On moyenne les rendements → pas de variabilité

k_i

**Aérosol
organique
secondaire
(AOS)**

BC

**Matière
particulaire
primaire
organique
(POA)**



Premiers modèles : Formulation de Pankow (1994)

Composés Organiques Volatiles
anthropiques
biogéniques

oxydation

Pankow (*Atm. Env.*, 1994)

Produits oxygénés
volatilité réduite
(SVOC)

$$K_p = \frac{760RTf_{om}}{10^6 M_{om}\zeta_{om}p_L^o}$$

partition

AOS

BC

Matière
particulaire
primaire
organique
(POA)

Concept clé : l'AOS est composé d'espèces organiques semi-volatiles pouvant se décrire au travers d'une partition gaz-particule

f_{om}

Fraction massique de la matière particulaire qui comprend la phase absorbante (om : matière organique)

M_{om}

Masse moléculaire moyenne de la phase (incluant l'eau)

ζ_{om}

Coefficient d'activité du composé d'intérêt dans la phase absorbante

p_L^o

Pression de vapeur saturante du composé pur

Premiers modèles : Formulation de Pankow (1994)

Composés Organiques Volatiles
anthropiques
biogéniques

oxydation

Pankow (*Atm. Env.*, 1994)

Produits oxygénés
volatilité réduite
(SVOC)

$$K_p = \frac{760RTf_{om}}{10^6 M_{om} \zeta_{om} p_L^0}$$

partition

AOS

BC

Matière
particulaire
primaire
organique
(POA)

Concept clé : l'AOS est composé d'espèces organiques semi-volatiles pouvant se décrire au travers d'une partition gaz-particule

- dominée par l'absorption
- phase absorbante organique liquide mélangée (amorphe)
- paramètre dirigeant : concentration dans la phase organique particulaire

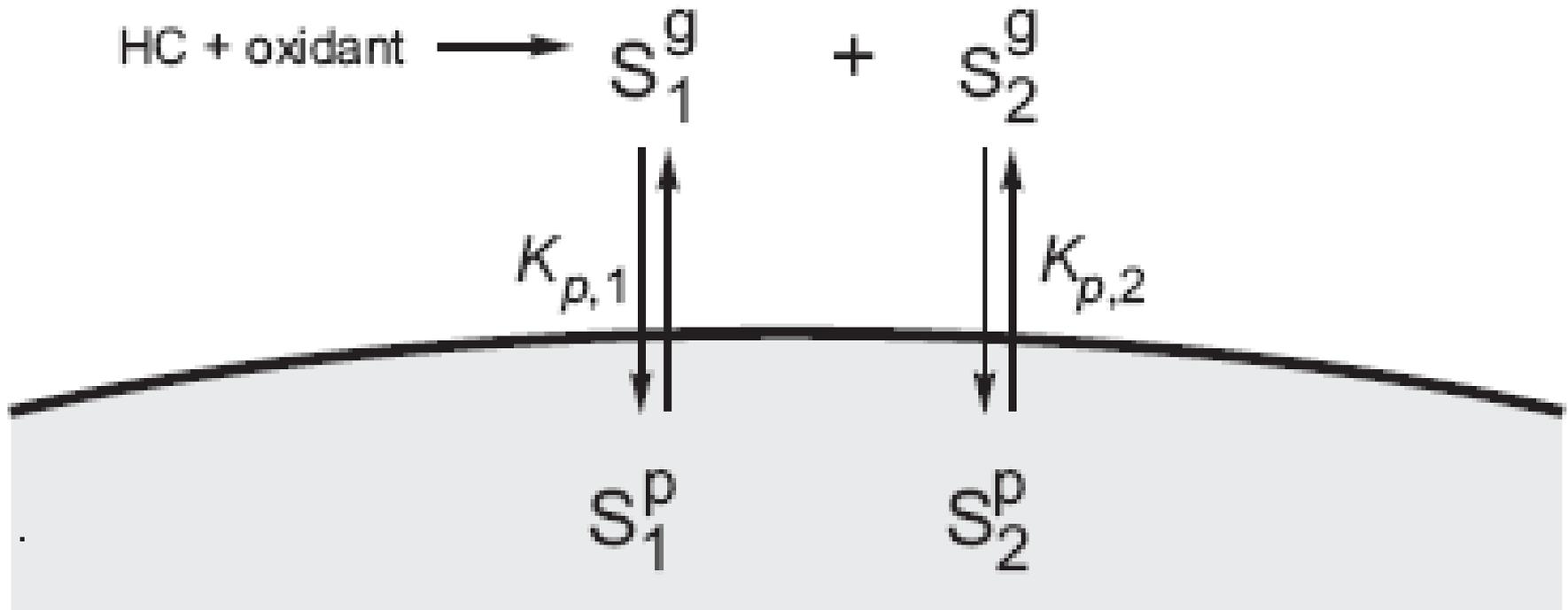
Premiers modèles : Odum 2-product (1996)

$$Y = \frac{\Delta M}{\Delta HC} = M \sum_i \frac{\alpha_i K_{p,i}}{1 + MK_{p,i}}$$

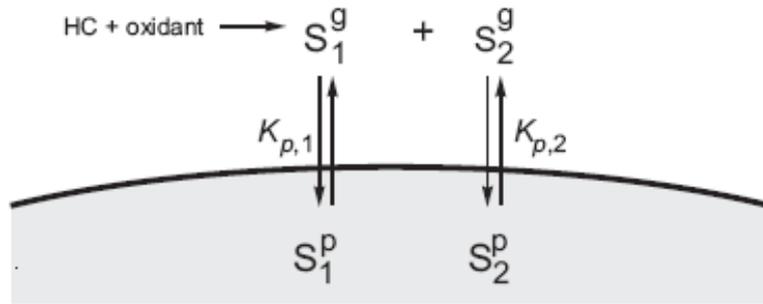
$i=2$

α_i rendement massique

M masse absorbante



Premiers modèles : Odum 2-product (1996)



$$i = 2$$

α_i rendement massique

M masse absorbante

Formation de plusieurs substituts par précurseur

- l'AOS formé dans les chambres de simulation peut être décrit par l'absorption
- même au-dessous de la pression de vapeur saturante

Basé sur 4 paramètres issus de l'ajustement de données expérimentales

- 2 rendements non plus stœchiométriques mais dépendants de la quantité totale d'aérosol
- 2 concentrations de saturation (élevées)

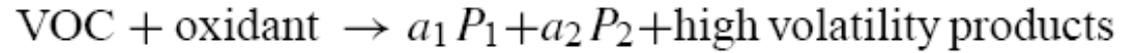
Avantages

- expliquer les observations des chambres (augmentation du rendement avec la concentration)
- encore largement utilisé dans les CTMs

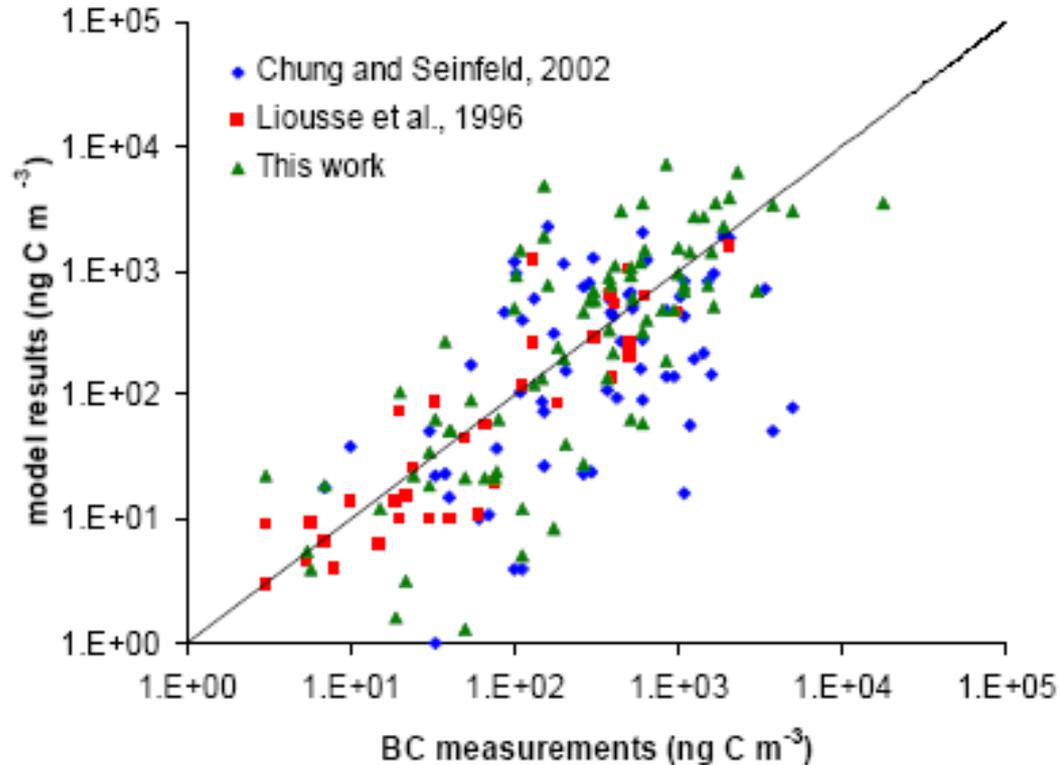
Limitations

- incohérence avec la difficulté de vaporiser les particules au laboratoire
- grande part d'empirisme dans les calculs

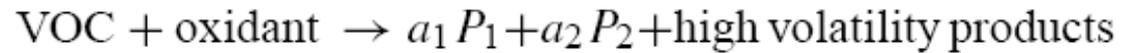
Premiers modèles : Odum 2-product (1996)



Comparaison à la mesure :
pas de tendance spécifique
des modèles, ordre de
grandeur respecté.



Premiers modèles : Odum 2-product (1996)



Comparaison à la mesure :

pas de tendance spécifique des modèles, ordre de grandeur respecté.

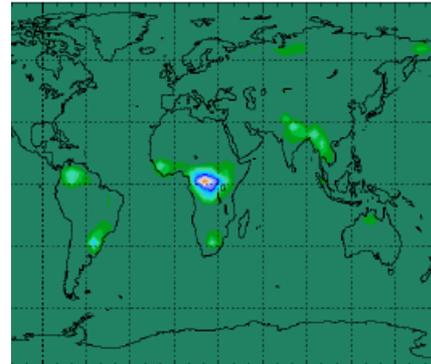
Production annuelle globale d'AOS = limite inférieure

- 2.5 à 44.0 Tg/an (B)
- 0.05 à 2.62 Tg/an (A)

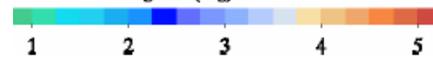
Facteur critique d'incertitude

- irréversibilité potentielle de l'adsorption des SVOC
- dépendance en T du coefficient de partition
- dépôt

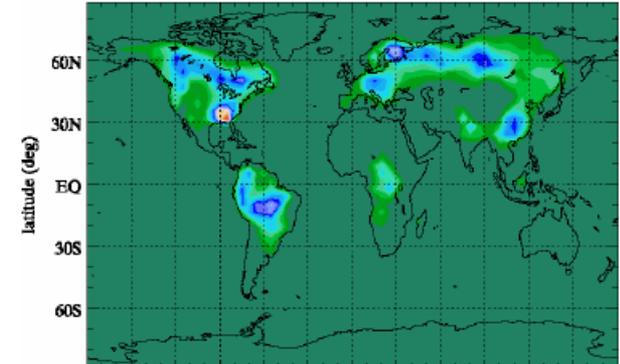
Biogenic SOA, February, surface (ug/m3)



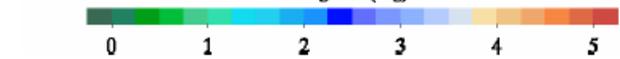
longitude (deg)



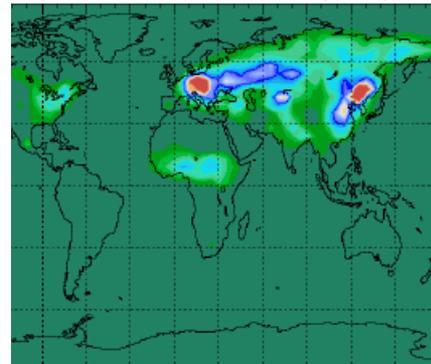
Biogenic SOA, August, surface (ug/m3)



longitude (deg)



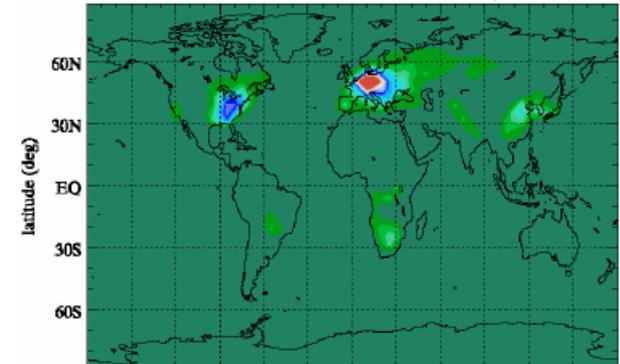
Anthropogenic SOA, February, surface (ug/m3)



longitude (deg)



Anthropogenic SOA, August, surface (ug/m3)

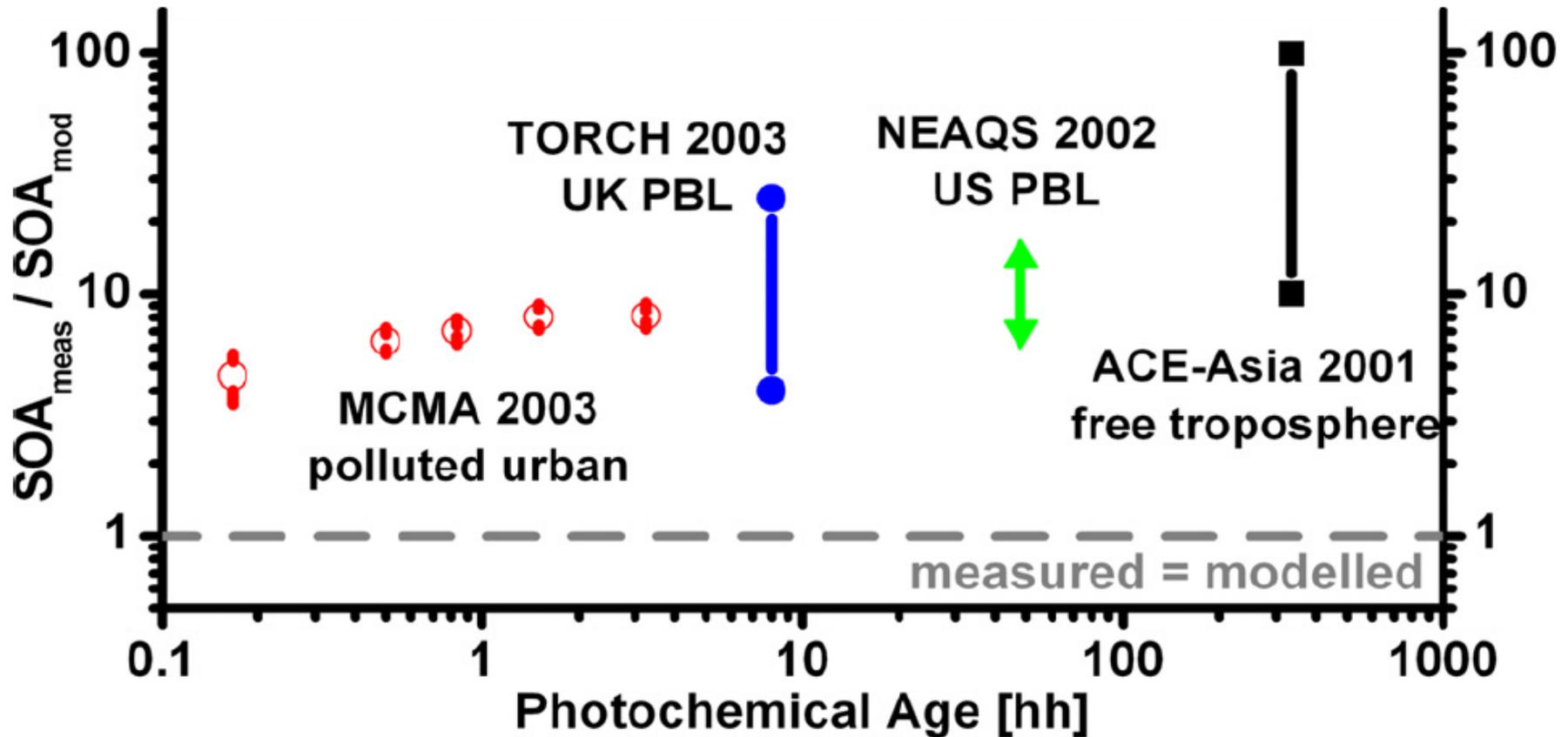


longitude (deg)



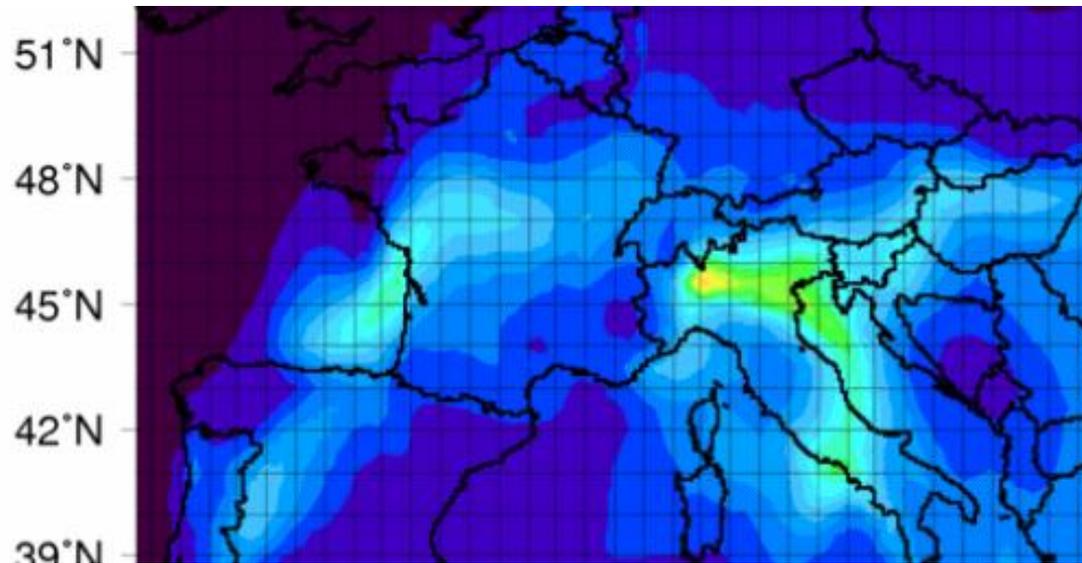
Un constat d'insuffisance

Source d'AOS manquante
Pas seulement dû aux biogéniques
Pas lié aux NOx
Lié à la représentation du mélange initial



Volkamer et al. (ACP., 2006)

Manques dans notre compréhension
Des précurseurs
Des voies d'évolution



(Zhang et al., 2013)

Traiter l'oxydation en phase gazeuse des organiques

Etudiée dans les chambres sur des espèces majoritaires

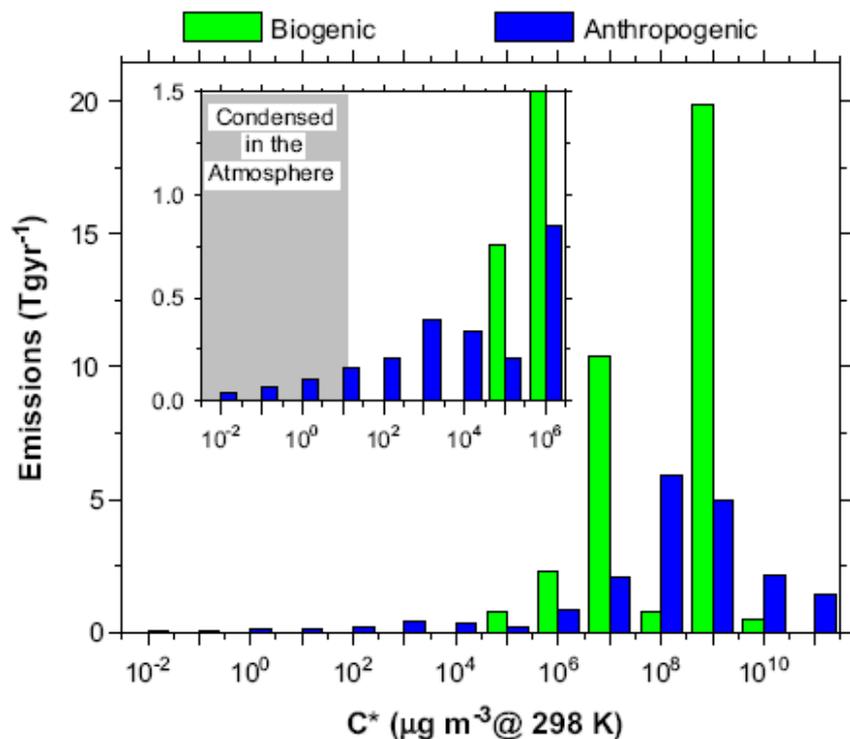
N'expliquent qu'une partie de l'AOS formé

Besoin de recréer la dépendance en structure observée

Incorporer les composés non spéciés dans les émissions

Utilise les études de Robinson sur les IVOCs / SVOCs
Bénéficie de données de volatilité
Développe une approche basée

- *sur la distribution en volatilité des produits*
- *sur la redistribution de la volatilité lors de l'oxydation*

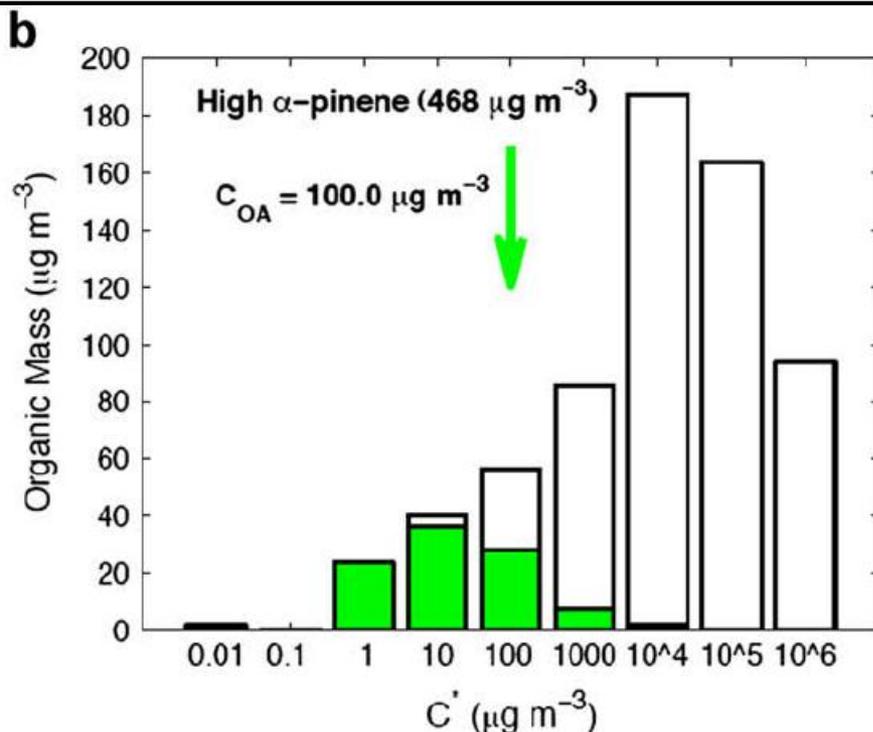
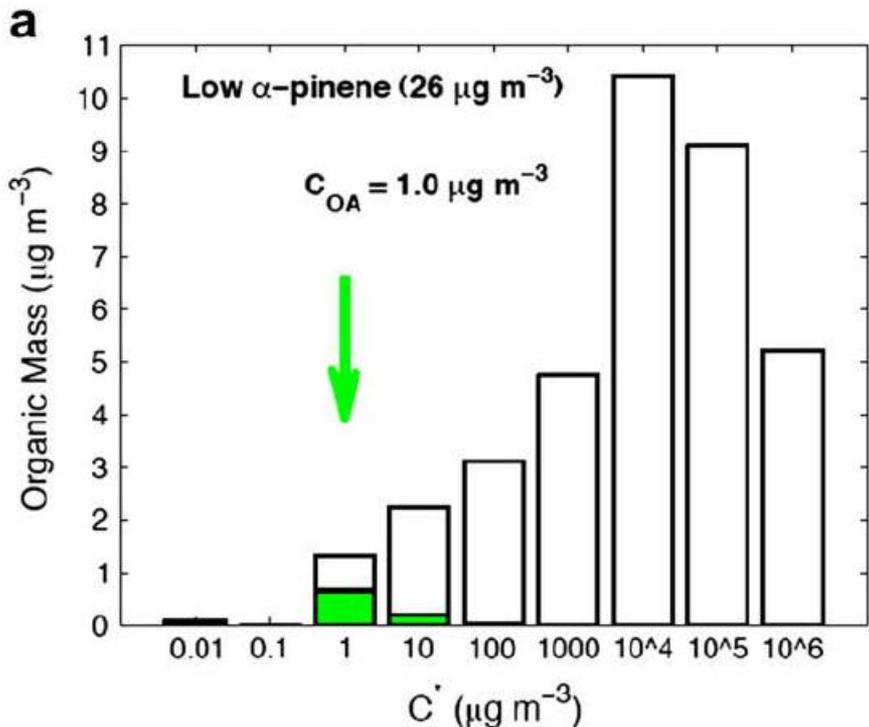


Robinson et al. (Science, 2007)

Donahue et al. (Atm.Env., 2009)

Utilise les études de Robinson sur les IVOCs / SVOCs
Bénéficie de données de volatilité
Développe une approche basée

- sur la distribution en volatilité des produits
- sur la redistribution de la volatilité lors de l'oxydation



Robinson et al. (Science, 2007)

Donahue et al. (Atm.Env., 2009)

Utilise les études de Robinson sur les IVOCs / SVOCs

Bénéficie de données de volatilité

Développe une approche basée

- *sur la distribution en volatilité des produits*
- *sur la redistribution de la volatilité lors de l'oxydation*

Ensemble de 10 bins de volatilité logarithmique

($0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Description de la réactivité avec OH par perte d'un bin de volatilité par étape d'oxydation

Zones définies

NVOC (hors VBS)

LVOC (phase condensée) $10^{-2} \rightarrow 10^{-1}$

SVOC (partition) $1 \rightarrow 100$

IVOC (principalement gazeux mais peu décrits) $10^3 \rightarrow 10^6$

VOC (hors VBS)

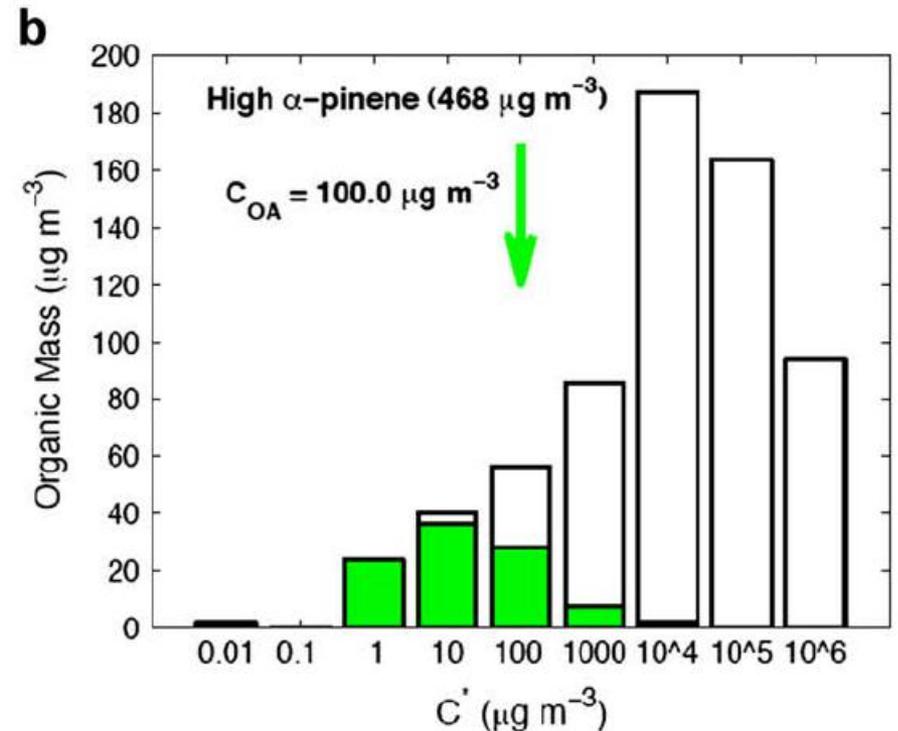
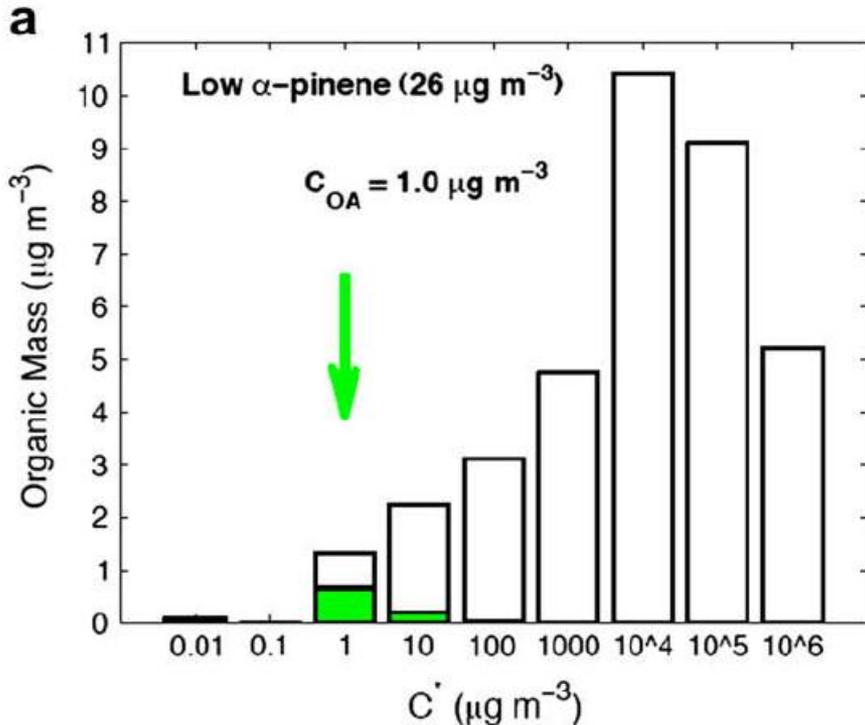
Robinson et al. (Science, 2007)

Donahue et al. (Atm.Env., 2009)

La partition (Pankow, 1994)

- C^* semi-empirique
- C_{OA} concentration de l'AO

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



La partition (Pankow, 1994)

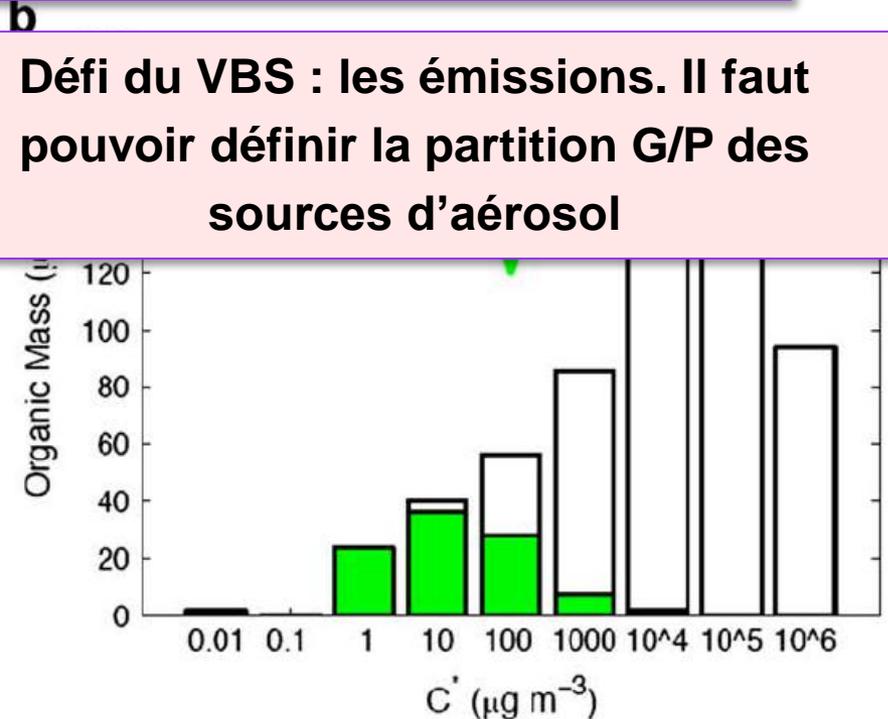
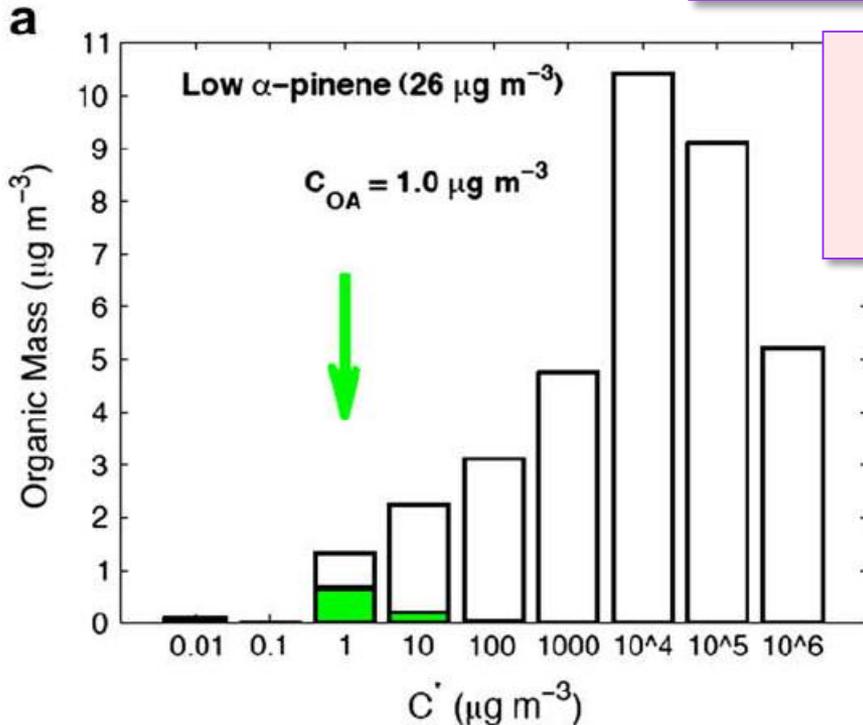
- C* semi-empirique
- C_{OA} concentration de l'oxygène

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

Le Volatility-Basis Set (VBS)

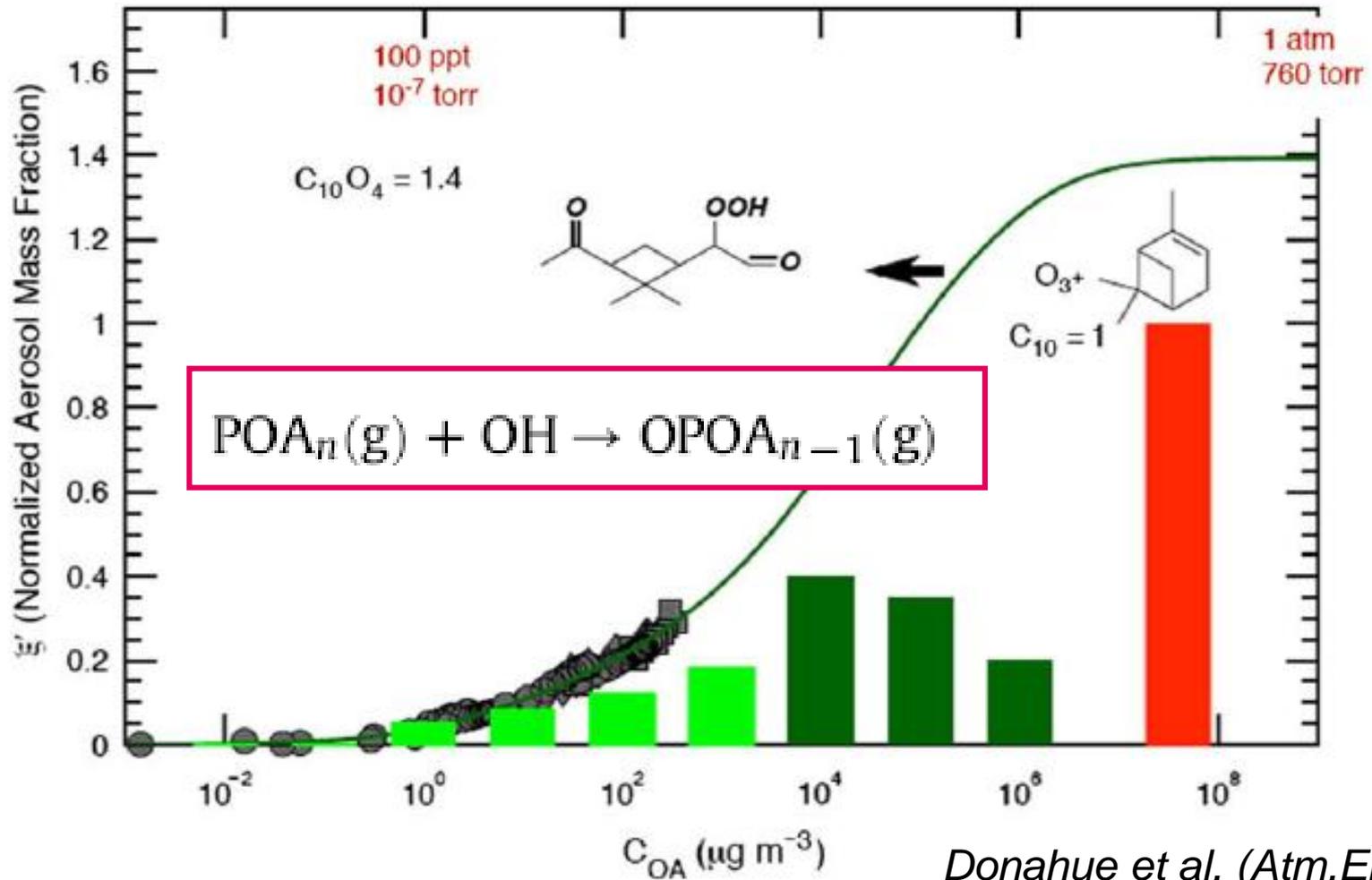
Possibilité de contraindre la dépendance en NO_x, T, UV : autre redistribution des produits formés dans les bins

Les expériences en chambre à forte charge en précurseur ne sont pas adaptées



Défi du VBS : les émissions. Il faut pouvoir définir la partition G/P des sources d'aérosol

Le Volatility-Basis Set (VBS)



Le Volatility-Basis Set (VBS)

Atouts du VBS

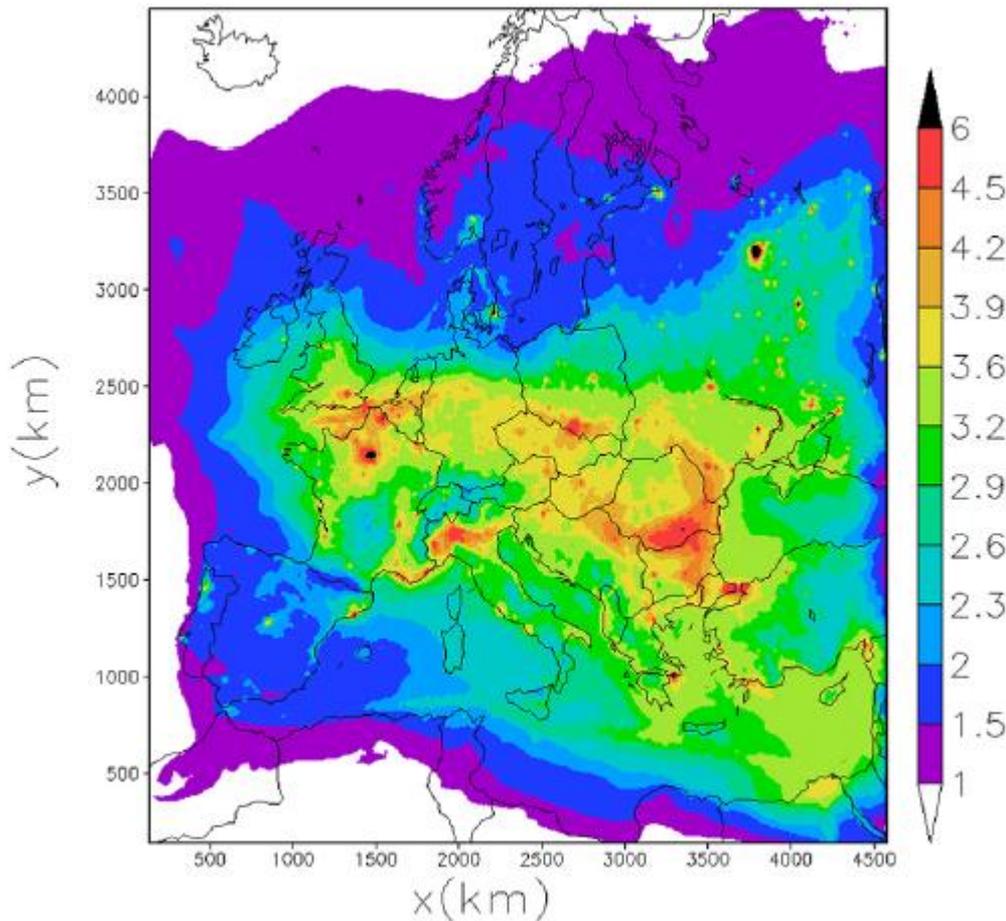
voie nouvelle de formation d'AOS en plusieurs étapes : meilleure cinétique

on résoud le problème d'Odum sur la non-conservation de l'équilibre de la masse

Contrainte Connaître la façon dont la volatilité évolue avec le vieillissement



Le Volatility-Basis Set (VBS)



*AO simulé avec le modèle
COSMO-ART + VBS
Appliqué à l'Europe pour la
campagne EUCAARI (Mai 2008)*

Athanasopoulou et al. (ACP, 2013)

Comparable aux données AMS

HOA / OOA

Le Volatility-Basis Set (VBS)

Composés Organiques Volatiles
anthropiques
biogéniques

oxydation

Produits oxygénés
volatilité réduite
ou intermédiaire
(SVOC) (IVOC)

partition

Aérosol
organique
secondaire
(AOS)

BC

POA

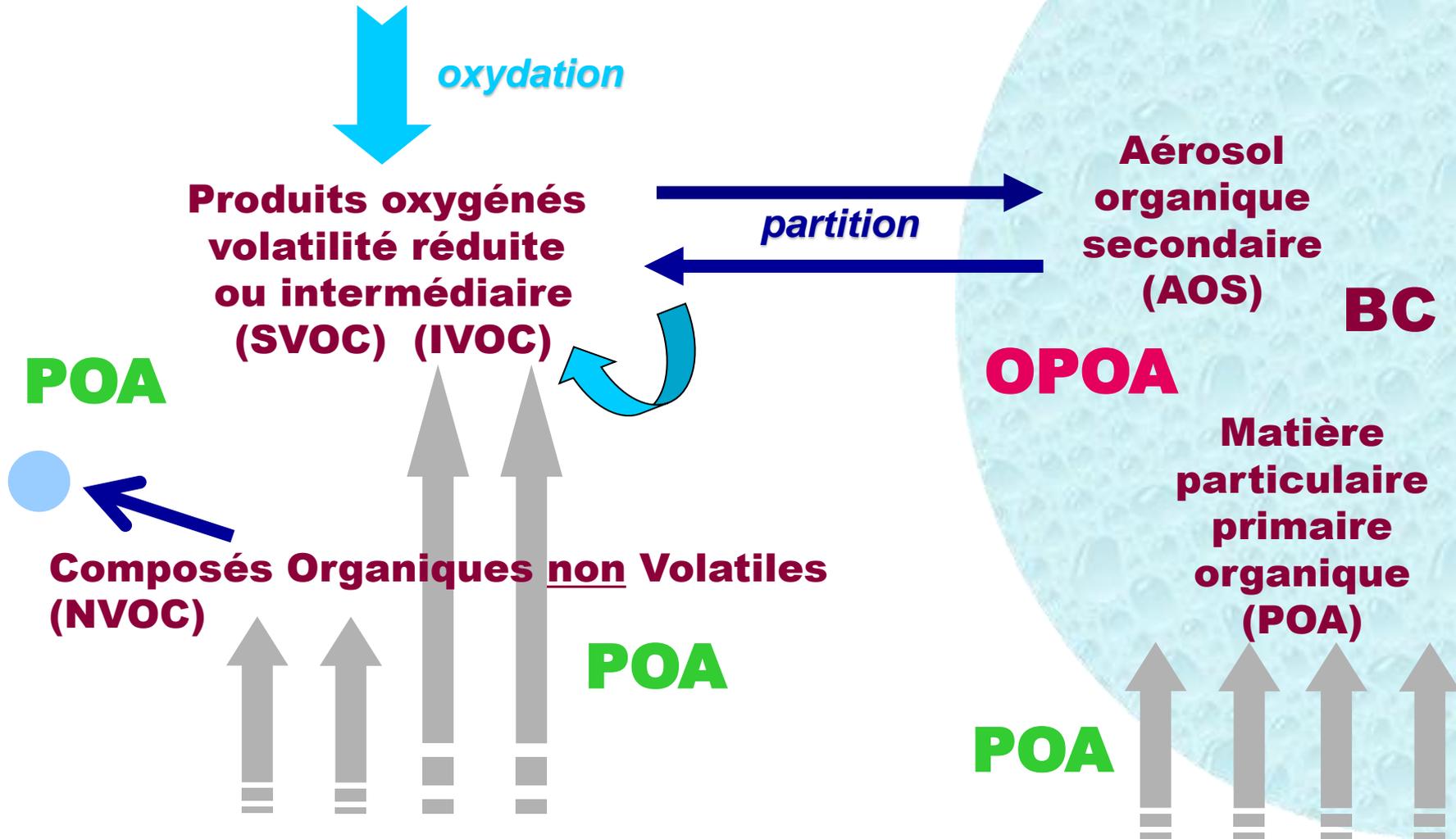
OPOA

Matière
particulaire
primaire
organique
(POA)

Composés Organiques non Volatiles
(NVOC)

POA

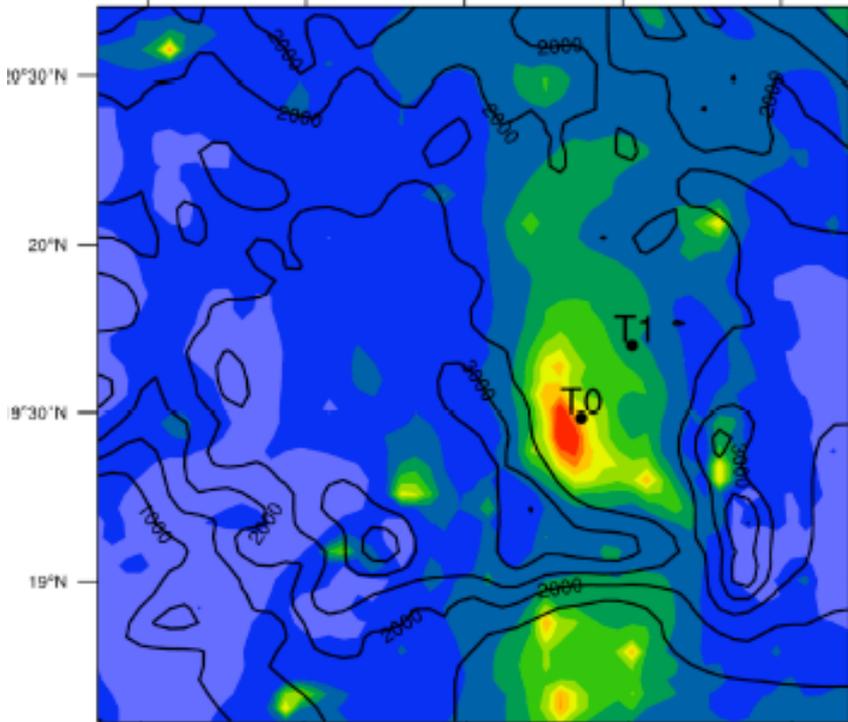
POA



Le manque d'IVOCs/SVOCs dans les modèles

POA (I/SVOC)

2006-03-15_00:00:00 to 2006-03-30_23:00:00

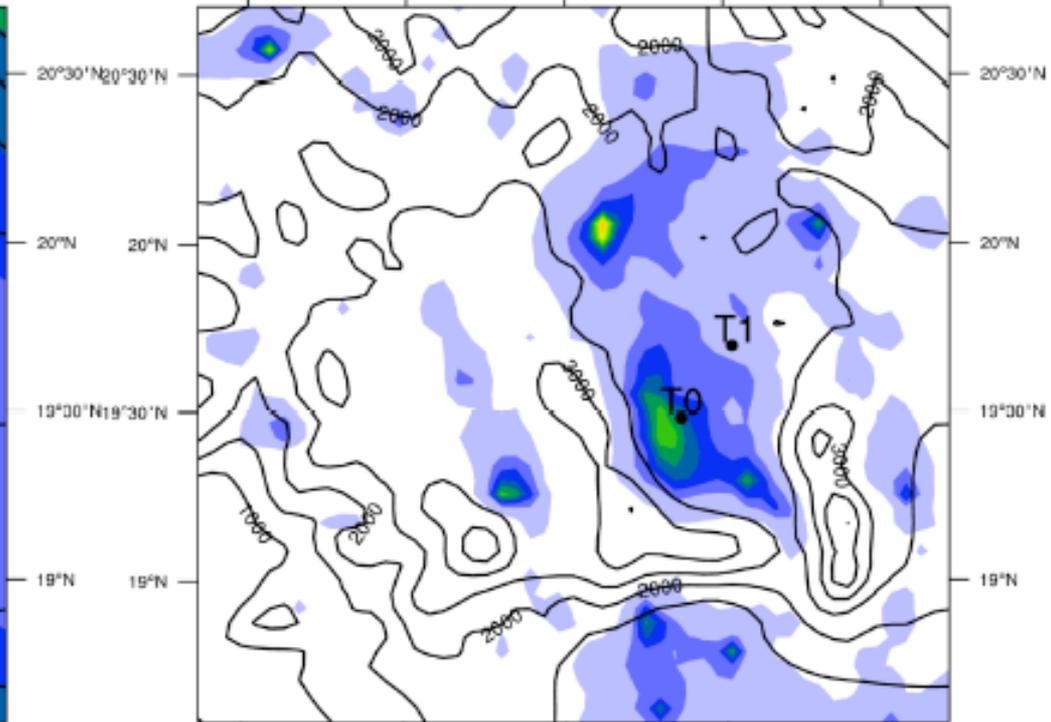


CONTOURS: Terrain (m) from 0 to 4000 by 500

2 6 10 14 18 22

POA (non volatile)

2006-03-15_00:00:00 to 2006-03-30_23:00:00



CONTOURS: Terrain (m) from 0 to 4000 by 500

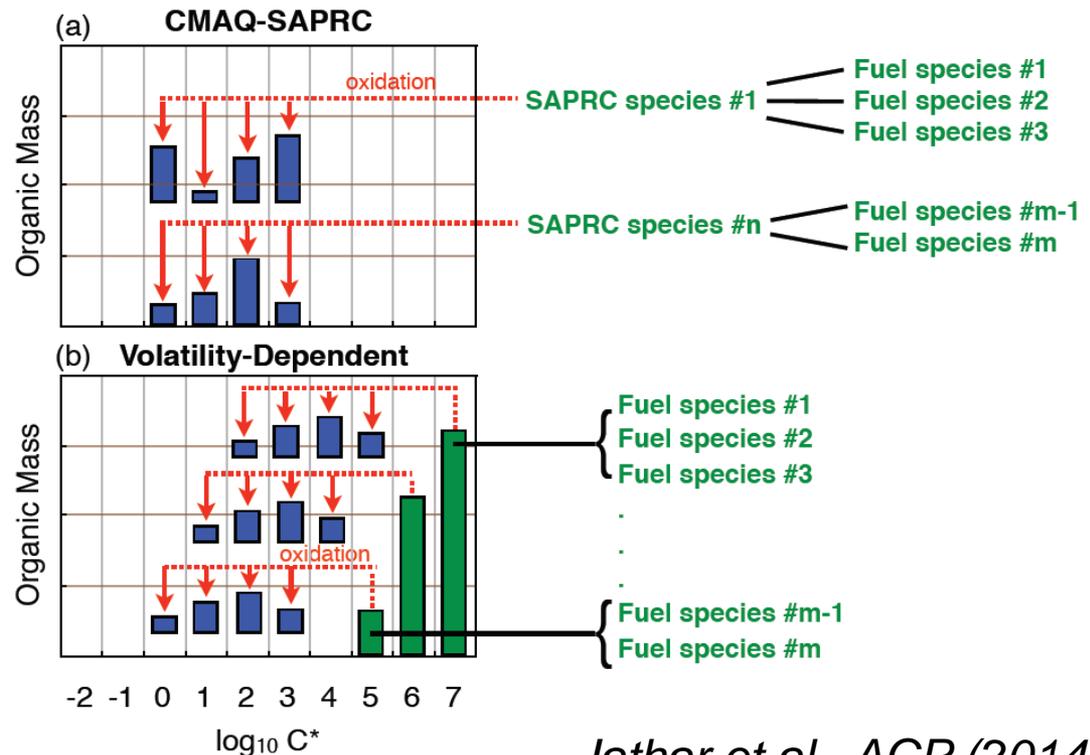
2 6 10 14 18 22

Concentrations moyennes simulées de l'aérosol organique total durant la campagne Milagro

Evolution de l'approche VBS

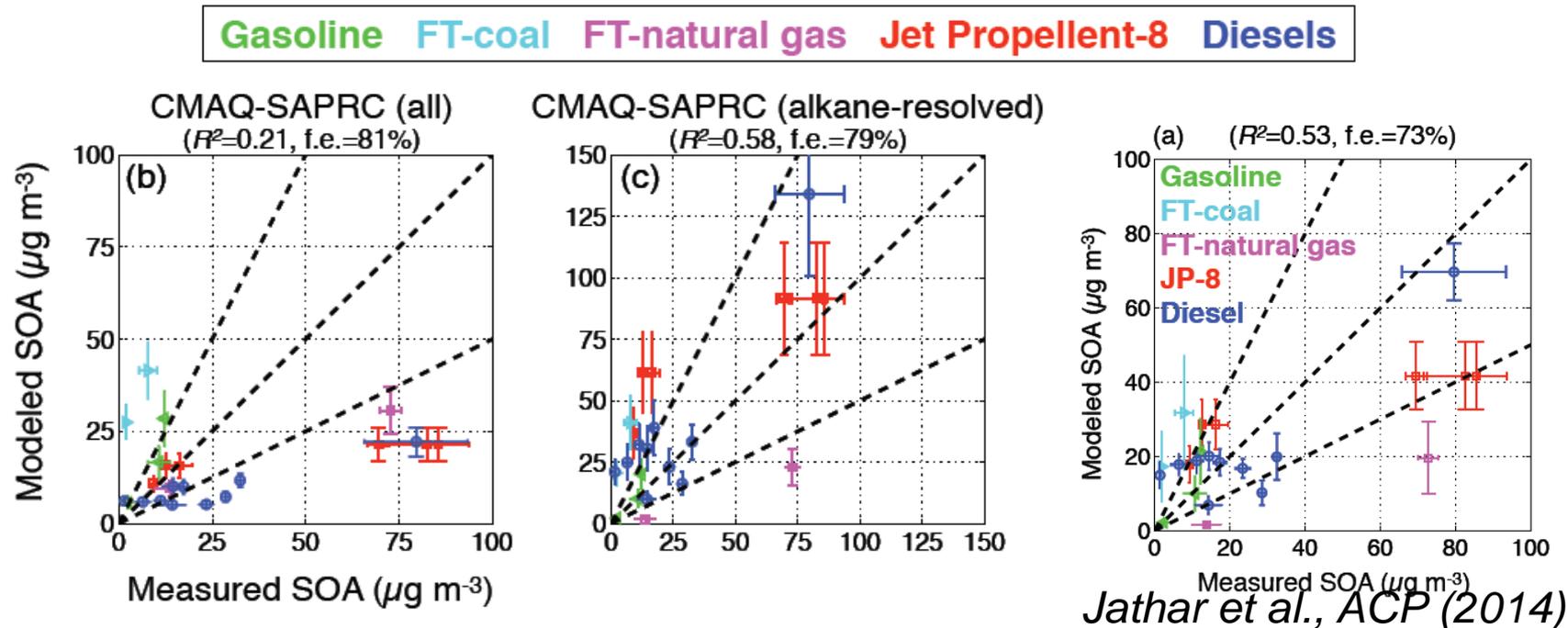
Sensibilité en CTM : étude avec 4 versions de CMAQ

- V1 pas d'alcane lourds. Mauvais scores. Non présenté.
- V2 représentation simplifiée moyenne des C > 12. Peu d'amélioration.
- V3 avec alcanes lourds (schéma de pondération des émissions). Bons scores.
- V4 avec VBS. Bons scores sauf combustibles exotiques



Sensibilité en CTM : étude avec 4 versions de CMAQ

- V1 pas d'alcane lourds. Mauvais scores. Non présenté.
- V2 représentation simplifiée moyenne des C > 12. Peu d'amélioration.
- V3 avec alcanes lourds (schéma de pondération des émissions). Bons scores.
- V4 avec VBS. Bons scores sauf combustibles exotiques
 - importance de la paramétrisation initiale
 - Suffisante en CTM sauf pour les biogéniques hors brûlage de biomasse ou pour les scénarios de reformulation de combustibles



Sensibilité en CTM : étude avec 4 versions de CMAQ

- V1 pas d'alcane lourds. Mauvais scores. Non présenté.
- V2 représentation simplifiée moyenne des C > 12. Peu d'amélioration.
- V3 avec alcane lourds (schéma de pondération des émissions). Bons scores.
- V4 avec VBS. Bons scores sauf combustibles exotiques
 - importance de la paramétrisation initiale
 - Suffisante en CTM sauf pour les biogéniques hors brûlage de biomasse ou pour les scénarios de reformulation de combustibles

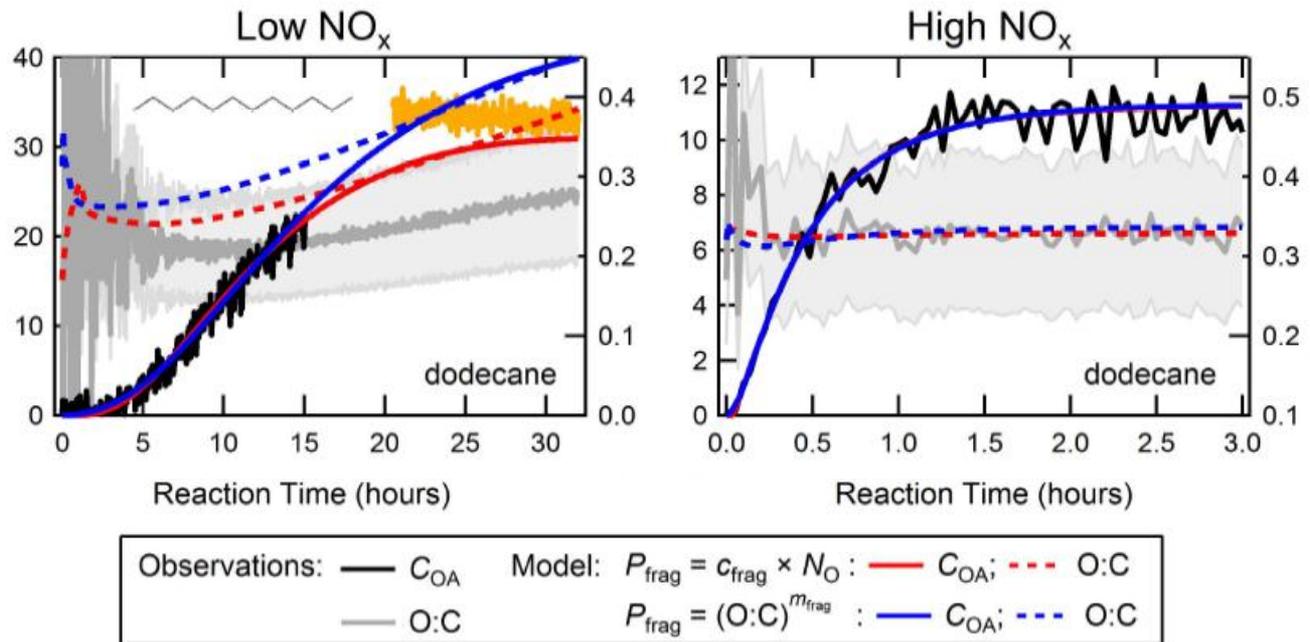
Besoin de données mesurant le rendement en AOS des composants des combustibles

Ajustement du ratio O/C des IVOCs

Modélisation d'études de chambre – Alcanes lourds

- 4 C12 : cyclododecane, hexylcyclohexane, n-dodecane, 2-méthylundecane
- 2 régimes: faible et fort NO_x
- Modèle restituant l'oxydation des espèces, la diminution de volatilité associée, la probabilité de fragmentation
- Ajustement des données de chambre via la concentration d'AOS et C/O

Evolution de la masse d'AOS pour 2 régimes chimiques différents



Objectifs : Développer une nouvelle paramétrisation pour la réactivité des IVOCs/SVOCs pour améliorer la représentation des POA dans CHIMERE.



A partir « d'expériences » dont les concentrations sont représentatives des conditions atmosphériques.



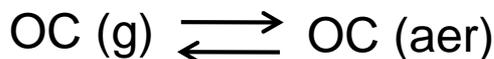
A partir d'un modèle de boîte et d'un schéma chimique explicite (GECKO-A), étudier l'évolution du rendement en aérosol dans un milieu contrôlé.

OXYDATION MULTIGÉNÉRATIONELLE - IVOCS

Précurseur
(Régime Fort NO_x)

Oxydation

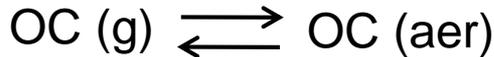
1^{ère} génération



certains d'espèces

Oxydation

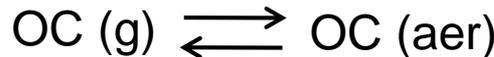
2nd génération



milliers d'espèces

Oxydation

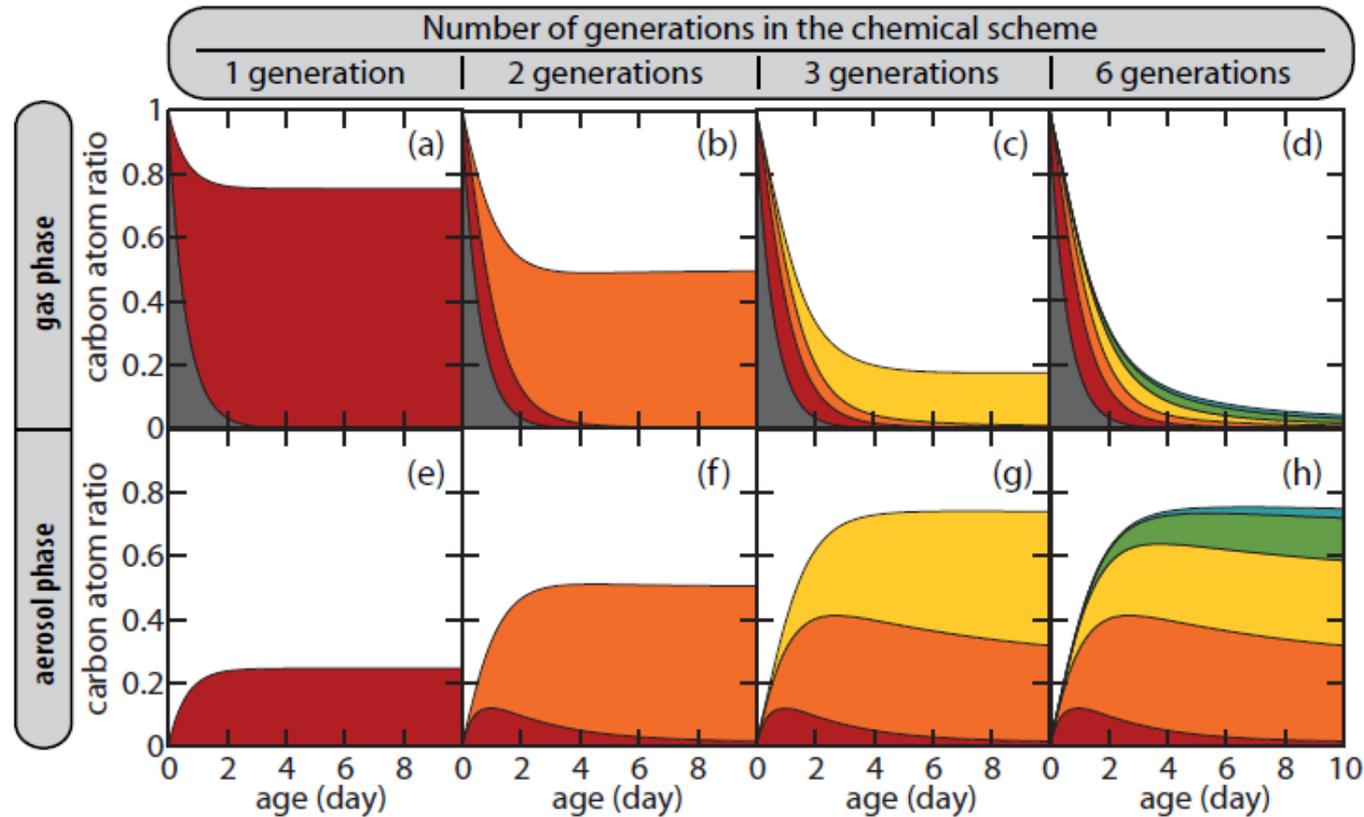
3^{ème} génération



Dizaine de milliers d'espèces

Oxydation

Oxydation



Aumont et al., (2012)

Objectif : Développer une paramétrisation permettant de représenter la formation d'AOS dans le temps et quantitativement à partir de l'oxydation multigénérationelle des SVOC et IVOC

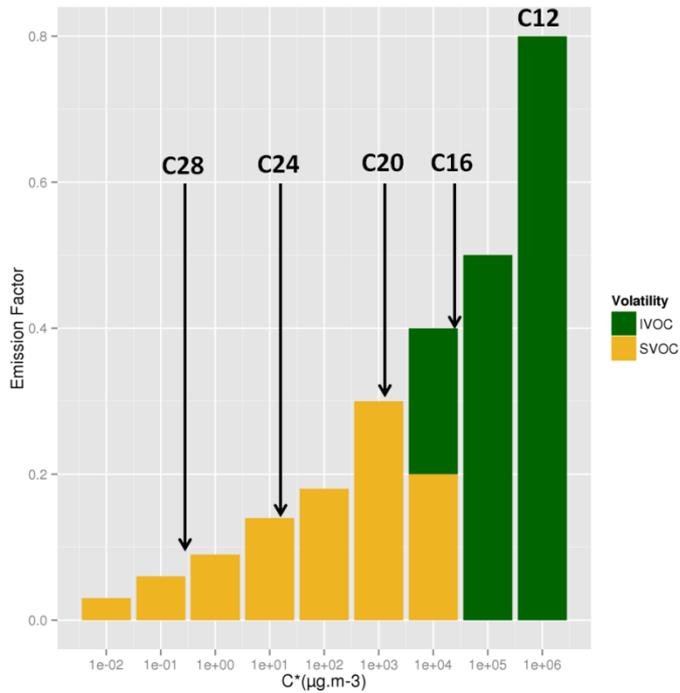
$$C_{OA} = [0.1 ; 1 ; 10]$$

Lemaire et al., EGU (2014)

OXYDATION MULTIGÉNÉRATIONELLE - IVOCs

Lemaire et al., EGU (2014)

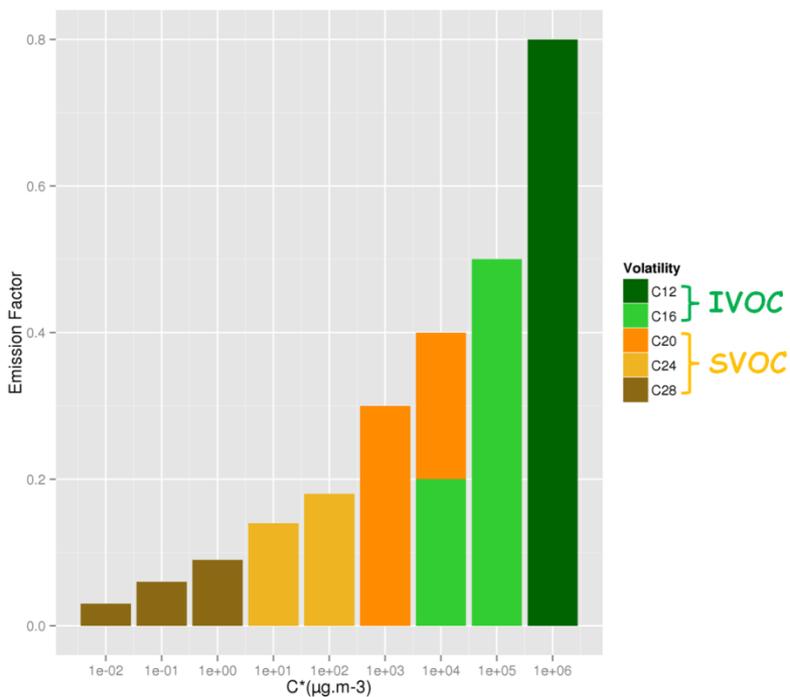
DISTRIBUTION DES N-ALCANES COUVERTURE DES ÉMISSIONS



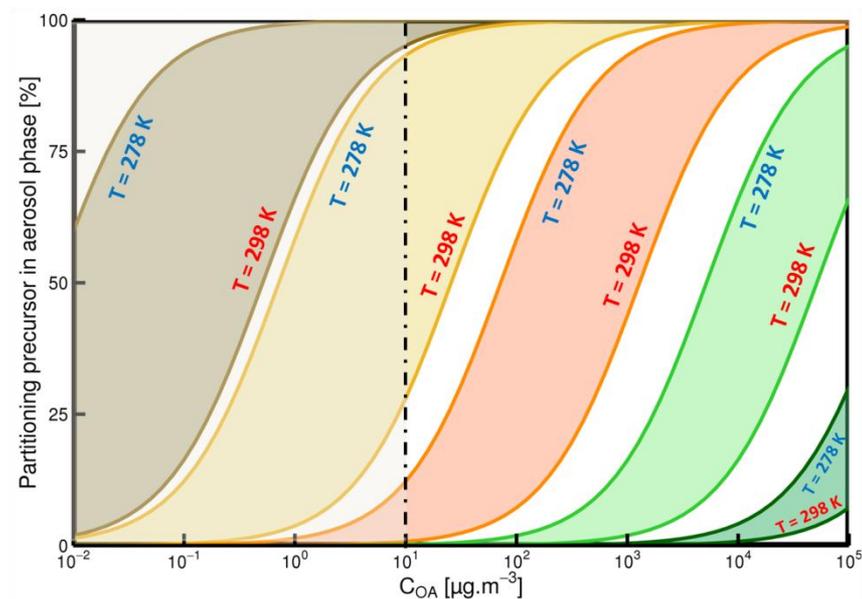
OXYDATION MULTIGÉNÉRATIONNELLE - IVOCs

Lemaire et al., EGU (2014)

DISTRIBUTION DES N-ALCANES COUVERTURE DES ÉMISSIONS



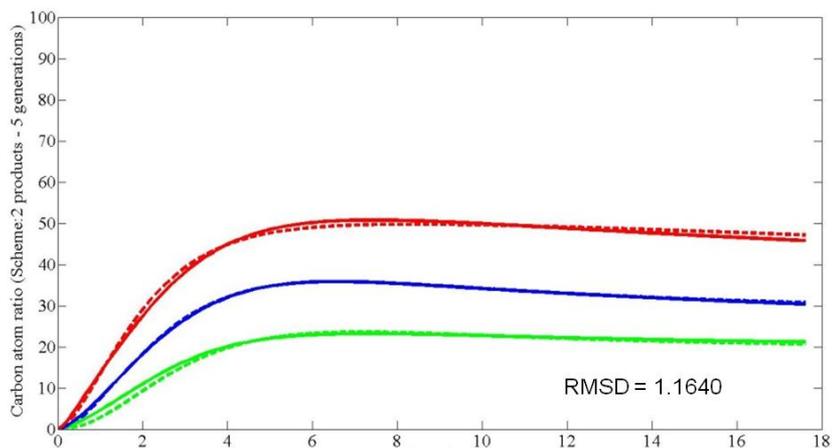
COUVERTURE DE LA GAMME DE VOLATILITÉS



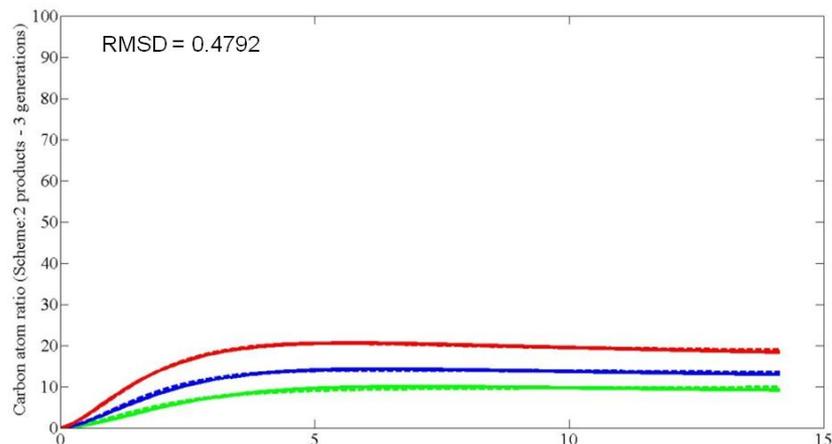
OXYDATION MULTIGÉNÉRATIONELLE - IVOCs

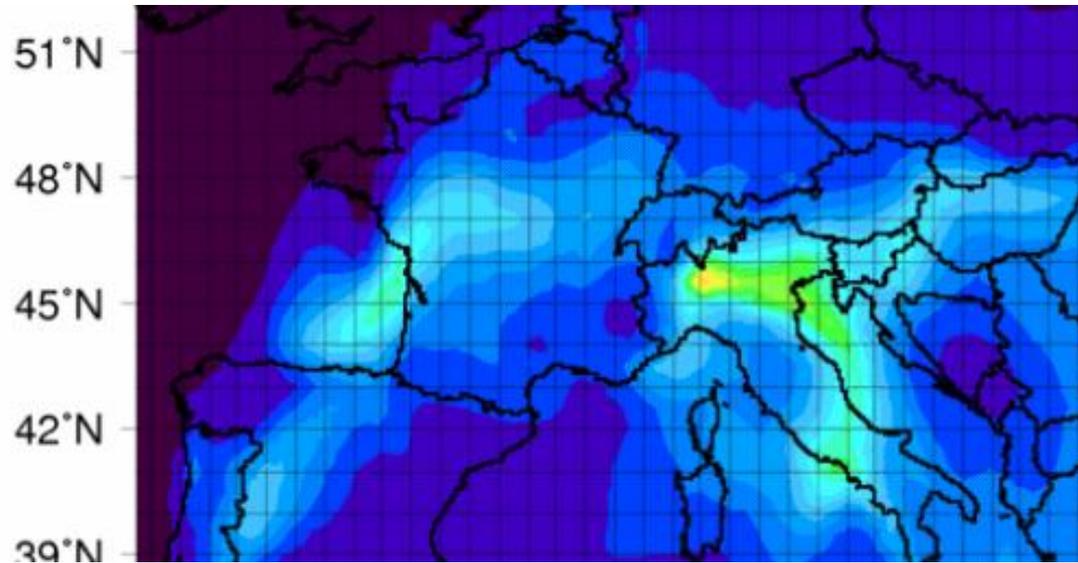
Lemaire et al., EGU (2014)

Low NOx conditions



High NOx conditions





La chimie en phase condensée

Dynamique de formation de l'AOS

Accrétion non oxydante

Le vieillissement de l'aérosol, voies réactionnelles et dépendance envers l'environnement

Dynamique de formation et réactivité : LE PRINCIPE

■ La chimie continue multigénération

- Lorsque plus d'une génération de produits oxydés forme du SOA : courbe en crochet (on ne consomme plus de composé mais on forme quand même de l'AOS)

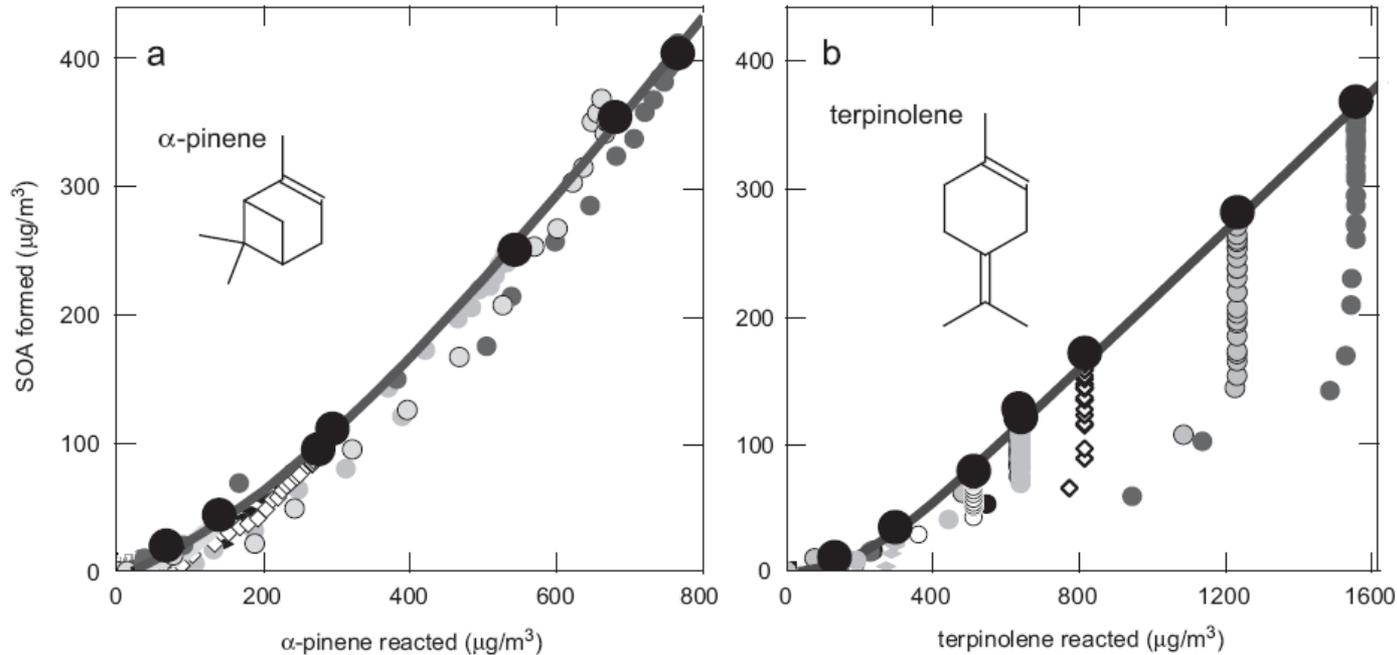
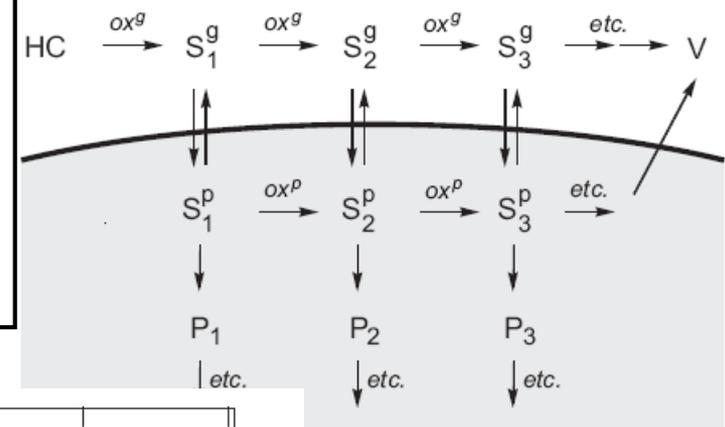
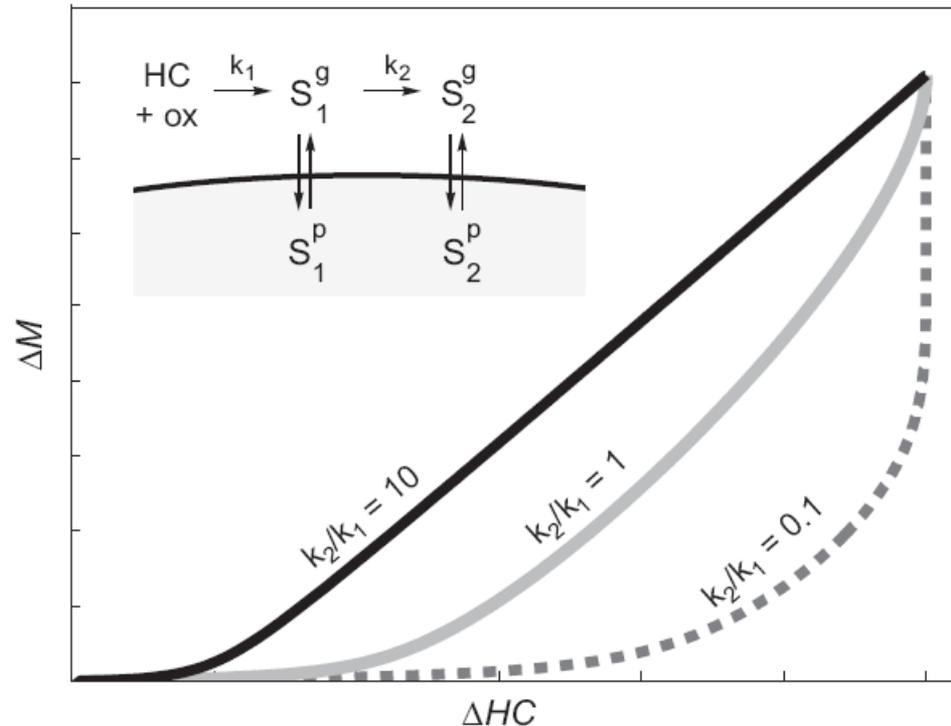
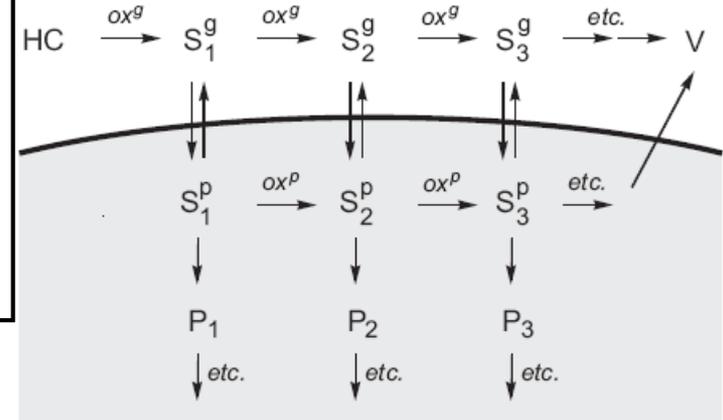


Fig. 9. "Growth curves", plots of SOA growth (ΔM) vs. hydrocarbon reacted (ΔHC) over the course of an experiment, from the ozonolysis of α -pinene (a) and terpinolene (b). Different symbols denote individual experiments with differing initial hydrocarbon concentrations. Large black circles indicate "final" SOA growth, from which SOA yields are typically determined; lines are the two-product fits Eq. (3) to those data. The vertical sections ("hooks") in the terpinolene experiments indicate SOA formation from processes other than the initial O_3 -alkene reaction, likely ozonolysis of the second double bond (multigenerational oxidation). Only one generation of products is possible for α -pinene ozonolysis, and SOA is formed promptly. Adapted from Ng et al. (2006).

Dynamique de formation et réactivité : LE PRINCIPE

■ La chimie continue multigénération

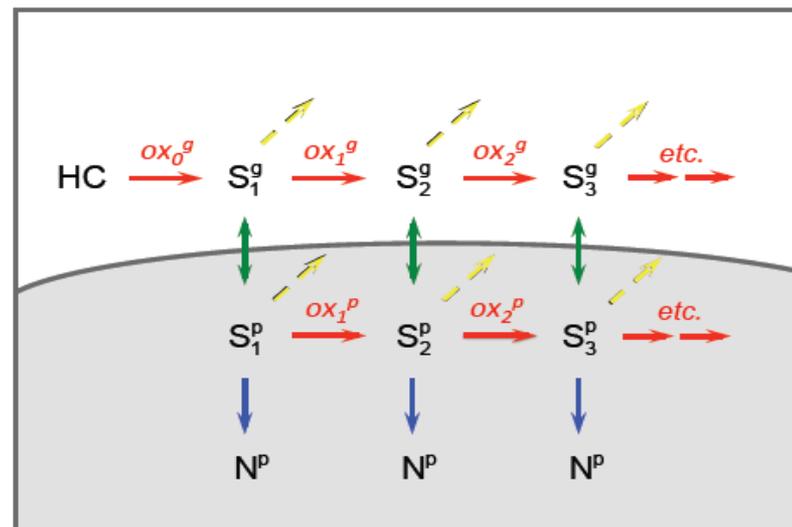
- Lorsque plus d'une génération de produits oxydés forme du SOA : courbe en crochet (on ne consomme plus de composé mais on forme quand même de l'AOS)



Dynamique de formation et réactivité

Modèle FGOM (functional group oxidation model)

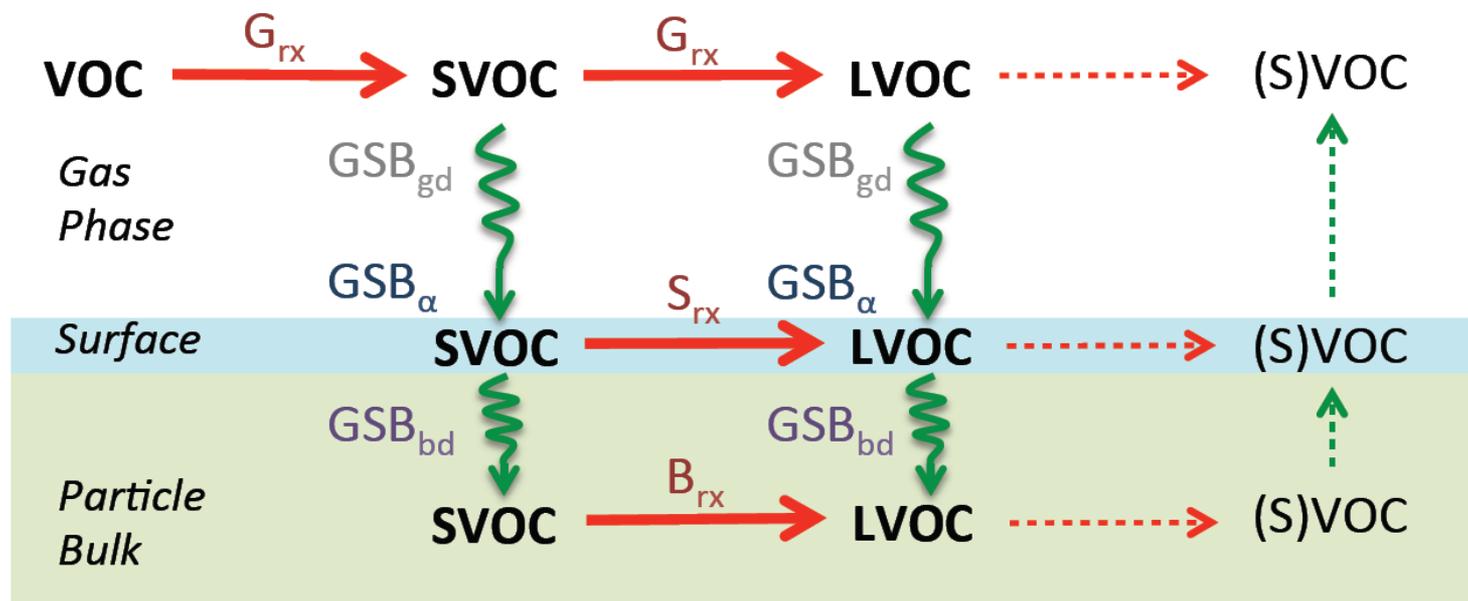
- Oxydation multi-générationnelle couplée à un partitionnement gaz-particule
- Permet de restituer l'évolution et la formation de SOA
 - Estime la volatilité à partir de nC et des groupements fonctionnels
 - Paramètres basés sur l'ajustement de données de chambres (O/C, H/C)
- Identification des voies d'évolution les plus déterminantes pour n-dodecane, 2-méthylundecane, hexylcyclohexane, et cyclododecane en faible et fort NOx.



Dynamique de formation et réactivité

Les couloirs d'évolutions

- Ces couloirs sont des voies d'évolution de l'AOS et dépendent
 - de la masse du précurseur
 - de sa volatilité et de son état d'oxydation
- Ils sont associés à des régimes cinétiques caractéristiques des réactions et de la diffusion à la surface et dans l'aérosol



*Processus moléculaires d'évolution de l'AOS : formation et vieillissement
En rouge réactions / En vert transport de masse*

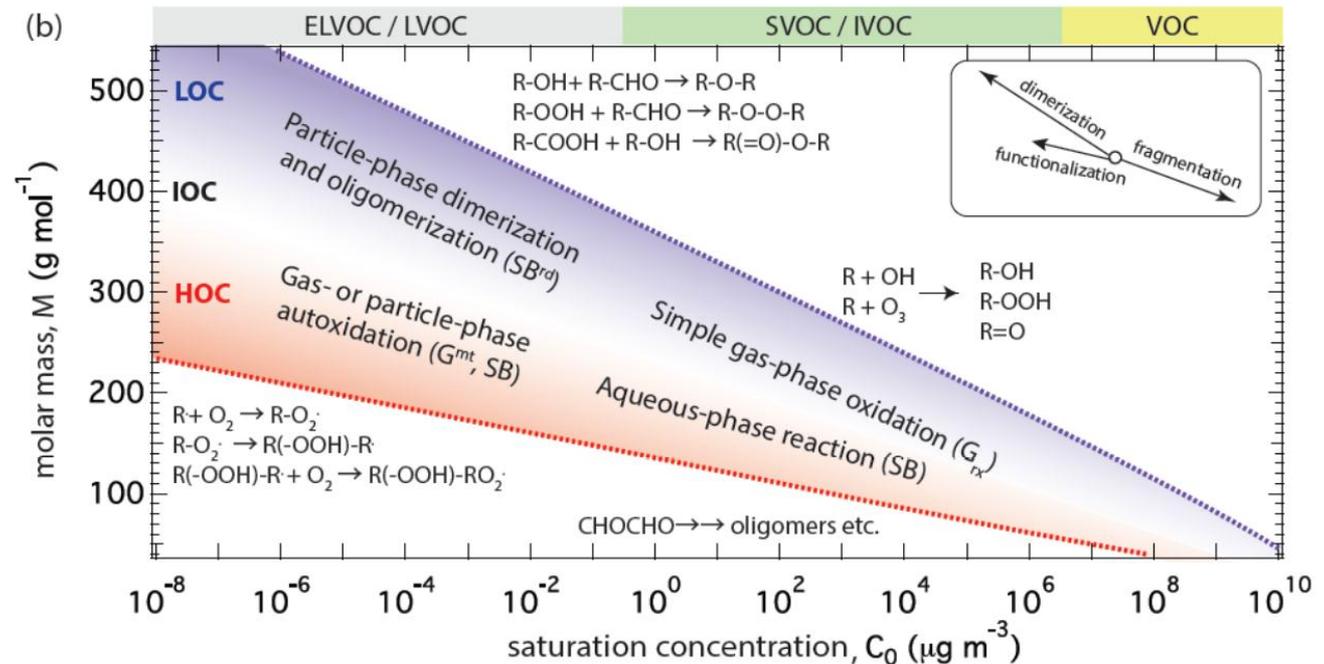
Dynamique de formation et réactivité

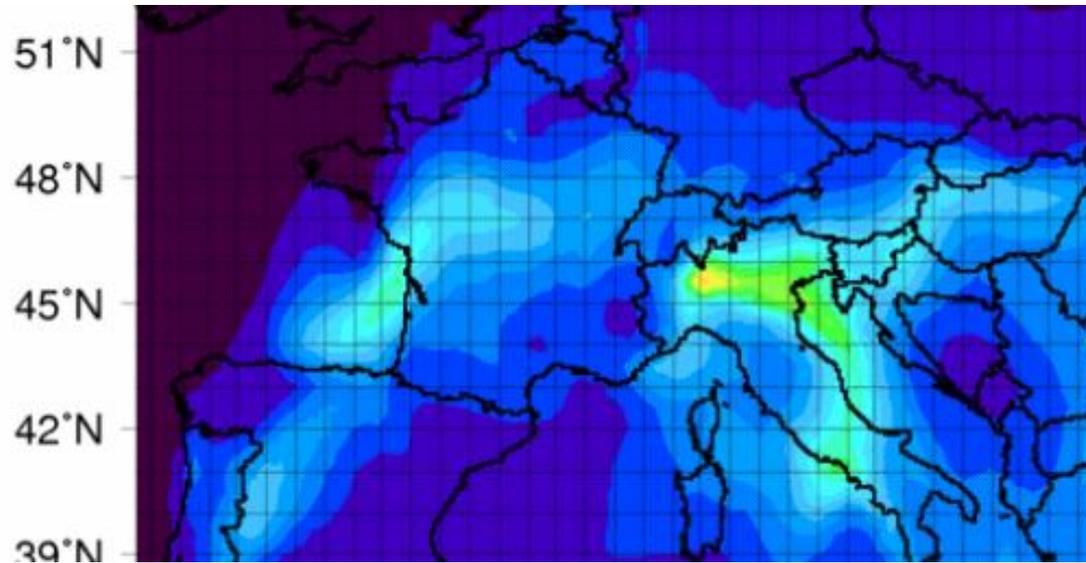
Les couloirs d'évolutions

- Ces couloirs sont des voies d'évolution de l'AOS et dépendent
 - de la masse du précurseur
 - de sa volatilité et de son état d'oxydation
- Ils sont associés à des régimes cinétiques caractéristiques des réactions et de la diffusion à la surface et dans l'aérosol

Voies d'évolution
et leurs régimes
cinétiques
probables

3 couloirs de 3
couleurs associés
à un rapport O/C





La chimie en phase condensée

Dynamique de formation de l'AOS

Accrétion non oxydante : *pb de cinétique, de réversibilité*

rôle de l'acidité à clarifier

Le vieillissement de l'aérosol

OLIGOMÉRISATION : APPROCHE CINÉTIQUE

PHASE GAZEUSE

COV

oxydation
↓ +ox

COSV_i

oxydation
↓ +ox

CO+CO₂

(Kalberer et al., 2004 ;
Carlton et al., 2010)

CONDENSATION:
absorption

PHASE AEROSOL

ne considère pas l'accélération de la
production d'oligomères induit par un
milieu acide

COSV_i

COSV_i

COSV_i

Phase
aqueuse

$k = 9,627 \cdot 10^{-7}$
s⁻¹
Oligomères

OLIGOMÉRISATION : APPROCHE PH-DÉPENDANTE

PHASE GAZEUSE

PHASE AEROSOL

COV

oxydation
+OX

CONDENSATION:
absorption

COSV_i

\rightleftharpoons

$K_{p,\text{eff},i}$

COSV_i

COSV_i

COSV_i

Phase
aqueuse

= Oligomères

$\text{CO} + \text{CO}_2$

oxydation
+OX

Instabilité : relargage trop rapide des oligomères ayant la même volatilité que les monomères (Trump et Donahue, 2014)

(Pun and Seigneur, 2007)

OLIGOMÉRISEMENT : DYNAMIQUE

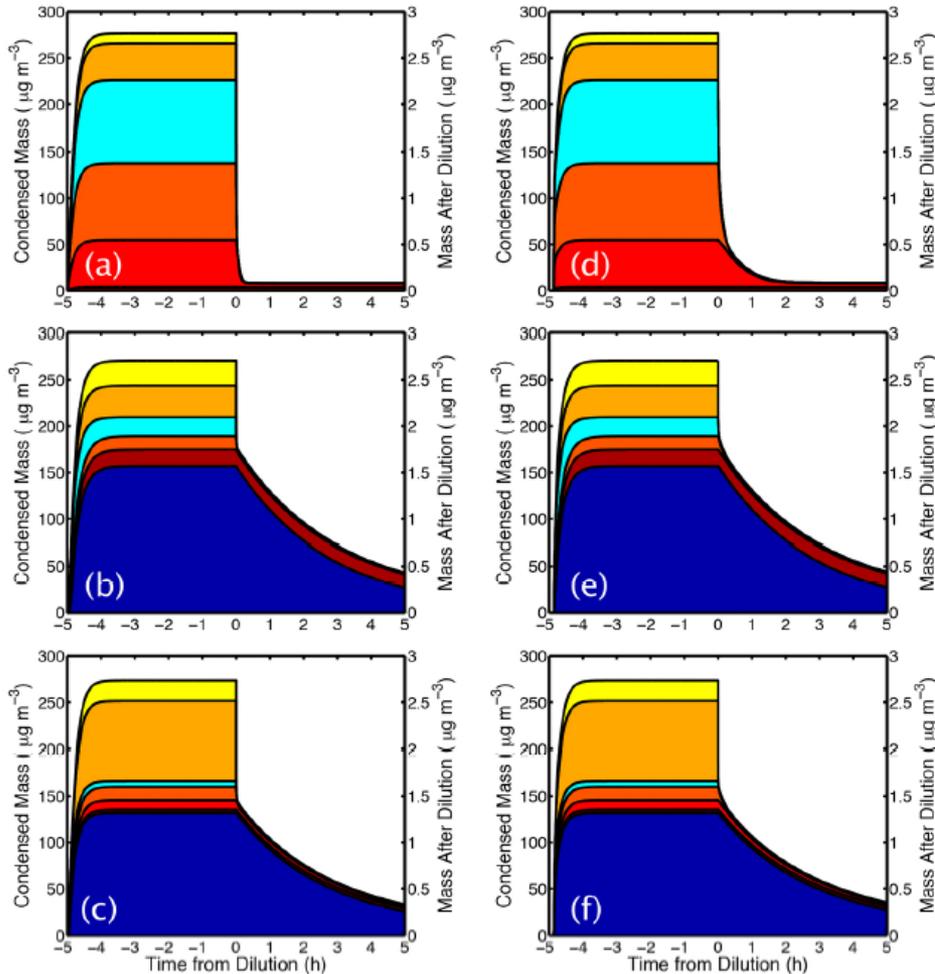
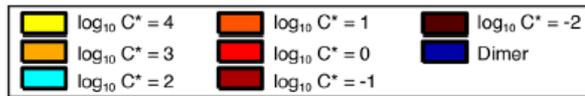
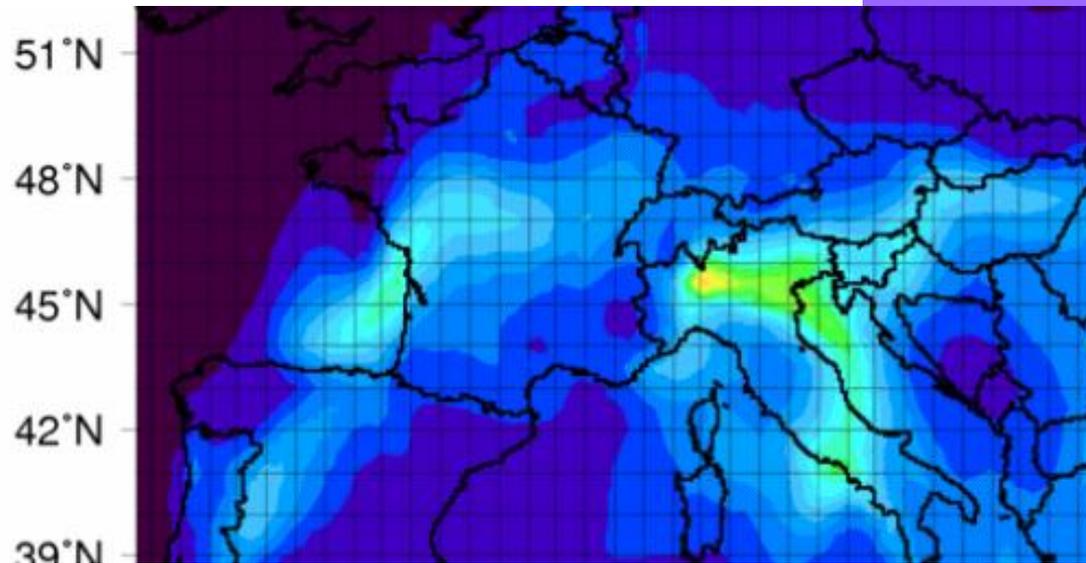


Fig. 2. Formation of SOA mass and evaporation following stepwise dilution is shown for three sets of reaction parameters and for two values of the mass accommodation coefficient. For each case, SOA mass concentration is shown by a composition stackplot. Prior to dilution, the concentration is given by the main y axis; following dilution, by the secondary axis. Subplots (a) and (d) result from the “monomers only” reaction parameters given in Table 1; (b) and (e) result from “set 1” parameters; (c) and (f) result from “set 2” parameters. Subplots (a)–(c) show results for $\alpha = 1$, while (d)–(f) show results for $\alpha = 0.1$.



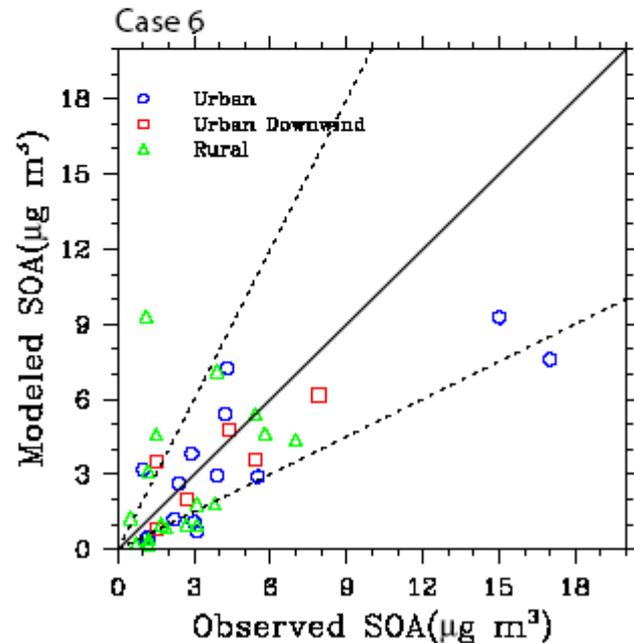
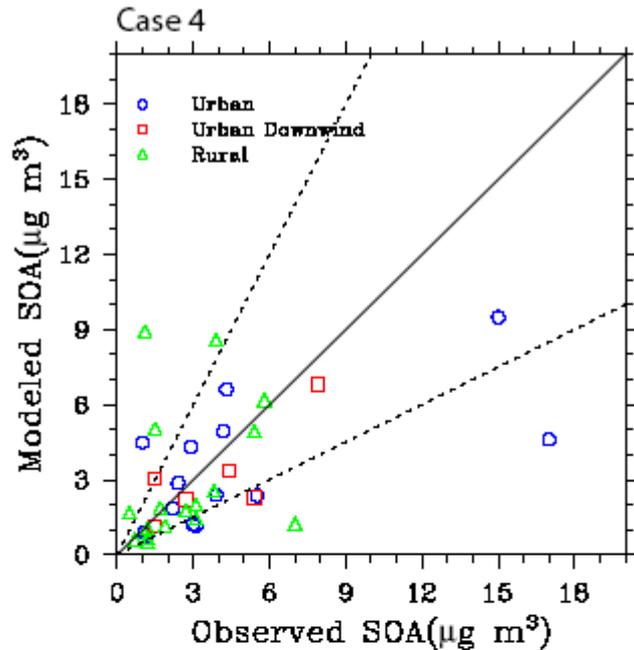
La chimie en phase condensée

Dynamique de formation de l'AOS

Accrétion non oxydante

Le vieillissement de l'aérosol, voies réactionnelles et dépendance envers l'environnement

Réactivité en phase aqueuse



Ajout d'un schéma multiphasique

- Comparaison entre la formation d'AOS via un schéma d'absorption et la description de processus multiphasiques
 - Chimie aqueuse de Fe
 - Sensibilité à la quantité d'eau nuageuse
- Résultats mitigés, fonction des zones : manque de données expérimentales
 - Beaucoup d'acides organiques dans les zones humides
 - Oligomères dans les zones industrialisées (aérosol aqueux)

Comparaison mesure-modèle pour l'AOS entre le modèle modifié (haut) et original (bas)

Modifications apportées au modèle SORGAM (Secondary ORGanic Aerosol Model)

- Fonctions de dépendance en température des rendements en SOA (aromatiques / BVOC) d'après données récentes
- Voies de formation de SOA à partir de l'oxydation par OH de l'isoprène
- Voies de formation de SOA à partir de l'oxydation par NO₃ de BVOCs

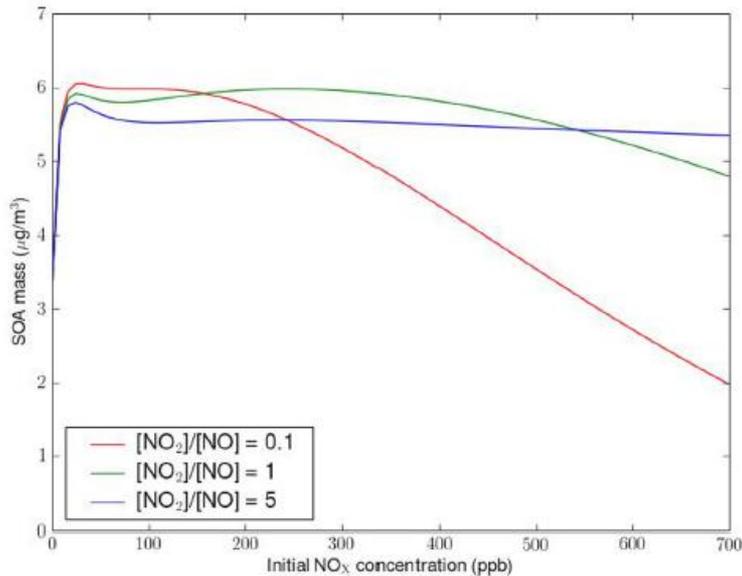


Fig. 5. Evolution of calculated SOA mass with NO_x for 45 ppb of oxidized isoprene and different initial [NO₂]/[NO] ratios.

(Couvidat et al., 2011)

Développement d'un schéma d'oxydation de l'isoprène en phase aqueuse

- 4 espèces (hydroxyhydroperoxides, tetrols, methylglyceric acid, organic nitrates)
- données expérimentales pour les rendements et la composition moléculaire de SOA.
- Oxydation de l'isoprene par NO₃ / OH
- Conditions : fort et bas NO_x. Le modèle a été étendu pour prendre en compte les produits hydrophiles de l'isoprène dans des conditions d'humidité non faible.

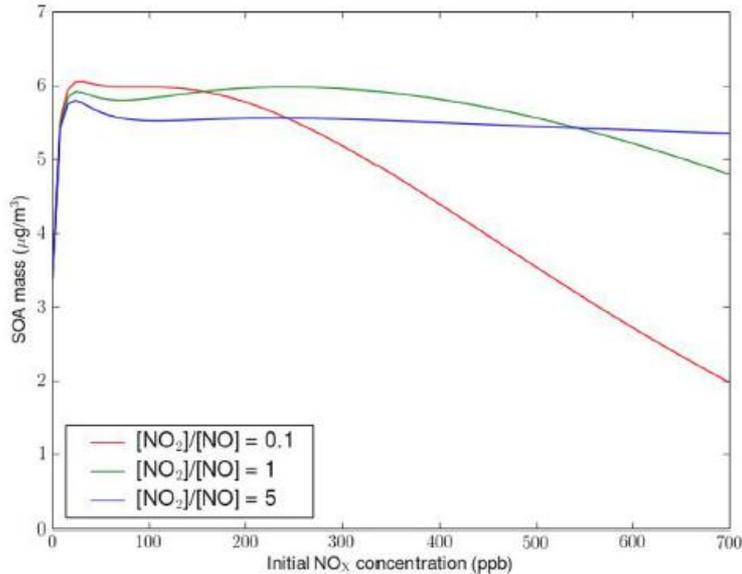


Fig. 5. Evolution of calculated SOA mass with NO_x for 45 ppb of oxidized isoprene and different initial [NO₂]/[NO] ratios.

(Couvidat et al., 2011)

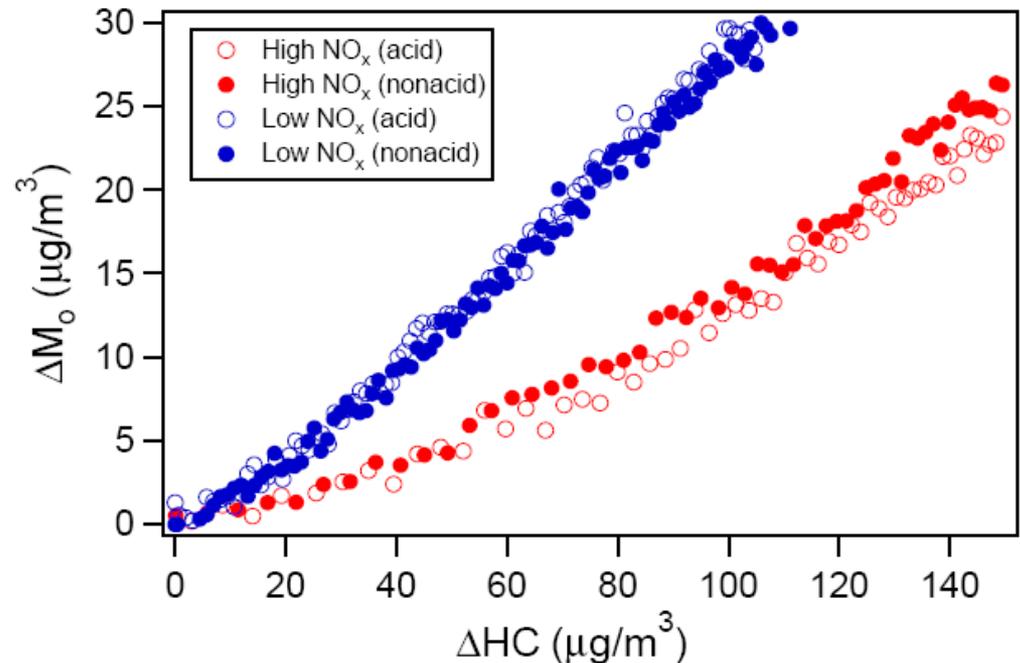
Vieillessement du BC de hydrophobe à hydrophile

- Facteur clé du lessivage et des concentrations de fond
- Autour de 1 à 1.5 jour de temps caractéristique c'est là qu'on a les plus grandes sensibilités des concentrations à sa cinétique de vieillissement.
- EMEP model : vieillissement sans doute trop rapide dans le modèle

Effets attendus (simplifié)

- NO_x jouent principalement sur le branchement RO₂ + NO / RO₂
 - La formation est plus rapide
 - Diminuent la formation d'AOS totale (OH vit moins longtemps)
- Petits hydrocarbures : fractionnement des alkoxy au lieu de la formation d'hydropéroxydes et acides
- Gros hydrocarbures : bon rendement en nitrates organiques et isomérisation des alkoxy

Ng et al. (ACP, 2007)

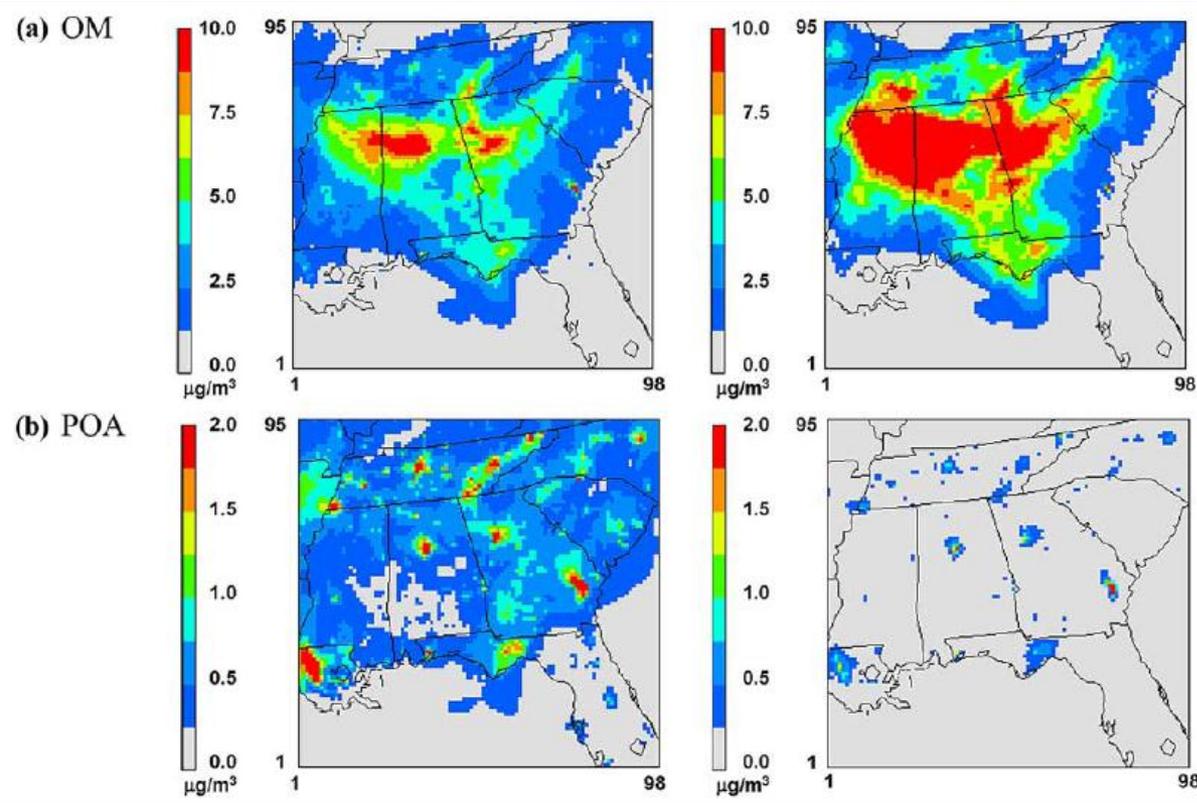


■ Correction à Pankow pour incorporer l'effet de l'humidité sur l'absorption des COSV

- Impact sur le coefficient de partition
 - Calcul des coefficients d'activité
 - Prise en compte de l'eau
- Séparation de phase

$$\ln \gamma_i = \frac{-C_i + \sum_k \nu_k^{(i)} \ln \Gamma_k}{T/300}$$

$$\ln \Gamma_k = \ln \left(\sum_j x_j^{Group} \Pi_{kj} \right) - 1 + \sum_l \frac{x_l^{Group} \Pi_{lk}}{\sum_j x_j^{Group} \Pi_{lj}}$$



Pun et al. (JGR., 2008)

**Modèle Madrid sans
(gauche) et avec
(droite) corrections**

**En haut le
substitut hydrophobe**

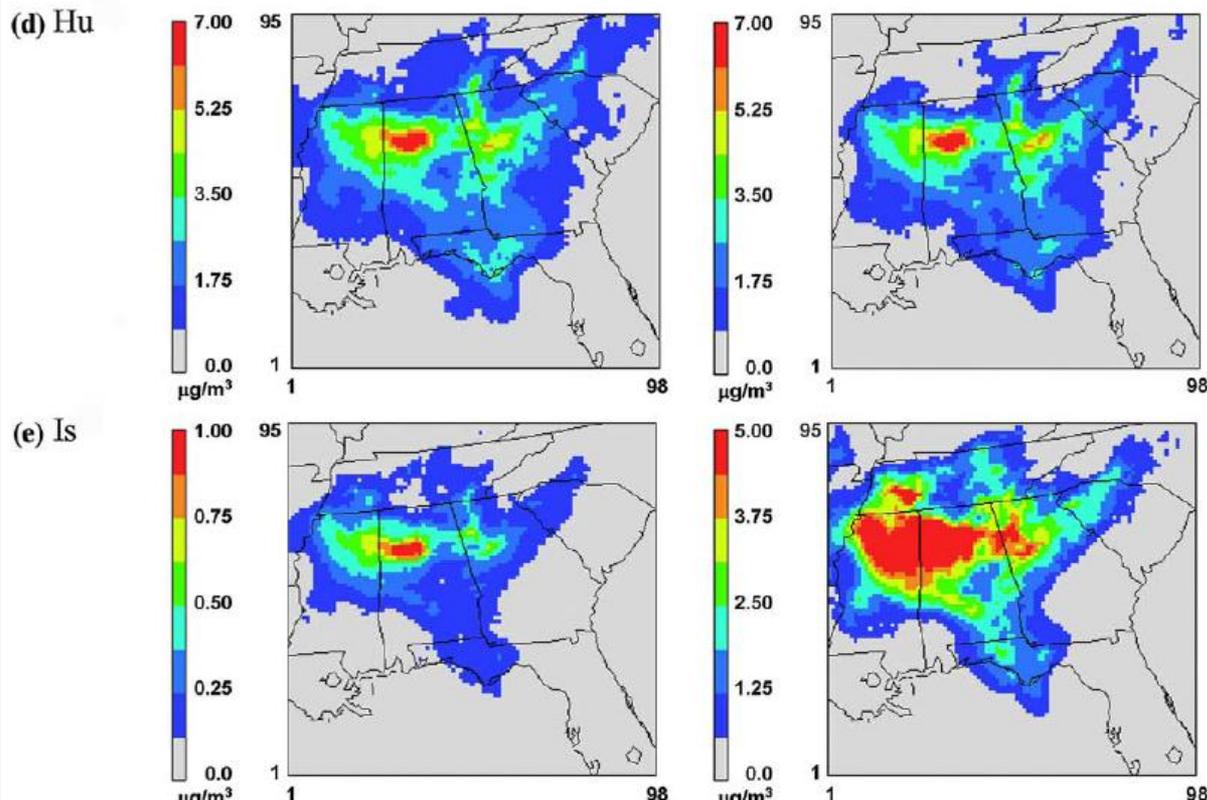
**En bas le
substitut hydrophile**

■ Correction à Pankow pour incorporer l'effet de l'humidité sur l'absorption des COSV

- Impact sur le coefficient de partition
 - Calcul des coefficients d'activité
 - Prise en compte de l'eau
- Séparation de phase

$$\ln \gamma_i = \frac{-C_i + \sum_k \nu_k^{(i)} \ln \Gamma_k}{T/300}$$

$$\ln \Gamma_k = \ln \left(\sum_j x_j^{Group} \Pi_{kj} \right) - 1 + \sum_l \frac{x_l^{Group} \Pi_{lk}}{\sum_j x_j^{Group} \Pi_{lj}}$$



Pun et al. (JGR., 2008)

Modèle Madrid sans (gauche) et avec (droite) corrections

En haut le substitut hydrophobe

En bas le substitut hydrophile

Comparaison à la mesure

Fountoukis et al. (ACP, 2014)

PMCAMx

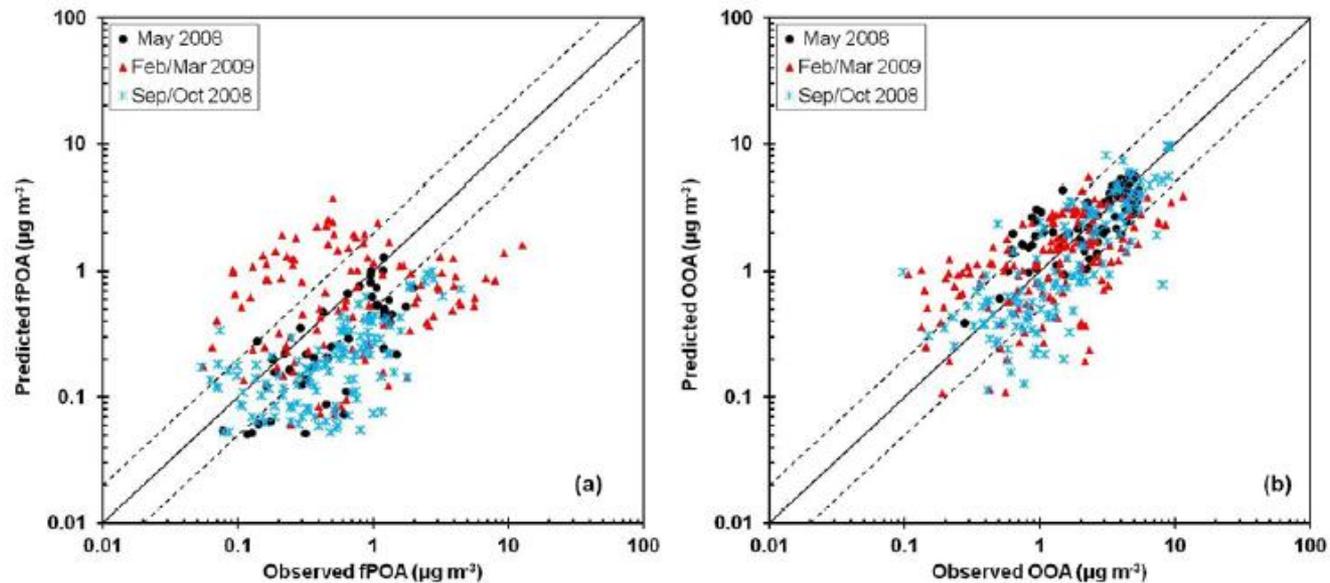
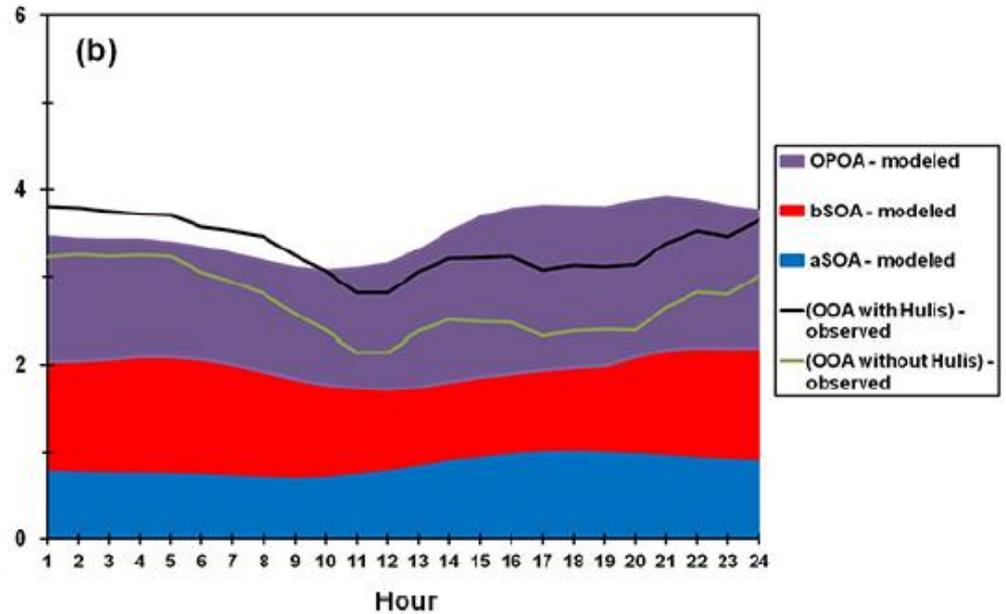
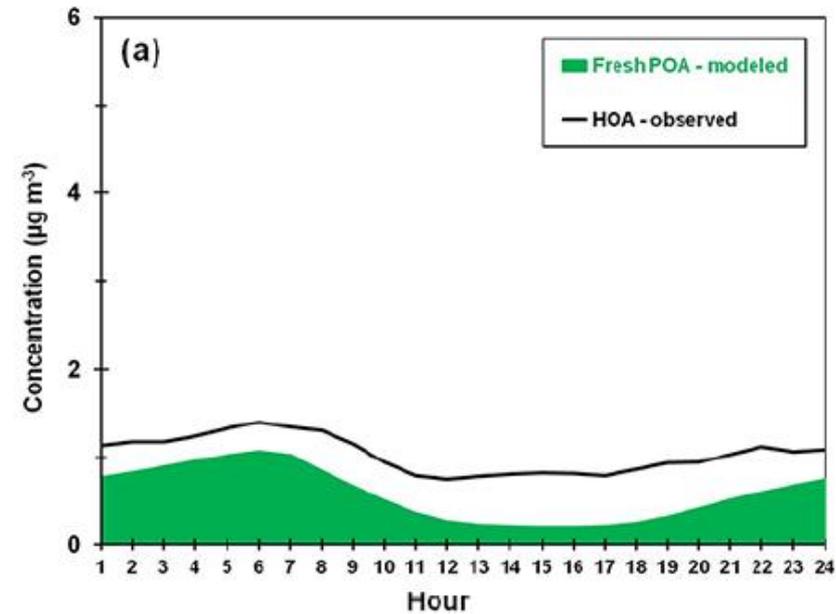
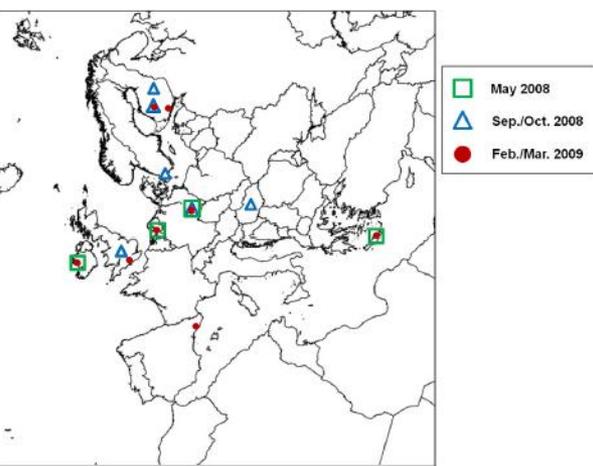


Figure 5. Comparison of predicted vs. observed PM_{10} (a) HOA and (b) OOA ($\mu\text{g m}^{-3}$) from three measurement periods (18 measurement sites in total). Each point corresponds to a daily average value. Also shown are the 1:1, 2:1 and 1:2 lines. Observed data represent AMS/factor-analysis measurements.

Comparaison à la mesure

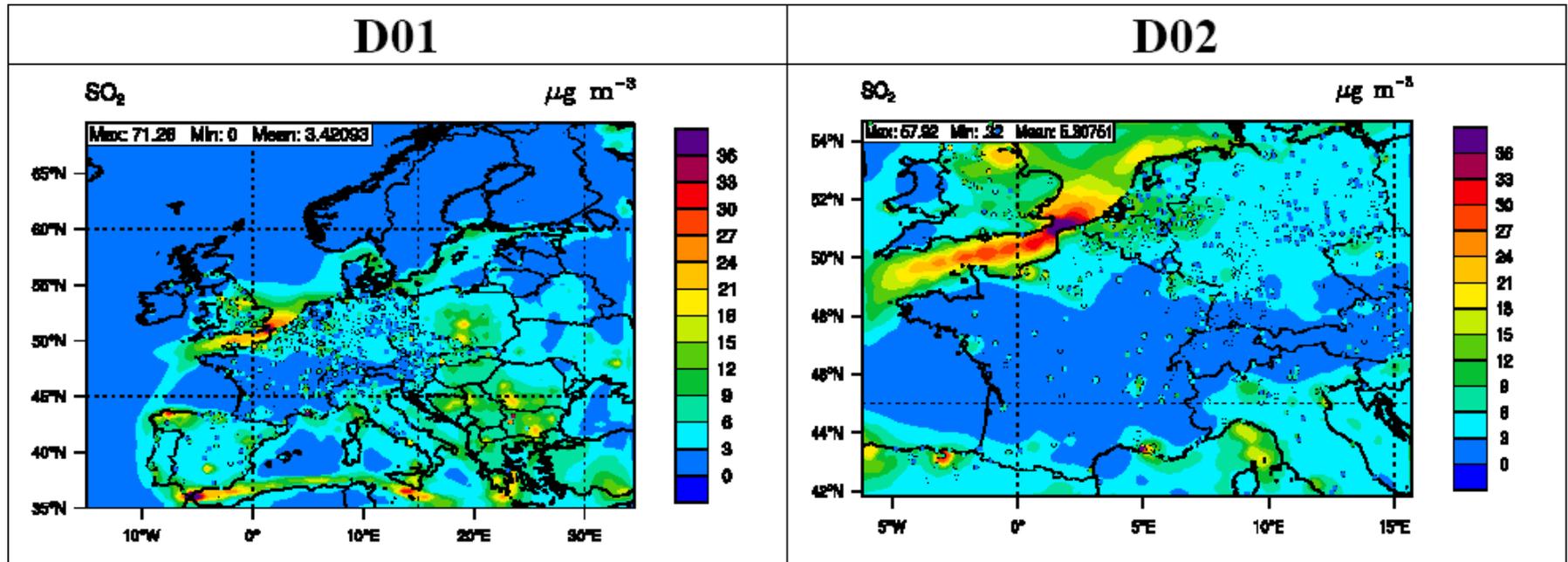
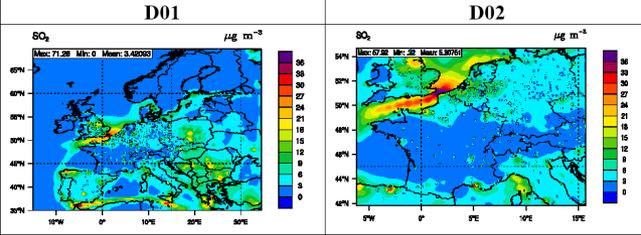
Fountoukis et al. (ACP, 2014)

PMCAMx



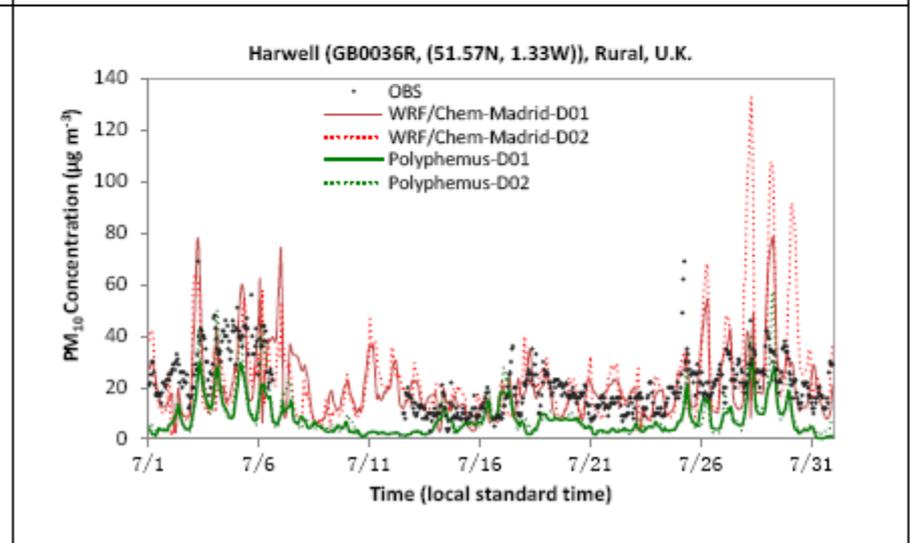
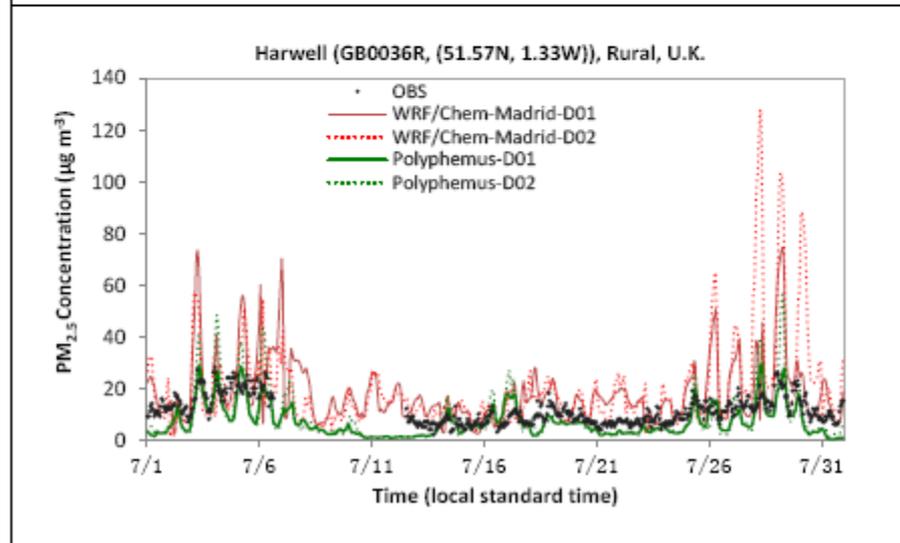
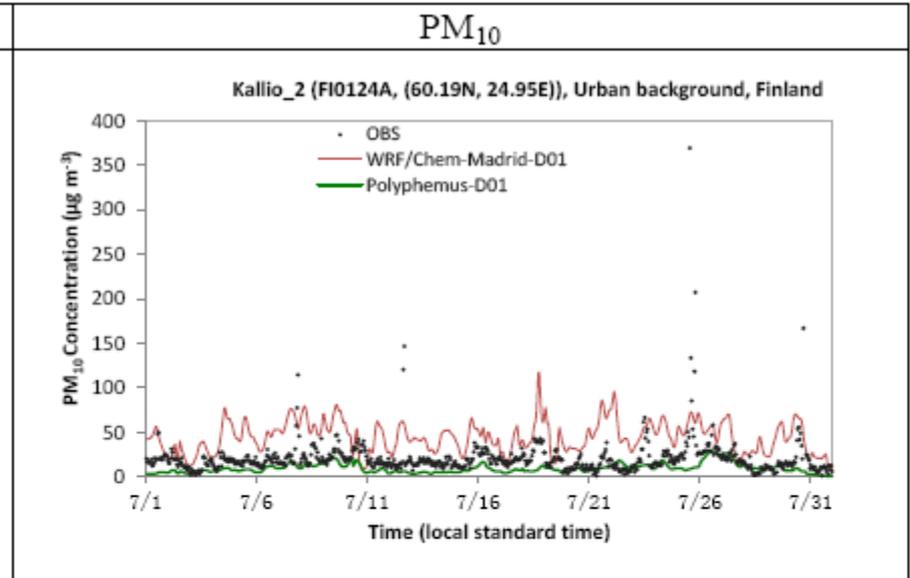
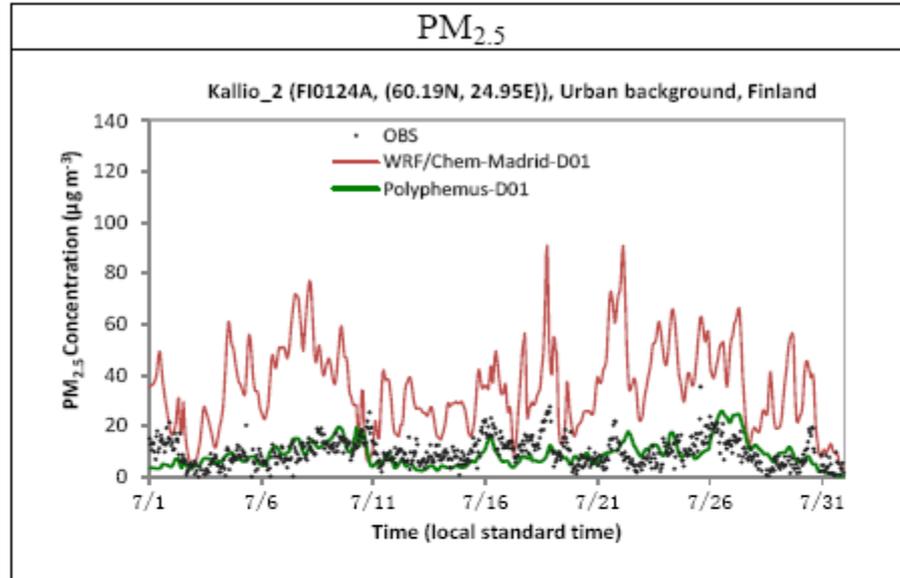
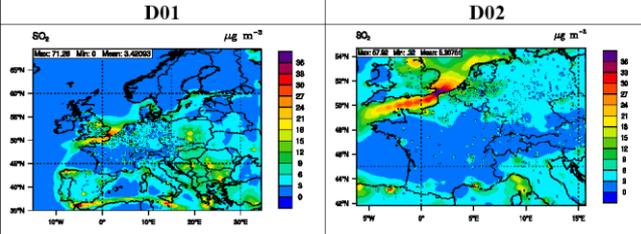
Comparaison à la mesure

Polyphemus vs ChemMadrid Zhang et al. (ACP, 2013)



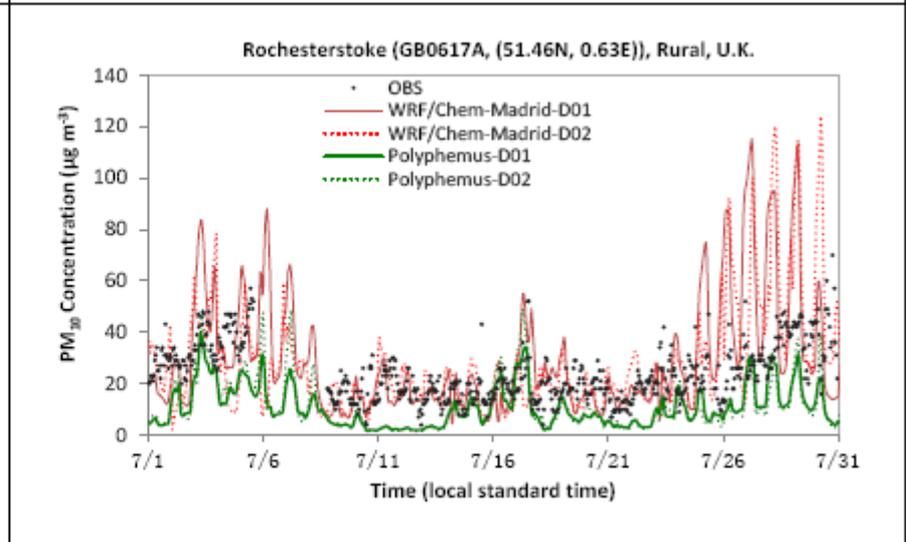
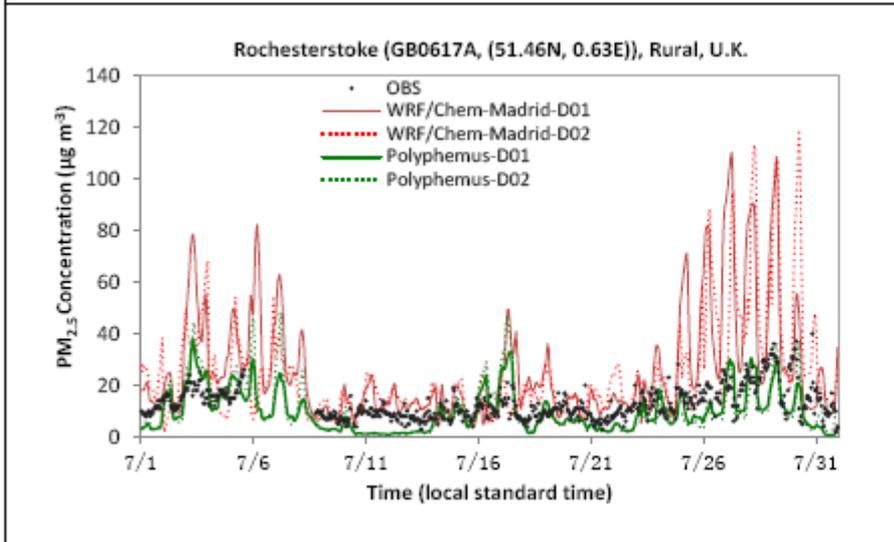
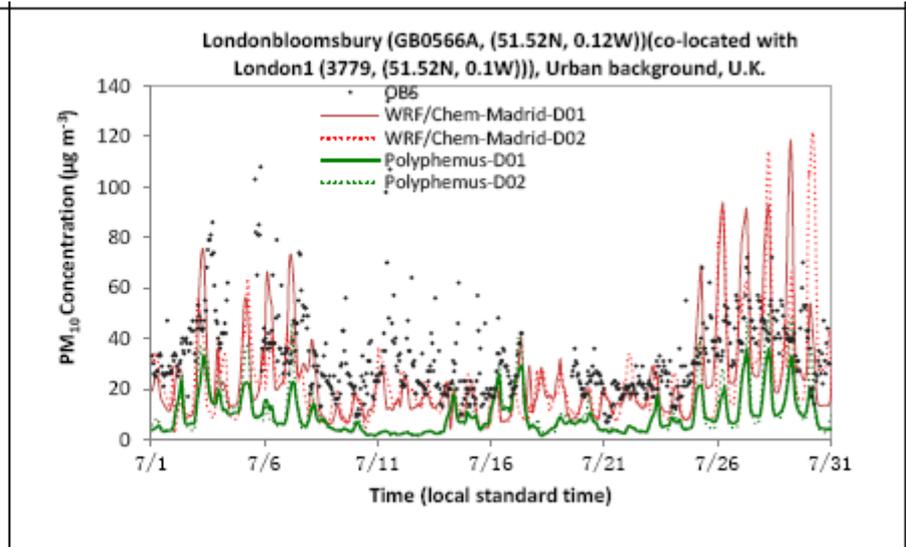
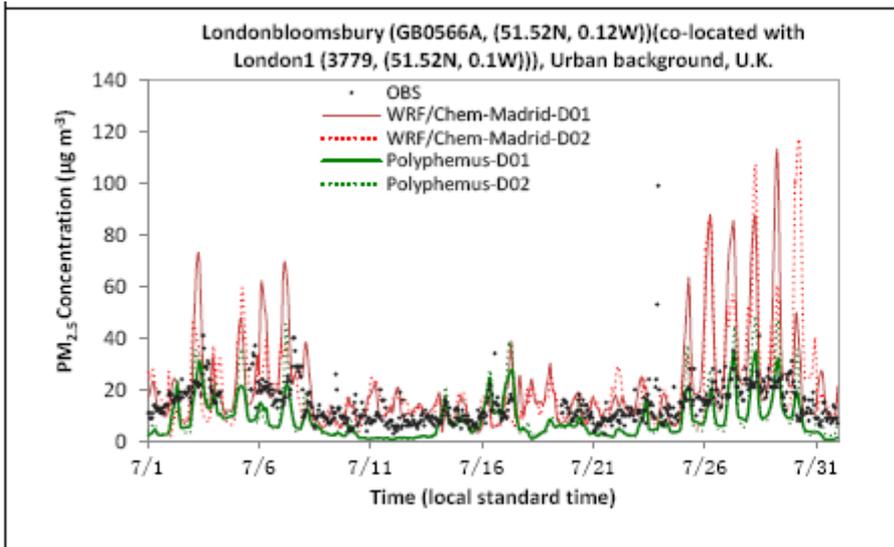
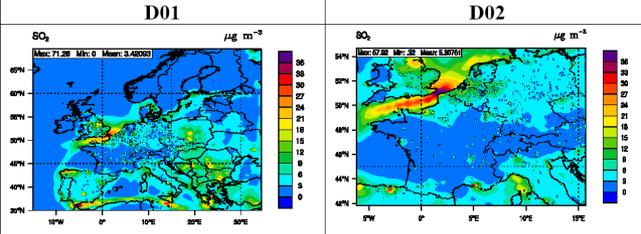
Comparaison à la mesure

Polyphemus vs ChemMadrid Zhang et al. (ACP, 2013)



Comparaison à la mesure

Polyphemus vs ChemMadrid Zhang et al. (ACP, 2013)



- L'aérosol organique est un point **clé** de la modélisation de la qualité de l'air et de l'évolution du climat.
- Un **effort** de recherche sans précédent.
 - De nombreuses approches développées
 - Restitution satisfaisante
- Les **limitations** principales résident dans
 - L'appréciation fine de la composition moléculaire de l'AOS , sa dynamique, ses propriétés hygroscopiques, sa vitesse d'évolution
 - La fiabilité des émissions
 - Les outils analytiques actuels pour comparaison mesure / modèle
 - Le manque de données de chambre, numériques ou statistiques
 - développement d'un modèle de traitement QSS des solutés organiques, (Seinfeld, 2014)
 - Rendements
 - Volatilités
 - Schémas des composés aromatiques et biogéniques complexes
- Besoin de **converger** vers des approches communes, développées et maintenues à jour



Merci pour votre attention