

Université de Montréal

**Modélisation de la formation des aérosols organiques
secondaires dans les régions polluées**

par
Prettiny Ma

Département de chimie, Université de Montréal
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de
l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.) en chimie

Août 2016

© Prettiny Ma, 2016

Résumé

Les aérosols atmosphériques (par exemple les matières particulaires ou PM) sont une source majeure d'incertitude dans les modèles climatiques. Plusieurs études ont démontré que des concentrations élevées de PM réduisent l'espérance de vie. Les aérosols organiques secondaires (*Secondary Organic Aerosols* en anglais, SOA) sont formés dans l'atmosphère à partir des précurseurs gazeux à travers les réactions chimiques et les SOA représentent des composants majeurs de la masse des PM à l'échelle mondiale. Afin de mieux comprendre les processus chimiques responsables de la formation des SOA, un modèle en 0-D est élaboré pour simuler dynamiquement l'évolution des espèces organiques dans une parcelle d'air qui subit une oxydation photochimique produisant des SOA. Le modèle incorpore des paramètres récemment publiés pour la formation des SOA à partir des composés organiques volatiles (VOCs), ainsi que des composés organiques semi-volatiles et des composés organiques à volatilité intermédiaire (SVOCs et IVOCs). Le modèle est restreint par plusieurs mesures de précurseurs, incluant des mesures récemment développées qui fournissent des contraintes grandement améliorées sur les concentrations des précurseurs, et les prédictions sont comparées par rapport aux mesures des SOA prises au cours de la campagne CalNex. Lorsque les effets des pertes sur les parois des chambres à smog sont considérés pour les rendements des VOCs, la quantité et la vitesse de la formation des SOA dans le modèle sont plus en accord avec les observations. Les résultats de cette étude indiquent que les SVOCs et les IVOCs primaires sont responsables de la majorité (70 à 86 %) de la masse de SOA modélisée, accentuant leur grande contribution en tant que précurseurs des SOA. Cependant, la masse de SOA simulée est sous-estimée à des temps courts d'oxydation lorsque comparée aux données sur le terrain, mais à des temps plus longs, un accord modèle/mesures est observé. Cet écart peut être dû à un $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ ratio d'émission bas ou une sous-estimation basse des constantes d'oxydations des IVOCs, ce qui met en évidence la nécessité de poursuivre les études sur le terrain et dans les laboratoires de ces composés.

Mots-clés : Modèle, qualité de l'air, rendements des SOA, volatilité, oxydation photochimique, PM_{2.5}, VOCs, IVOCs, SVOCs, SOA

Abstract

Atmospheric aerosols (i.e. particulate matter or PM) are a major source of uncertainty in climate models. Many studies have also shown that elevated concentrations of PM reduce life expectancies. Secondary organic aerosol (SOA) is formed in the atmosphere from gaseous precursors through chemical reactions and SOA represents a major component of PM mass globally. To better understand the chemical pathways responsible for SOA formation, a box model is designed to simulate dynamically the evolution of organic species in an air parcel as it undergoes photochemical oxidation producing SOA. The model incorporates recently published parameterizations for the formation of SOA from volatile organic compounds (VOCs), as well as from semi-volatile and intermediate-volatility organic compounds (SVOCs and IVOCs). The model is constrained by several measurements of precursors, including recently developed measurements that provide greatly improved constraints on precursor concentrations, and the predications are compared against measurements of SOA taken during the CalNex campaign. When accounting for the effect of chamber wall-losses on VOC yields, the amount and rate of SOA formation in the model is more consistent with observations. The results of this study also indicate that the primary SVOCs and IVOCs are responsible for a majority (70 – 86 %) of the model SOA mass, emphasizing their high contribution as SOA precursors. However, the SOA mass predicted is underestimated at shorter photochemical ages when compared to field measurements, but at longer ages, model/measurement agreement is observed. This bias may be due to low $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ emissions ratios or low estimated IVOC oxidation rate constants, which highlights the need for further field and laboratory studies of these compounds.

Keywords: Model, air quality, SOA yields, volatility, photochemical oxidation, PM_{2.5}, VOCs, IVOCs, SVOCs, SOA

Table des matières

Résumé.....	ii
Abstract.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des abréviations et des symboles.....	ix
Remerciements.....	xi
Chapitre 1: Introduction.....	1
1.1 Aérosols atmosphériques.....	1
1.1.1 Classification et composition.....	1
1.1.2 Études de la formation des SOA.....	3
1.1.3 Impact sur la santé.....	5
1.1.4 Impact sur le climat.....	8
1.1.5 Caractérisation des aérosols.....	11
1.1.5.1 Spectrométrie de masse à aérosols (AMS).....	11
1.1.5.2 Quantification des concentrations atmosphériques des VOCs et IVOCs.....	13
1.2 Modélisation des SOA.....	17
1.2.1 Modèles traditionnels.....	18
1.2.2 Chambres à smog.....	20
1.2.3 Réacteur à oxydation en flux continu (OFR).....	22
1.2.4 L’approche de la distribution de la volatilité (VBS).....	25
1.2.5 Modèles récents.....	26
1.3 Campagne sur le terrain.....	28
1.4 Objectifs de la recherche.....	30
Chapitre 2: Evaluating the impact of new observational constraints on P-S/IVOC emissions, multi-generation oxidation, and chamber wall losses on SOA modeling for Los Angeles, CA.....	31
2.1 Abstract.....	33
2.2 Introduction.....	34

2.3	Experimental section.....	37
2.3.1	Measurement and sampling site.....	37
2.3.2	Model set-up	38
2.3.2	IVOC oxidation parameterizations	44
2.3.4	Determination of initial precursor concentrations	44
2.3.5	SOA model.....	45
2.4	Results and Discussion	47
2.4.1	Evolution of SOA concentration over 3 days	47
2.4.2	SOA concentration estimated at Pasadena: fossil and non-fossil fractions	53
2.4.3	SOA formation versus precursor oxidation rate constant	57
2.4.4	Volatility distribution of OA.....	60
2.5	Conclusion	64
2.6	Acknowledgements.....	66
2.7	Supporting Information.....	66
2.7.1	Estimation of SOA yields for the MA model cases by accounting for chamber vapor losses.....	66
2.7.2	Estimation of the SVOC volatility distribution at Pasadena from Thermonuder Aerosol Mass Spectrometry Measurements (TD-AMS).....	68
2.7.3	Supplemental Tables.....	70
2.7.4	Supplemental Figure	78
Chapitre 3 : Conclusion		81
3.1	Perspectives.....	82
Bibliographie.....		84
Chapitre 4: Annexe		95
4.1	Code Igor Pro utilisé pour modéliser la formation des SOA	95
4.1.1	<i>Function SOA_Formation</i>	95
4.1.2	<i>Function ROB_initialization</i>	111
4.1.3	<i>Function Clausius_Clapeyron</i>	113
4.1.4	<i>Function Clausius_Clapeyron_ROB</i>	114

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Summary of the model variations used in this paper.....	41
Table 2.2 Parameters for VOC oxidation used in the model. The aging rate constant for the multi-generation oxidation of VOCs is $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	70
Table 2.3 Parameters for P-IVOC oxidation used in the model. Measurements of the IVOCs were reported in Zhao et al. 2014. The aging rate constant for the multi-generation oxidation of P-IVOCs is $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	74
Table 2.4 Parameters for P-SVOC oxidation and the P-SVOC volatility distribution used in the model. The volatility distribution of P-SVOCs reported by Worton et al. (2014) is only used for vehicular emissions.....	77
Table 2.5 Updated version of the SOA yields for VOCs accounting for losses of semi-volatile gases to chamber walls.....	77
Table 2.6 Comparison of the SOA modeled from each case to the measurements by using the root-mean-square error (RMSE).....	78

Liste des figures

Figure 1.1 Processus chimiques et physiques responsables de la formation et de la déposition des aérosols.	2
Figure 1.2 Composition des aérosols non-réfractaires d'une PM_{10} à travers le monde déterminée par l'AMS.....	3
Figure 1.3 Composition des aérosols organiques à travers le monde	4
Figure 1.4 Comparaison de la taille des PM_{10} et $PM_{2,5}$ avec un cheveu et un sable de plage ...	6
Figure 1.5 Observation de l'espérance de vie entre 1978 et 1982 à travers les villes aux États-Unis.....	7
Figure 1.6 Observation de l'espérance de vie entre 1997 et 2001 à travers les villes aux États-Unis.....	8
Figure 1.7 Effet des espèces atmosphériques sur le climat.....	10
Figure 1.8 Schéma général du spectromètre de masse à aérosols (AMS) d'Aerodyne	12
Figure 1.9 Schéma du système analytique utilisé durant l'échantillonnage avant l'analyse par GC/MS	15
Figure 1.10 Composition de la phase stationnaire de la colonne HB-624.....	15
Figure 1.11 Comparaison des ratios SOA mesurés aux SOA simulés entre différents modèles	19
Figure 1.12 Corrélation entre la concentration des SOA simulés par le modèle CMAQ et les OOA mesurés sur le site de Pasadena, CA	20
Figure 1.13 Les rendements (Y) du naphthalène, du 1-méthyl-naphtalène et du 2-méthyl-naphtalène en fonction de la concentration de SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$). Les lignes correspondent à l'éq.1 en utilisant les paramètres optimaux.....	22
Figure 1.14 Montage du OFR couplé à 3 instruments d'analyse: le moniteur d'ozone, l'AMS et le spectromètre de mobilité électrique (SMPS)	23
Figure 1.15 Distribution de la volatilité des précurseurs de SOA	26
Figure 1.16 a) Carte géographique du sud de la Californie où la campagne CalNex s'est déroulée. b) La rose des vents pour le terrain de Pasadena entre 12h et 16h (heure locale).....	29

Figure 2.1 Schematic of the chemical pathways leading to the formation of SOA in the box model where α is the SOA yield, $k_{OH,VOC}$ and $k_{OH,IVOC}$ are the rate constants of a VOC and IVOC specie respectively oxidized by OH radicals, and X_p is the particle-phase fraction of a species	39
Figure 2.2 Schematic of the SOA formation parameterizations used in the model. The products formed are shown in different colors for each precursor	42
Figure 2.3 Predicted urban SOA mass by all six cases for up to 3 days of photochemical aging using a reference OH radical concentration of 1.5×10^6 molec cm^{-3}	48
Figure 2.4 The ratio of the modeled-to-measured SOA concentrations (blue squares) for all model cases.	51
Figure 2.5 (A) Predicted and measured urban SOA mass for 12:00 – 15:00 local time at the Pasadena ground site. (B) The fractional mass of fossil S-SOA, fossil I-SOA, and fossil V-SOA, as well as cooking S-SOA and biogenic V-SOA for the same time and location	55
Figure 2.6 Percentage of SOA mass formed from different precursors at 1.5 days of photochemical aging (at 1.5×10^6 molec OH cm^{-3}) binned according to precursor rate constant	59
Figure 2.7 OA volatility distribution as simulated by the WOR + ZHAO + MA case displayed at different photochemical ages (0, 5, and 36 h).....	61
Figure 2.8 Organic mass fraction remaining as a function of temperature for Pasadena, California during CalNex 2010. Data correspond to 12:00 – 15:00 local time.	79
Figure 2.9 Estimated fractional contributions to urban SOA mass concentration using the WOR + ZHAO + MA case.	80

Liste des abréviations et des symboles

Note: Pour simplifier l'écriture de ce mémoire, la plupart des abréviations utilisées sont en anglais, mais traduis si possible en français ci-dessous.

AMS: Spectromètre de masse à aérosols (*Aerosol Mass Spectrometer*)

CalNex 2010: *The 2010 California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change*

CMAQ: *Community Multi-scale Air Quality model*

EI: Ionisation à impact électronique (*Electronic impact Ionisation*)

EPA: *Environmental Protection Agency*

IPCC: *Intergovernmental Panel on Climate Change*

IVOCs: Composés organiques à volatilité intermédiaire (*Intermediate-Volatility Organic Compounds*)

LA: Los Angeles

LVOCs: Composés organiques à basse volatilité (*Low Volatility Organic Compounds*)

OA: Aérosols organiques (*Organic Aerosols*)

OFR: Réacteur à oxydation en flux continu (*Oxidation Flow Reactor*)

PAHs: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

PAM: Masse d'aérosols potentiels (*Potential Aerosol Mass*)

PM_{2.5}: Matières particulaires ayant un diamètre de 2.5 µm ou moins (*Particulate Matters*)

PMF: Factorisation de la matrice positive (*Positive Matrix Factorization*)

POA: Aérosols organiques primaires (*Primary Organic Aerosol*)

SMPS: Spectromètre de mobilité électrique (*Scanning Mobility Particle Sizer*)

SOA: Aérosols organiques secondaires (*Secondary Organic Aerosol*)

SVOCs: Composés organiques semi-volatiles (*Semi-Volatile Organic Compounds*)

VOCs: Composés organiques volatiles (*Volatile Organic Compounds*)

α: Rendement des SOA

c*: Concentration effective de saturation

k_{OH} = Constante de vitesse d'oxydation au •OH

À la mémoire d'Oksana Gagné

Je dédie également ce mémoire à ma grand-mère qui m'a appuyée et encouragée tout au long de mes études depuis le primaire, de loin et de près, et qui a toujours cru en mes capacités et compétences. Je sais que de là-haut elle est très fière de ce que sa petite-fille a accompli jusqu'à maintenant.

"I have looked in the mirror every morning and asked myself: "If today were the last day of my life, would I want to do what I am about to do today?" And whenever the answer has been "No" for too many days in a row, I know I need to change something."

-Steve Jobs

Remerciements

J'aimerais remercier infiniment mon directeur de maîtrise, **Patrick L. Hayes**, de m'avoir accepté dans son groupe alors qu'il venait de commencer sa carrière de professeur universitaire. Je suis très reconnaissante envers sa confiance, sa présence et son soutien qui rendaient mes années aux études graduées inoubliables et enrichissantes. Grâce à lui, mon anglais s'est beaucoup amélioré et j'ai eu de nombreuses occasions de faire des présentations orales un peu partout, à un point de me rendre jusqu'à Halifax! Même durant les périodes où je semblais avoir de la difficulté durant la réalisation de mes travaux de recherche et l'écriture, son encouragement constant n'a fait que sortir le meilleur de moi-même et une confiance en soi plus accrue. Je garde aussi des bons souvenirs de nos fous rires et de toutes les expressions québécoises j'ai dû lui faire apprendre durant nos rencontres. Ce fut un plaisir de l'avoir aidé à démarrer son laboratoire de recherche.

Avant de poursuivre, je veux absolument transmettre ma reconnaissance extrême au Pr. **Richard Giasson** qui a proposé de me référer au moment j'appliquerai pour un poste dans un laboratoire de recherche pour ma maîtrise. Grâce à lui, mes aptitudes ont été ressorties aux yeux de mon directeur de recherche et ma candidature a été plus retenue.

Je voudrais aussi remercier mes collègues de labo, **Lorena Torres Chivaras**, qui a été le premier membre du groupe, et **Philippe El-Akl** pour leurs conseils et d'avoir pris le temps de m'aider autant dans ma formation académique et dans ma recherche. Je ne voudrais pas oublier une autre étudiante à la maîtrise dans le groupe qui est aussi une bonne amie, ma confidente, **Samantha Tremblay**, pour son grand enthousiasme et son positivisme indéfectibles qui me donnaient la motivation nécessaire pour travailler sur ma recherche tout en rendant mes journées à l'UdeM beaucoup plus agréables.

Le début de mes études graduées a été marqué par l'entrée des deux premiers stagiaires, **Mathilde Chauveau** et **Toufik Irid**, qui ont un grand sens d'humour permettant de travailler dans une ambiance plus chaleureuse. Je transmets mes remerciements aux autres stagiaires, **Amara Gheribi** (que j'ai côtoyé durant mon bac), **Adriana Torres** mais particulièrement **Mounia Bezzaoui** et **Andy Vicente-Luis**, dont j'ai eu le plaisir de leur aider

à démarrer leur projet de recherche. Je garde un bon souvenir de toutes nos discussions autant productives qu'improductives.

En dehors de mon groupe de recherche, je voudrais aussi remercier d'autres personnes que j'ai eu l'immense plaisir de côtoyer à l'université. D'abord, le personnel du département entre autre pour le service offert lors des problèmes rencontrés et l'efficacité de l'administration. Évidemment, sans oublier de nombreux amis, autant en chimie ou dans d'autres programmes pour leur gentillesse et leur support. Toute la durée de mes études à l'université n'aurait pas été aussi animée et mémorable sans la présence de ma gang du bac, Caro, Éli, Lau et Loïc. Je suis heureuse que notre amitié perdure même après la fin de nos études.

Je ne peux pas finir ce texte sans remercier mes parents qui m'ont soutenue dans mes choix et aidée jusqu'à la fin. Grâce à leur présence, je n'avais pas besoin de me soucier de ma situation financière et d'autres responsabilités de la vie. Je pouvais consacrer tout mon temps à mes engagements d'étudiante graduée. Sans eux, je ne me serai jamais rendue aussi loin dans les études. Toute cette reconnaissance inclue également les autres membres de ma famille qui, malgré qu'on soit tous éparpillés à travers le monde, m'ont sans cesse envoyé leurs mots d'encouragement.

Enfin, un gros merci à mon copain, **Kevin Delorme**, pour tout son amour, les sortis en couple incluant ses petites attentions pour me changer les idées mais surtout pour sa patience durant les moments j'étais plus stressée (et grincheuse!). Sa présence m'a toujours donné le courage et l'impression que je pouvais passer à travers tous les obstacles rencontrés durant mes études graduées. Bref, je le remercie énormément pour tout le soutien moral qu'il m'a apporté mais surtout, pour m'aimer telle que je suis depuis que nous sommes ensemble.

Chapitre 1: Introduction

1.1 Aérosols atmosphériques

1.1.1 Classification et composition

Les aérosols sont des particules solides ou liquides suspendues dans l'atmosphère ayant un diamètre variant approximativement de 0.01 à 10 μm . L'accumulation ou le mélange de ces aérosols atmosphériques se définit comme les matières particulaires (*Particulate Matter* en anglais, PM). Les PM sont considérés comme un mélange très complexe puisqu'elles contiennent autant de matériel inorganique qu'organique. Les PM se distinguent les unes des autres selon leur diamètre (en μm). Les propriétés telles que la taille, la forme et la composition chimique permettent de différencier chaque type d'aérosols. À cause de leurs effets sur la santé et le climat, la taille est une propriété importante des aérosols non seulement, parce qu'elle permet d'identifier leurs sources (voir sections 1.1.2 et 1.1.3).¹ Le schéma résumant le cycle de vie des aérosols et les différentes tailles possibles qu'ils peuvent avoir est montré dans la figure 1.1 ci-dessous. Les particules ayant un rayon plus petit que 0.01 μm sont appelées des aérosols de particules ultrafines qui proviennent généralement des réactions de nucléation. Plusieurs gaz émis dans l'atmosphère, tels que l'acide sulfurique, l'ammoniac et les composés organiques volatils (VOCs) sont les précurseurs principaux de ces particules.²⁻³ Ces dernières peuvent encore changer de taille et de composition en subissant des réactions de condensation ou de coagulation avec d'autres particules, formant ainsi des particules fines avec un plus gros rayon. Des débris de la végétation, de la poussière et des embruns marins (rayon variant de 1 à 10 μm) sont émis directement dans l'atmosphère grâce à l'action du vent sur la surface de la terre.²

Il est également à noter que les aérosols peuvent être éliminés de l'atmosphère par deux mécanismes dépendamment des conditions météorologiques, la taille et la phase dans laquelle se trouvent les particules. Le premier type de déposition se définit comme « sec » lorsque les particules tombent sur le sol directement. Ce processus peut prendre plusieurs jours ou semaines et ce type de dépôt s'effectue généralement avec les aérosols ayant un gros rayon

(1 à 10 μm). En raison de leur taille, ils demeurent moins longtemps en suspension dans l'atmosphère avant de se déposer sur le sol, puisque leur vitesse de sédimentation est plus grande que celle des particules fines. Le deuxième type de déposition se produit lorsque les particules sont englobées dans des gouttelettes d'eau formées par les nuages et qu'elles retombent au sol sous forme de pluie.¹

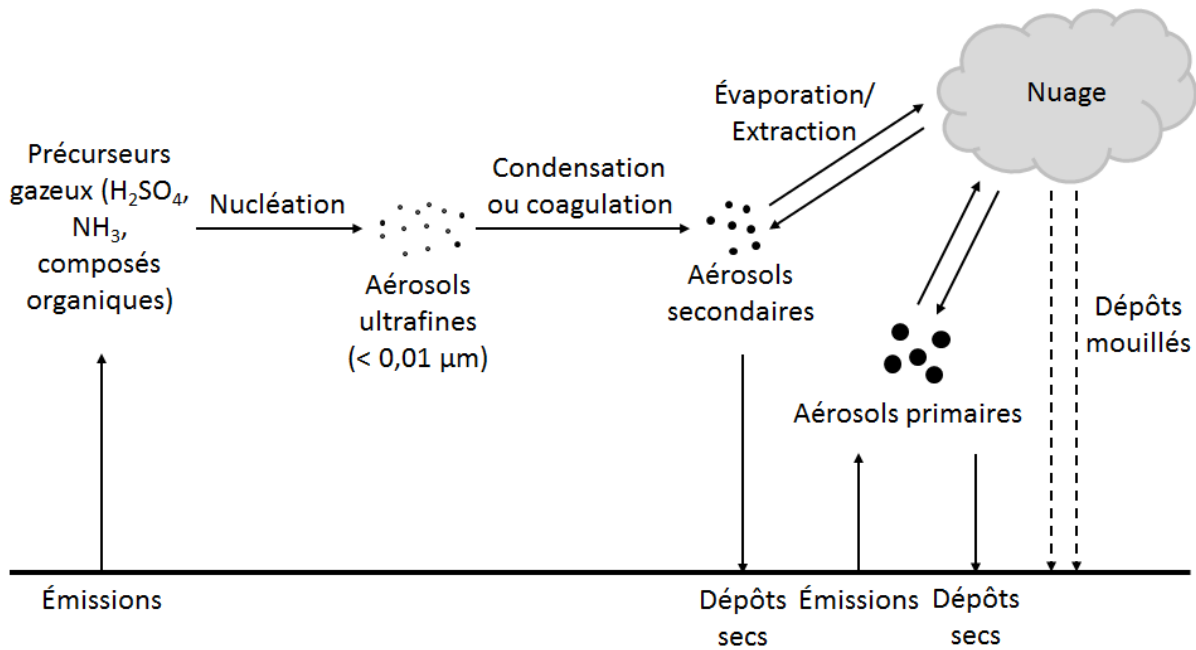


Figure 1.1 Processus chimiques et physiques responsables de la formation et de la déposition des aérosols.²

Plusieurs chercheurs ont mesuré la composition ainsi que la concentration des aérosols à travers le monde et leurs résultats sont montrés dans la figure 1.2 ci-dessous.⁴⁻⁵ L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse d'aérosols (*Aerosols Mass* en anglais, AMS) et les résultats proviennent des matières particulaires ayant un rayon de 1 μm et moins (PM_{10}). Chaque emplacement échantillonné est défini à l'aide de différentes couleurs de texte selon sa population. Les villes urbaines sont inscrites en bleu tandis que les villes rurales sont inscrites en rose. Les mesures ont également été effectuées dans des villes en banlieue à l'intérieur d'un rayon moindre d'environ 160 km et elles sont inscrites avec du texte noir. Selon les analyses, les aérosols contiennent les composés non réfractaires suivant : le nitrate (NO_3^- , en bleu), le sulfate (SO_4^{2-} , en rouge), l'ammonium (NH_4^+ , en jaune) et les aérosols organiques (*Organic*

Aerosols en anglais, OA, en vert). Le carbone noir et les poussières minérales sont aussi des constituants d'aérosol importants, mais ils ne sont pas montrés dans cette figure, puisque ce sont des composés réfractaires, c'est-à-dire les composés qui résistent à des hautes températures ou non-volatils. Donc, seulement les composés semi-volatils qui sont évaporés à 600 °C sont analysés. Comme il est possible de remarquer, la plupart des emplacements affichent une fraction majoritaire des OA.

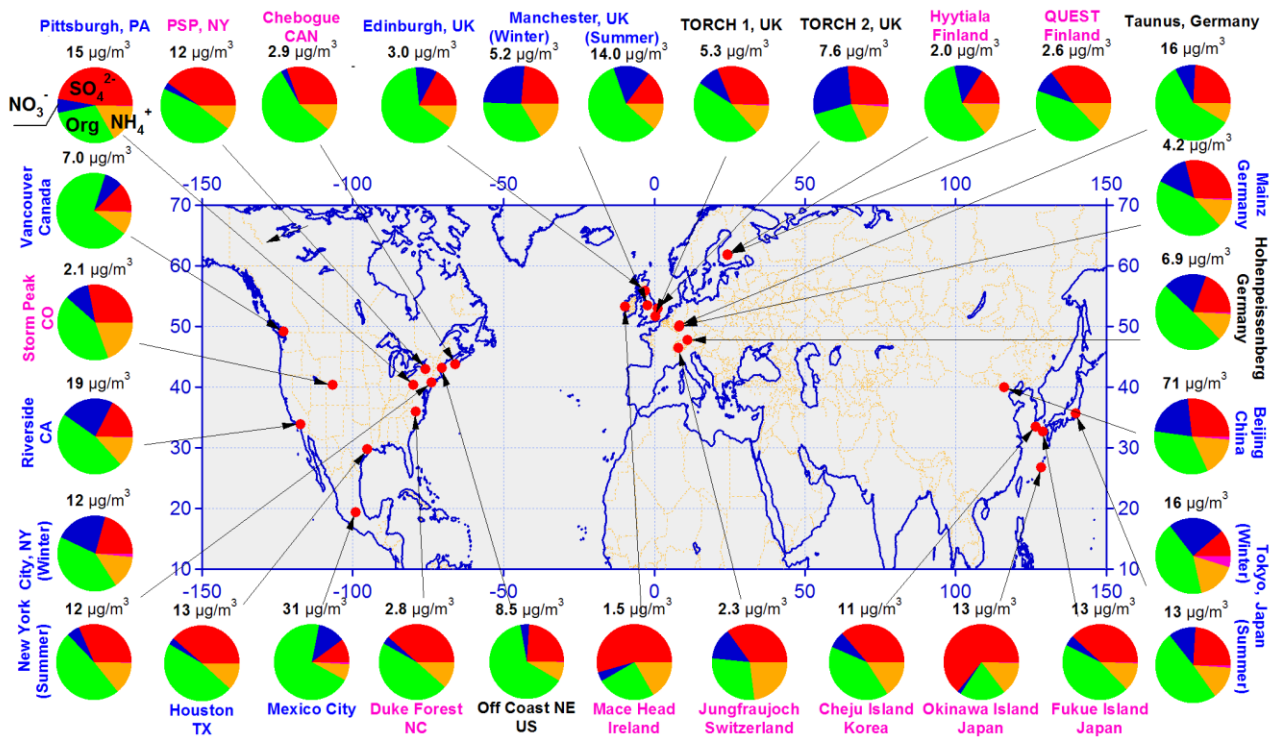


Figure 1.2 Composition des aérosols non-réfractaires d'une PM₁ à travers le monde déterminée par l'AMS.⁴

1.1.2 Études de la formation des SOA

Les OA peuvent être catégorisés en deux groupes selon leurs sources. Les aérosols provenant des moteurs de voitures, de la cuisson ou bien des phénomènes naturels/biogéniques sont nommés les aérosols organiques primaires (POA) s'ils sont directement émis dans l'atmosphère. De l'autre côté, les aérosols organiques secondaires (SOA) sont les produits résultant de diverses réactions chimiques survenues dans l'atmosphère, tels que la condensation, la nucléation et l'oxydation.⁶ Les précurseurs des SOA sont habituellement des

composés en phase gazeuse, par exemple, les composés organiques volatils (VOCs). Des mesures de la composition des OA à travers le monde ont déjà été rapportées dans la littérature et les résultats obtenus à l'aide d'un spectromètre de masse d'aérosols (AMS) sont montrés dans la figure 1.3. La fraction ayant la couleur grise représente les OA de type hydrocarbures (HOA) tandis que l'autre contribution correspond aux OA oxydés (OOA). Ces deux compositions sont l'équivalent des POA et des SOA respectivement. La concentration moyenne des OA est proportionnelle à la densité de la population étant donné que les activités anthropogéniques contribuent fortement à formation des aérosols.

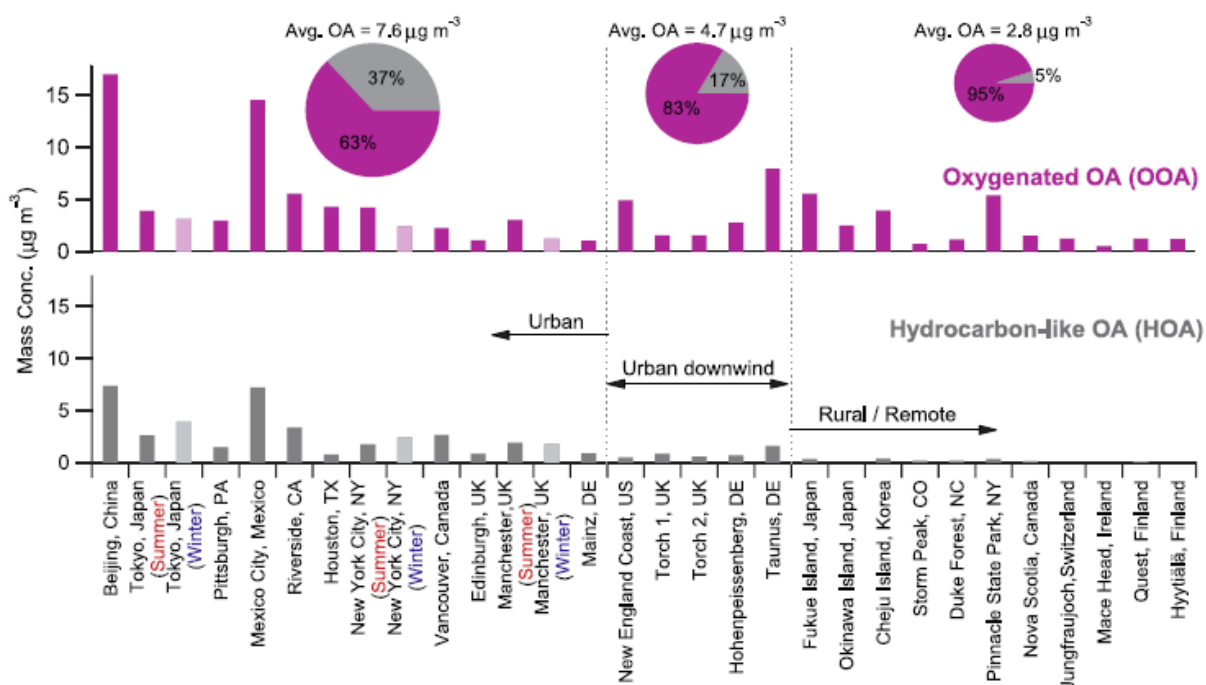


Figure 1.3 Composition des aérosols organiques à travers le monde⁴

Comme les OA représentent la majorité de la composition d'un aérosol (voir figure 1.2), le sujet de recherche est centré sur les OA et plus particulièrement sur les SOA. En effet, la figure 1.3 suggère que les SOA sont prédominants dans les 3 régions observées. Les OA, donc les SOA, ont un effet négatif sur la santé humaine⁷ et ils jouent un rôle important dans le bilan énergétique mondial.⁸ Ces deux aspects seront traités plus en détail dans les prochaines sections. Une compréhension de l'origine et de la formation des SOA est nécessaire pour avoir une meilleure connaissance de leur impact sur la santé et le climat.

1.1.3 Impact sur la santé

Il a été observé au cours du dernier siècle que des épisodes sévères de pollution atmosphérique, dues à des activités anthropogéniques, augmentaient de façon significative les maladies et le taux de mortalité de la population.⁹ Des études récentes ont été rapportées que la pollution atmosphérique cause 5,5 millions de décès par année dans le monde.¹⁰ De plus, la moitié de ces décès surviennent en Chine et en Inde qui sont des pays en forte croissance économique.¹¹ Les causes principales de cette pollution viennent des particules émises par les centrales et de la combustion des moteurs et du bois, dont les matières particulaires ayant un rayon égal ou moindre à 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$). Sa valeur limite est fixée entre 25 et 35 $\mu\text{g m}^{-3}$ (30 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour les standards pancanadiens)¹². L'organisation mondiale de la Santé (OMS) recommande, pour les $\text{PM}_{2,5}$, une valeur moyenne annuelle de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ et une valeur moyenne de 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ sur 24 heures comme seuils.¹³ Selon le bilan environnemental de la qualité de l'air publié en 2014, les $\text{PM}_{2,5}$ et l'ozone sont les principaux polluants contribuant à la mauvaise qualité de l'air à Montréal.¹² Les $\text{PM}_{2,5}$ constitue l'intérêt de la recherche présenté dans ce mémoire, donc l'ozone ne sera pas discuté en profondeur.

Il est possible de visualiser la taille réelle d'une PM en utilisant un cheveu ou un grain de sable comme référence (voir figure 1.4 ci-dessous).¹⁴ Un cheveu a un diamètre pouvant varier de 50 à 70 μm , soit 5 à 7 fois la grosseur d'une particule de 10 μm (représenté par les sphères bleues). La poussière est un exemple de PM_{10} . Les $\text{PM}_{2,5}$, représentées en sphères roses sont plus petites (4 fois moins la grosseur des PM_{10}) peuvent seulement être vues qu'à l'aide d'un microscope. En raison de leur petite taille, ces deux types de PM sont facilement inhalés par l'être humain et se déposent par la suite dans les alvéoles pulmonaires pour ensuite se rendre dans le sang. Le système respiratoire est donc perturbé et plusieurs maladies respiratoires et cardio-vasculaires en déroulent. Les exemples sont l'athérosclérose, l'AVC et l'infarctus.⁷ Il a même été rapporté dans les nouvelles que la pollution atmosphérique est classée comme le 4^e plus grand facteur de décès.¹⁰

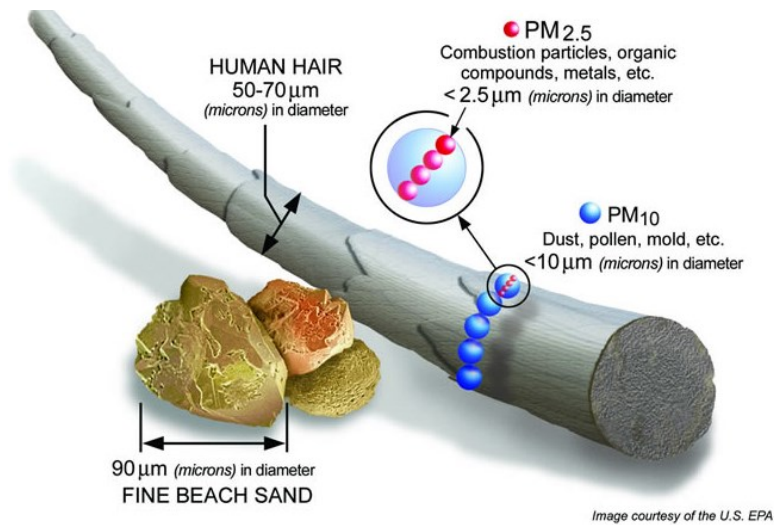


Figure 1.4 Comparaison de la taille des PM₁₀ et PM_{2,5} avec un cheveu et un sable de plage. Figure tirée du site de l'*Environmental Protection Agency* des États-Unis, EPA.¹⁴

Des chercheurs, dont Pope et al., ont étudié la corrélation entre l'espérance de vie et la concentration des PM_{2,5} afin de mieux comprendre l'effet à long terme lors de l'exposition à ces particules.¹⁵⁻¹⁶ Un des résultats obtenus suite à cette étude est affiché dans la figure 1.5, où le graphique montre l'impact des PM_{2,5} sur l'espérance de vie à travers quelques villes aux États-Unis. Le recensement a été effectué entre les années 1978 et 1982. Il est à remarquer que la concentration des PM_{2,5} mesurée dans les 3 villes affichées sur le graphique dépasse la valeur seuil recommandée par l'OMS qui est de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ comme mentionné plus tôt. De plus, l'espérance de vie diminue à une concentration élevée de PM_{2,5}. Les conclusions tirées de cette étude démontrent bel et bien que les PM augmentent la probabilité de développer des maladies cardio-vasculaires.¹⁶

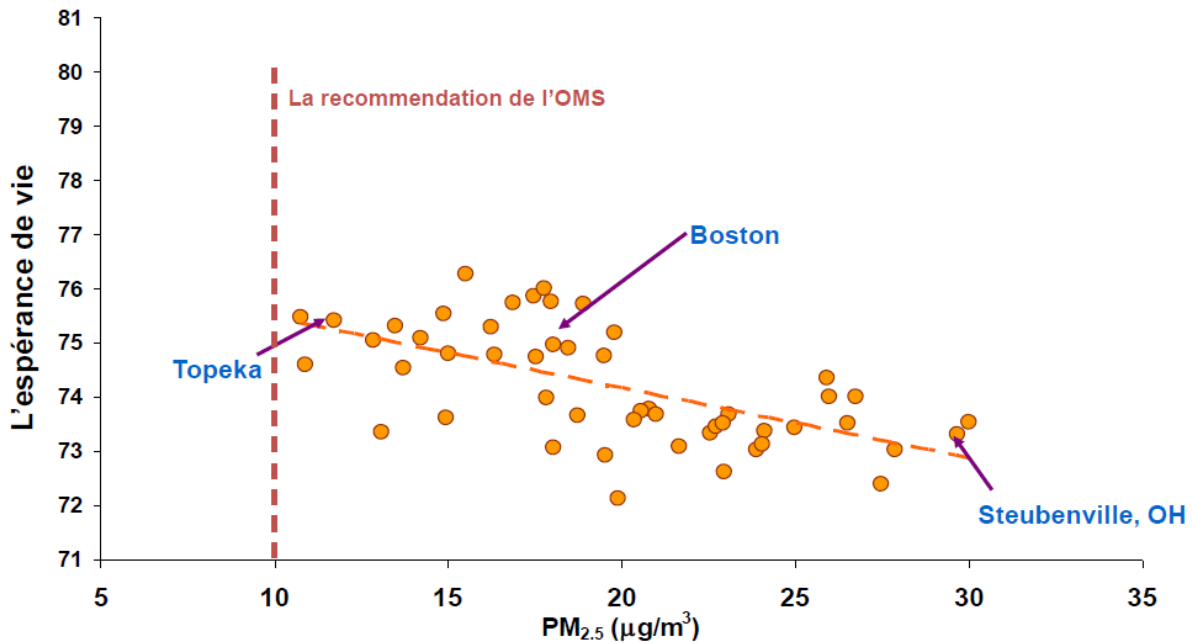


Figure 1.5 Observation de l'espérance de vie entre 1978 et 1982 à travers les villes aux États-Unis.¹⁵

Les études de Pope et al. ont également démontré une amélioration de l'espérance de vie entre les années 1997 et 2001 aux États-Unis (voir figure 1.6). De plus, des concentrations en dessous de la valeur seuil ont été enregistrées et elles ont diminué par rapport à la période montrée dans la figure 1.5. L'augmentation de l'espérance de vie peut s'expliquer par les moyens employés pour réduire la concentration de PM_{2.5}. En effet, comme il est montré sur les figures 1.5 et 1.6, une corrélation entre les concentrations de PM_{2.5} et l'espérance de vie est présente pour les deux périodes.¹⁶⁻¹⁷

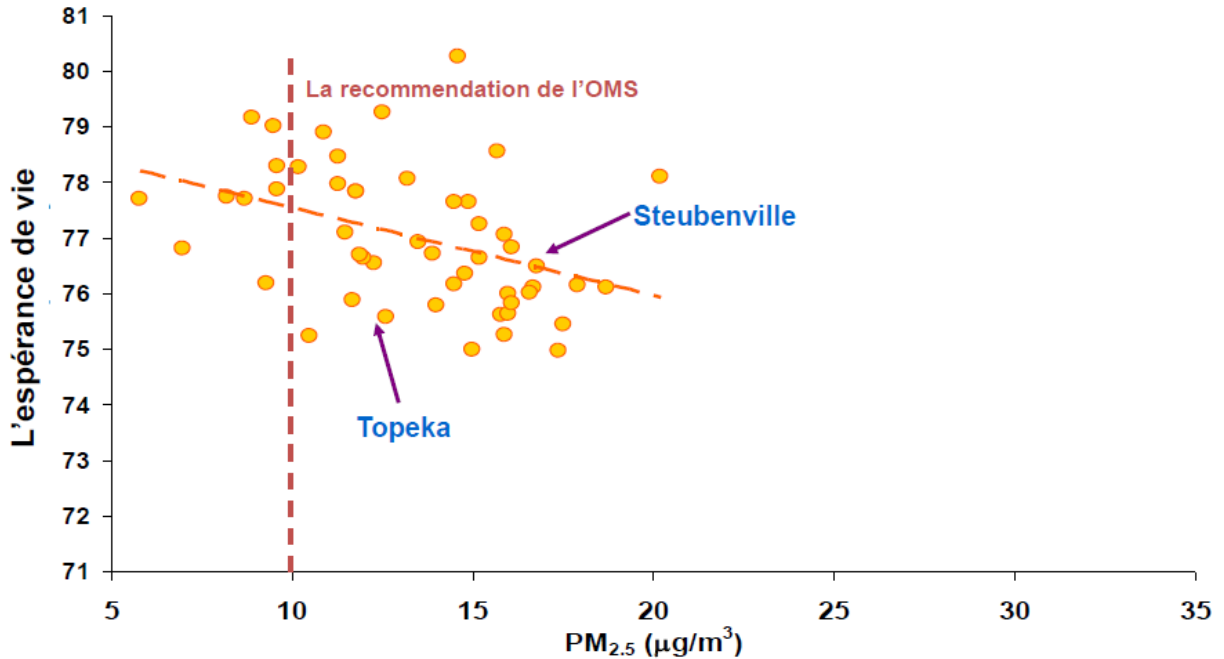


Figure 1.6 Observation de l'espérance de vie entre 1997 et 2001 à travers les villes aux États-Unis.¹⁵

1.1.4 Impact sur le climat

Dépendamment de leur composition et de leurs propriétés optiques, les aérosols peuvent absorber ou diffuser les rayons solaires. Ils ont un impact sur le climat de façon directe et indirecte. La façon directe implique l'exposition des aérosols directement aux rayons solaires. Par exemple, le carbone noir (sous forme de suie) est un type d'aérosols qui absorbent les rayons solaires, pouvant ainsi réchauffer l'atmosphère. Il est à noter également qu'après une certaine accumulation du carbone noir dans l'atmosphère, ce dernier forme une couche qui empêche une partie des rayons solaires de se rendre sur la surface de la terre. Un refroidissement de la planète se produit mais seulement en basse altitude tandis que la chaleur reste en haute altitude. De plus, des particules de carbone noir provenant de la pollution industrielle peuvent se déposer sur les surfaces de neige et de glace. Leur dépôt provoque une altération de la réflectivité de la surface et diminue l'albédo (la quantité de rayon solaire diffusée par une surface par rapport à la quantité de rayon solaire reçue au total sur la surface). Ce processus peut accélérer la fonte de la neige et de la glace (e.g. les glaciers en Arctique).¹⁸ Les aérosols ont donc un effet important sur les cycles hydrologiques.¹⁹ Il existe également un

effet « semi-direct » des aérosols sur le climat où le carbone noir émis dans l'atmosphère absorbe les rayons solaires qui mène à l'évaporation des gouttelettes de nuages à proximité. La formation des nuages est donc inhibée.²⁰ Les autres types importants d'aérosols, dont le sulfate, le nitrate, les poussières minérales et les OA ont une tendance à diffuser les rayons solaires dans l'espace, refroidissant ainsi le climat.

Les aérosols ont un effet indirect sur le climat en interagissant avec les nuages et en altérant leurs propriétés, telles que leur forme et leur albédo. Ils agissent comme des noyaux d'ensemencement pour la condensation des gouttelettes de nuage. Ces gouttelettes formées par l'intermédiaire des aérosols sont plus petites et diffusent davantage les rayons solaires étant donné qu'elles ont une plus grande surface de contact. Par conséquent, l'albédo des nuages augmente pour contribuer à un refroidissement du climat. Il a également été observé qu'un nuage pollué affiche une couleur plus blanc que celui dans une atmosphère propre.^{19, 21} Les aérosols perturbent également la quantité de précipitation et ainsi la durée de vie du nuage. La petite taille des gouttelettes ne permettent pas la coalescence entre elles afin de les faire tomber sous forme de pluie. Les nuages demeurent donc plus longtemps dans l'atmosphère, accentuant encore plus le refroidissement du climat.^{19, 22} Ce phénomène se nomme l'effet Albrecht en l'honneur du chercheur ayant effectué des travaux sur la relation entre les aérosols et la durée de vie des nuages.²³ Sachant que les aérosols contiennent plusieurs espèces de particules, il s'avère donc très difficile de déterminer leur effet global sur le climat avec certitude parce que l'effet direct et indirect dépend de leur composition.

Le tableau présenté à la figure 1.7 a été publié en 2014 par l'organisme *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) et montre les effets de différentes espèces atmosphériques sur le climat, défini par le forçage radiatif (en $W m^{-2}$).⁸ Si le forçage radiatif a une valeur plus élevée que 0, cela signifie que les composés atmosphériques contribuent au réchauffement de la planète. Dans le cas contraire, un forçage radiatif ayant une valeur négative signifierait que les composés atmosphériques refroidissent le climat.

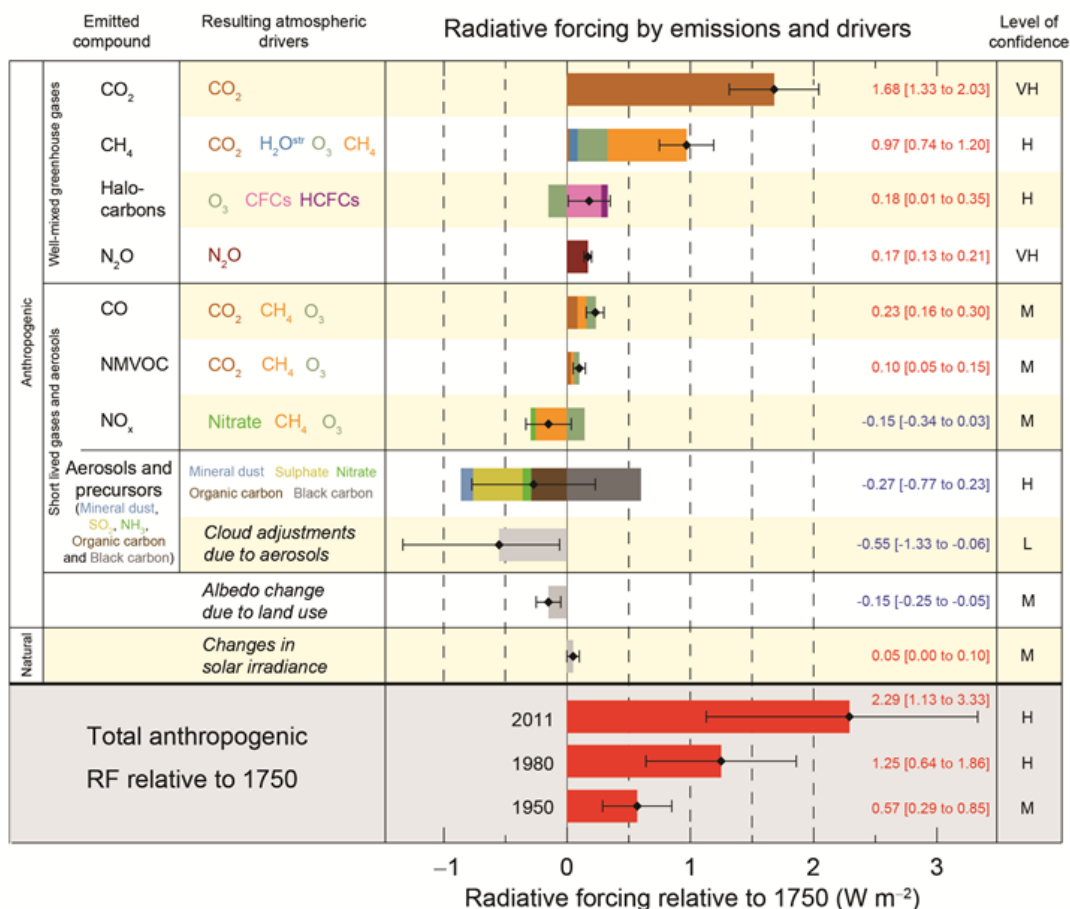


Figure 1.7 Effet des espèces atmosphériques sur le climat.⁸

Les 4 premiers groupes en haut du tableau (CO₂, CH₄, halocarbones, N₂O) sont les gaz à effet de serre, et il est connu qu'ils contribuent presque tous au réchauffement de la planète. Le deuxième groupe contient les gaz et les aérosols ayant un temps de vie d'une durée plus courte que celui des gaz à effet de serre. Dans ce groupe, il est possible de remarquer que la plupart des types d'aérosols (sauf le carbone noir) et les nuages (précisément l'interaction entre les nuages et les aérosols) ont un forçage radiatif plus bas que 0. Il a été décrit précédemment que les aérosols pouvaient à la fois absorber ou diffuser les rayons solaires dépendant de leur composition. Selon le tableau publié dans le rapport de l'IPCC, les aérosols contribueraient globalement au refroidissement du climat. Cependant, les aérosols présentent une très grande incertitude par rapport aux autres espèces présentes dans le tableau.⁸ Les connaissances sur les aérosols sont très limitées à ce jour. Cette lacune est la motivation du projet de recherche présenté dans ce mémoire, qui est de comprendre la chimie des aérosols afin de mieux évaluer

leur impact sur le climat. Il est utile de rappeler que le forçage radiatif des aérosols montré dans ce tableau représente la moyenne de plusieurs endroits puisque leur concentration et leur composition varient d'une région à une autre.² Plus bas dans le tableau de l'IPCC sont affichés l'effet de tous les composés au total sur le climat. Ces résultats démontrent bien le réchauffement climatique depuis 1750 du fait que le forçage radiatif ne cesse d'augmenter au fil des années. Or, il est possible de remarquer que l'incertitude relative du forçage radiatif est constante pour les trois années affichées sur le tableau.

1.1.5 Caractérisation des aérosols

1.1.5.1 Spectrométrie de masse à aérosols (AMS)

Une caractérisation de la composition chimique des aérosols est nécessaire afin de mieux comprendre leur effet potentiellement nuisible pour l'être humain et leur impact sur le climat comme il a été décrit précédemment. Cependant, leur composition très complexe rend leur quantification et leur caractérisation difficile. Or, il est seulement possible d'identifier une fraction (environ 10 %) des OA analysés par GC/MS.²⁴ Il est donc utile d'utiliser un appareil permettant d'obtenir les informations quantitatives en temps réel sur la distribution de masse en fonction de la taille des particules ainsi que sur leur composition chimique. Plusieurs techniques possédant ces critères pour quantifier les aérosols ont fait leur apparition récemment.²⁵ Parmi celles-ci se trouvent l'AMS, un appareil ayant une bonne sensibilité pour obtenir des informations quantitatives en temps réel sur la distribution de taille des composés semi-volatils présents dans les aérosols.²⁶

Jusqu'à présent, le type d'appareil le plus utilisé est l'AMS couplé à un thermodésorbiteur, et avec l'ionisation à impact électronique (EI) comme source d'ionisation. L'analyse s'effectue ensuite à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire (Q-AMS).²⁷ Ce type d'AMS a été développé par une compagnie à Boston qui se nomme *Aerodyne Research Inc* et cet instrument est souvent référé comme l'AMS Aerodyne dans plusieurs publications scientifiques.^{25, 28-29} Cependant, l'AMS Aerodyne peut seulement mesurer les aérosols non réfractaires. Autrement dit, seulement des composés semi-volatils comme le SO₂, le NO₃ et les OA (résultats obtenus pour la figure 1.2) sont détectés par l'AMS.^{4, 25} Une autre version a été reportée plus tard en utilisant spectromètre à temps de vol (ToF-AMS) plutôt que Q-AMS.^{27, 30}

Le ToF-AMS offre un spectre MS complet avec une meilleure résolution pour chaque ion. De plus, sa sensibilité par rapport au Q-AMS est 30 fois plus grande.^{27, 29} Il est à noter aussi que l'AMS utilise aussi d'autres types de MS²⁹, mais qui ne seront pas discutés en profondeur dans le cadre de ce mémoire.

Le schéma général d'un AMS Aerodyne est montré à la figure 1.8 ci-dessous.³¹ Le principe du Q-AMS et du ToF-AMS est très similaire et ne se différencie que par le type de MS présent dans l'appareil. Le débit des aérosols à l'entrée d'AMS est limité par le diamètre de l'orifice qui mesure 100 μm . Ensuite, cet échantillon d'air se retrouve dans une lentille aérodynamique où les aérosols vont passer à travers plusieurs ouvertures qui permettront de les faire converger en un faisceau étroit. Lorsque ce faisceau d'aérosols quitte la lentille aérodynamique, ceux-ci se retrouvent dans une chambre sous-vide. Une différence de pression avec l'air ambiant est ainsi créée, causant une accélération des aérosols dû à leur inertie jusqu'au hacheur.

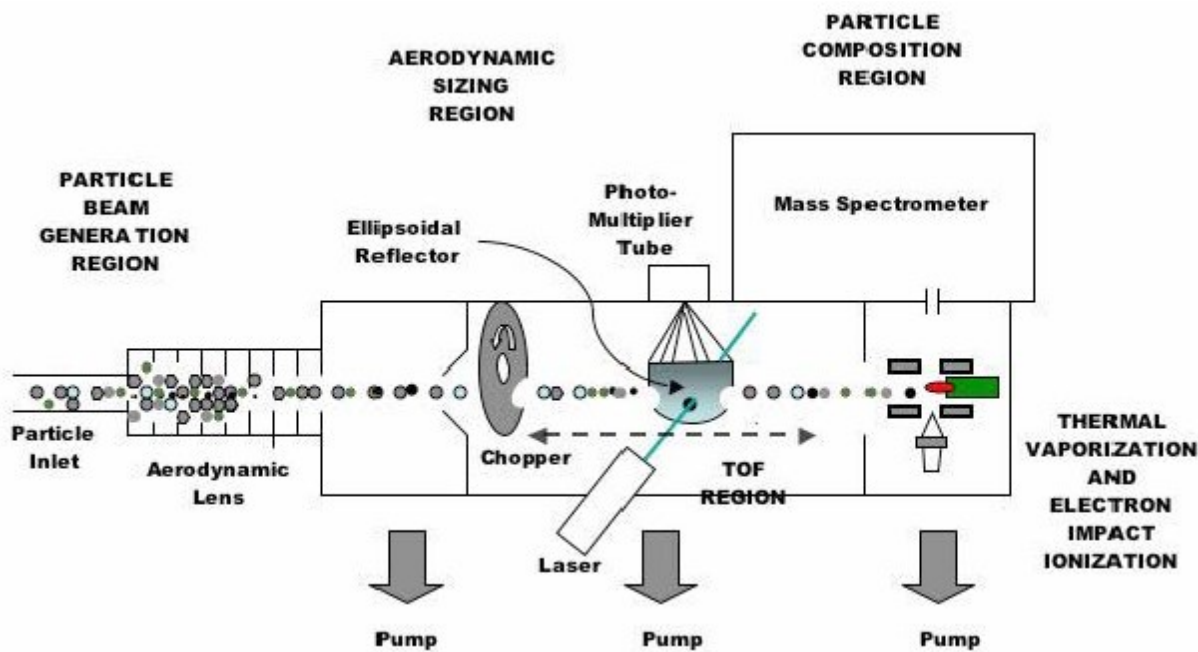


Figure 1.8 Schéma général du spectromètre de masse à aérosols (AMS) d'Aerodyne³¹

Le hacheur contient 2 fentes situées à 180° de l'une par rapport à l'autre et il peut se retrouver dans 3 configurations différentes. Le hacheur peut soit se positionner d'une façon à bloquer complètement le faisceau, soit le laisser passer complètement ou partiellement. Ainsi,

une séparation des particules s'effectue en fonction de leur vitesse de déplacement qui peut être mesurée par le temps de vol entre le hacheur et le détecteur. La vitesse des particules est inversement proportionnelle à leur masse donc une particule de grande taille se déplacera plus lentement.

Après avoir franchi la région du temps de vol aérodynamique, les particules, en ordre croissant de leur taille sont chauffées à 600 °C à l'intérieur d'un tube en céramique enroulé d'un fil de tungstène²⁸ et les composés volatils ou semi-volatils s'évaporent instantanément (à l'échelle de μm seconde). Les composés non-volatils comme le carbone noir, le NaCl et certains métaux ne s'évaporent pas et sont difficilement observables par AMS. Ensuite, au même endroit que la surface chaude, les composés évaporés sont transformés en ions positifs par impact électronique (EI) et sont transmis au MS. Ces ions sont séparés par le quadripôle ou le temps de vol, dépendamment du type de MS utilisé, avant de se rendre au détecteur. Grâce au MS, il est possible de déterminer la composition des aérosols ainsi que leur distribution de masse.

Récemment, d'autres travaux ont utilisé la factorisation de matrice positive (*Positive Matrix Factorization* en anglais, PMF), afin de faire le traitement mathématique suite à l'analyse des aérosols par AMS.³²⁻³⁵ Le PMF est un modèle ou une analyse de factorisation très utilisé dans le domaine de la pollution de l'air lors de l'identification et de la caractérisation des sources. L'identification des composés d'OA par l'analyse PMF s'effectue en se basant sur leurs spectres MS obtenus.³⁴

1.1.5.2 Quantification des concentrations atmosphériques des VOCs et IVOCs

Comme il a été mentionné dans la section précédente, les VOCs sont les précurseurs des SOA, mais ils sont également responsables de la formation de l'ozone troposphérique. De plus, ils ont aussi une contribution à la formation du smog.³⁶ Ainsi, ils présentent indirectement un risque pour la santé humaine et nuisent à la végétation, d'où l'intérêt de les doser. Les VOCs sont généralement formées d'au moins un atome de carbone et d'hydrogène que l'on trouve dans l'air à l'état gazeux. Ils peuvent être classés en 5 familles: les alcanes, les aldéhydes/cétones, les hydrocarbures aromatiques, les alcènes/alcynes et les hydrocarbures halogénés.³⁷ Ceux-ci sont émis dans l'atmosphère par des activités anthropiques et

biogéniques. Or, Environnement Canada a mis des normes en place pour réduire leurs émissions et a même établi des concentrations limites des VOCs.³⁶ En raison de leur grande volatilité qui peut nuire à l'analyse, un dosage par GC/MS serait le plus approprié à utiliser pour connaître leur concentration dans l'atmosphère. Cette technique requiert l'utilisation d'un échantillon qui s'évaporerait dans la plage de températures fournie par l'appareil.³⁸

L'analyse des VOCs peut être effectuée en flux gazeux continu directement sur le site, donc *in-situ*. Cela permet de suivre en temps réel les émissions de VOCs d'une source fixe. De plus, si le délai entre l'échantillonnage et l'analyse est long, les VOCs peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles ou O₃ par exemple, ce qui fausserait les mesures de leur concentration initiale. La première étape est l'échantillonnage de l'air. Les échantillons des VOCs recueillis à l'aide d'un appareil d'échantillonnage d'air sont transférés dans un tuyau en verre à un débit de 2000 L/min jusqu'au collecteur. Des raccords filetés en verre sont placés le long de la partie horizontale du collecteur afin de relier les conduites en téflon perfluoroalkoxy (PFA) qui acheminent l'air jusqu'à l'instrument d'analyse.³⁹

L'échantillon d'air provenant du collecteur doit passer à travers d'un système d'analyse (voir le schéma sur figure 1.9) avant d'être injecté dans la colonne chromatographique, car la concentration de l'analyte est très faible (à l'état de trace). Ce système contient deux trappes: la première est la trappe d'échantillon formée de tubes Silcosteel (ce système est en fait un thermodésorbiteur) qui sont composés de perles en verre et des sorbants de carbone. Ces sorbants servent à concentrer l'analyte. L'échantillon d'air passe d'abord à travers cette trappe qui est maintenue à une température de 20 °C. Le débit de l'échantillon à travers la trappe est de 100 cm³/min et est contrôlé par plusieurs régulateurs de débit massique. L'échantillonnage dans la trappe dure 5 minutes avant que celle-ci soit chauffée à 250 °C. Le tube est purgé à l'hélium à un débit de 2.7 cm³/min et l'analyte est dirigé vers une trappe cryogénique, la deuxième trappe du système, ayant une température de -165 °C (à l'aide du CO₂ ou d'azote liquide).⁴⁰ L'analyte est dans ce cas condensé à une température d'environ 150 °C de moins que son point d'ébullition. L'analyte en question, donc les VOCs, se condense plus rapidement que les autres composés dans la matrice. Ensuite, la trappe cryogénique se réchauffe rapidement à 100 °C afin de pouvoir injecter l'échantillon dans la colonne chromatographique.⁴¹ L'analyte migrera plus lentement que les autres

composés dans la matrice vu que ceux-ci ont une température d'ébullition plus basse. En utilisant la trappe cryogénique, il est possible de remarquer qu'une séparation des produits sera encore plus efficace. Elle est fréquemment utilisée lors des analyses par GC afin d'améliorer la limite de détection, le ratio signal sur bruit et pour diminuer la largeur des pics chromatographiques.⁴⁰

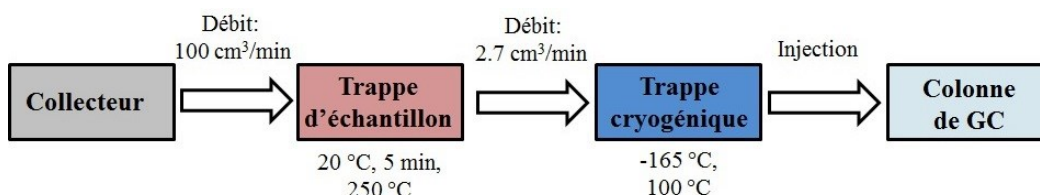


Figure 1.9 Schéma du système analytique utilisé durant l'échantillonnage avant l'analyse par GC/MS³⁹

La chromatographie en phase gazeuse est réalisée avec une colonne de HP-624 (fréquemment utilisées pour des analyses environnementales diverses). C'est une colonne moyennement-polaire (voir sa composition sur la figure 1.10) en raison du groupement CN. Le dosage des VOCs est un des exemples de son utilisation, et cette colonne possède une phase stationnaire spécifique pour analyser même les composés les plus volatils et permet de réduire la largeur des pics.⁴² La plage de température de la colonne est de -10 à 260 °C,⁴³ ce qui correspond à la rampe de température utilisée pour séparer les composés. La colonne est d'abord chauffée à 35 °C et maintenue pendant 5 minutes, suivie d'un taux de chauffe de 10 °C/min, de 35 à 200 °C. Cette température maximale est maintenue pendant 3.5 min. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.^{39, 41} Les composés ayant la plus basse température d'ébullition et la plus basse polarité migreront plus vite dans la colonne jusqu'au détecteur, qui ici, est un MS.

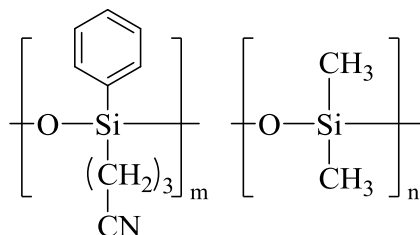


Figure 1.10 Composition de la phase stationnaire de la colonne HB-624⁷

Le spectromètre de masse utilise la détection en mode SIM (*Single Ion Monitoring* en anglais) pour obtenir un maximum de sensibilité et une détection de limite très basse.^{39, 41} L'analyseur utilisé à la fin du spectromètre est le quadropôle linéaire (d'où vient l'abréviation GC/QMS). De ce fait, chaque ion avec un rapport masse/charge (m/z) spécifique se rend au détecteur à tour de rôle.⁴⁴ Les VOCs détectés et quantifiés sont les suivants dans l'ordre de l'élution: isoprène, un des VOCs typiques, le méthacryaldéhyde et le butenone (produits par l'oxydation de l'isoprène avec O_3 ou le radical hydroxyl). Également le 1-chloro-3-méthyl-3-butène-2-one et le chlorométhylbuténal sont également quantifiés car ils sont formés par l'oxydation de l'isoprène avec le radical chlorure.⁴¹ Les composés ayant un atome de chlore vont migrer plus lentement car ils sont plus retenus par la phase solide et sont plus polaires. Il est à noter que d'autres VOCs que ceux nommés précédemment sont également mesurés mais ils ont une concentration plus petite.

L'échantillonnage et l'analyse des IVOCs suivent une procédure différente de ceux des VOCs mais le principe reste le même. Une description détaillée de la quantification des IVOCs peut se retrouver dans une publication de Zhao et al. en 2014.⁴⁵ Les IVOCs sont prélevés dans l'air ambiant à travers un tube adsorbant à un débit de 0,5 L/min. Le nombre de tubes utilisés peut varier à chaque expérience effectuée. Durant l'échantillonnage, un tube a été exposé à l'air ambiant sans le débit d'échantillonnage de la pompe et celui-ci servait de blanc pour l'expérience. Cela permettait d'estimer la diffusion des composés organiques à l'intérieur du tube pour chaque prélèvement. Tous les tubes utilisés durant l'expérience ont été corrigés par le blanc. Une fois l'échantillonnage complété, les tubes sont bouchés et conservés à une température de -18 °C jusqu'à l'analyse. Les IVOCs sont analysés par GC/MS couplé à un thermodésorbeur (TD).

Avant l'injection des échantillons dans l'instrument, un volume connu de solution deutérée a été ajouté dans chaque tube comme étalon interne afin de suivre l'efficacité de la TD. Les composés organiques sont désorbés des tubes à l'aide de l'hélium qui s'écoule à un débit de 50 mL min⁻¹. L'unité de TD est d'abord chauffée de 30 à 275 °C à un taux de 60 °C/min et la température de 275 °C est maintenue pendant 5 minutes. Les composés qui ont été désorbés sont enrichis par un système d'injection de refroidissement à -120 °C avant d'être injecté dans le GC/MS. Le système de refroidissement se réchauffe de -120 à 320 °C et cette

température est maintenue pendant 3 minutes. Durant l'injection, la température du four du GC est maintenue à 60 °C et le transfert des composés organiques dans la colonne capillaire s'effectue à un débit de 1,2 mL/min. Ensuite, la rampe de température de la colonne utilisée pour séparer les composés est de 60 °C à 320 °C d'où la température maximale est maintenue pendant 5 minutes. L'identification des IVOCs par MS est basée sur le temps de rétention de chaque composé et leur structure est déterminée à l'aide des spectres de masse mesurés.

Il est primordial que les appareils et les tubes utilisés durant l'analyse soient dépourvus de contaminants car cela peut créer des interférences qui fausseraient les résultats. Le gaz vecteur doit être d'une haute pureté (>99.995 %) afin d'éviter de laisser des contaminants sur la colonne.⁴³ De plus, la concentration des VOCs varie très rapidement au niveau quantitatif et temporel. L'instrument utilisé doit donc avoir une vitesse de réponse très rapide afin de mieux analyser ces analytes avec une bonne précision et exactitude.³⁸

1.2 Modélisation des SOA

Plusieurs travaux sur le terrain^{39, 46} et des expériences dans les laboratoires ont été effectués⁴⁷⁻⁴⁸ afin d'étudier en profondeur les propriétés des aérosols. Les mesures obtenues sur le terrain donnent l'information quantitative sur la concentration des espèces, leur émission et leur déposition. De plus, il est possible de déterminer la qualité de l'air à un endroit et à un temps précis. Cependant, les résultats obtenus par ces travaux ne permettent pas de déterminer à partir de quel(s) précurseur(s) ces aérosols sont formés et leur contribution à la pollution d'air.⁴⁹ De plus, comme il est montré dans le tableau provenant de l'IPCC (voir section 1.1.4), la grande incertitude des aérosols proviennent des connaissances limitées de leur source qui ne peut pas être identifiée par des mesures ou des techniques analytiques traditionnelles. Or, des travaux de modélisation ont été développés afin de mieux caractériser les polluants principaux et prédire leur effet à court et long termes sur le climat et la qualité de l'air. La modélisation permet aussi de mieux comprendre les mécanismes de formation des produits secondaires, dont les SOA qui sont le sujet de ce mémoire.⁶

La modélisation est basée sur des données météorologiques et des paramètres chimiques qui ont été déterminés dans des chambres de simulations atmosphériques ou chambres à smog. Plusieurs agences et organismes gouvernementaux ayant pour tâches de

contrôler la pollution de l'air ont conçu des modèles de la qualité de l'air. Ceux-ci incorporent également des données obtenues sur le terrain comme l'inventaire des émissions des précurseurs des polluants. La combinaison de tous ces éléments forment donc un modèle mathématique. Les algorithmes utilisés décrivent les phénomènes chimiques et physiques qui influencent les polluants lorsque ceux-ci se dispersent et réagissent dans l'atmosphère.

1.2.1 Modèles traditionnels

Les premiers modèles élaborés pour la formation des SOA ont seulement considéré les VOCs comme précurseurs. Les VOCs, une fois émis dans l'atmosphère, réagissent avec les radicaux présents, tels que les $\bullet\text{OH}$ et l'ozone, pour former des produits moins volatils, c'est-à-dire, des composés organiques semi-volatile (*Semi-Volatile Organic Compounds* en anglais, SVOCs). Le rendement de l'oxydation est déterminé et basé sur les expériences effectuées dans les chambres à smog, comme il a été décrit dans la section 1.2.2. Les composés semi-volatils, tout comme les produits formés par l'oxydation des VOCs, sont en équilibre entre 2 phases: la phase gazeuse et particulaire (voir section 1.2.2 pour une description détaillée).⁵⁰ Lorsque ces derniers se retrouvent dans la phase particulaire, des SOA sont formés.

Depuis plus d'une décennie, plusieurs chercheurs ont vérifié la performance des premiers modèles en les comparant avec les données des SOA mesurées sur le terrain. En 2006, Volkamer et al. ont publié leurs résultats (voir figure 1.11 ci-dessous) sur cette comparaison.⁵¹ L'axe des ordonnées montre le ratio des SOA mesurés par rapport aux SOA simulés par les modèles en fonction de l'âge photochimique, qui se définit comme le temps intégré d'exposition d'un composé à un radical comme $\bullet\text{OH}$. Comme il est possible de voir, ces modèles proviennent de différentes régions (4 en total sur la figure) lors de la simulation des SOA. Cette figure démontre qu'un ratio égal à 1 indique que le modèle simule une concentration similaire de SOA à celle qui est mesurée à l'air ambiant. Or, les résultats de cette étude affichent pour les 4 modèles un ratio plus élevé que 1, d'au moins un ordre de grandeur. Cela signifie que les modèles sous-estiment la concentration des SOA réellement mesurée et possiblement que les VOCs ne produisent pas assez de SOA pour correspondre aux mesures. Un manque d'autres précurseurs potentiels pourrait être à l'origine de cette lacune.

D'ailleurs, d'autres travaux récents ont démontré que les expériences dans les chambres à smog sous-estimaient les rendements.⁵²

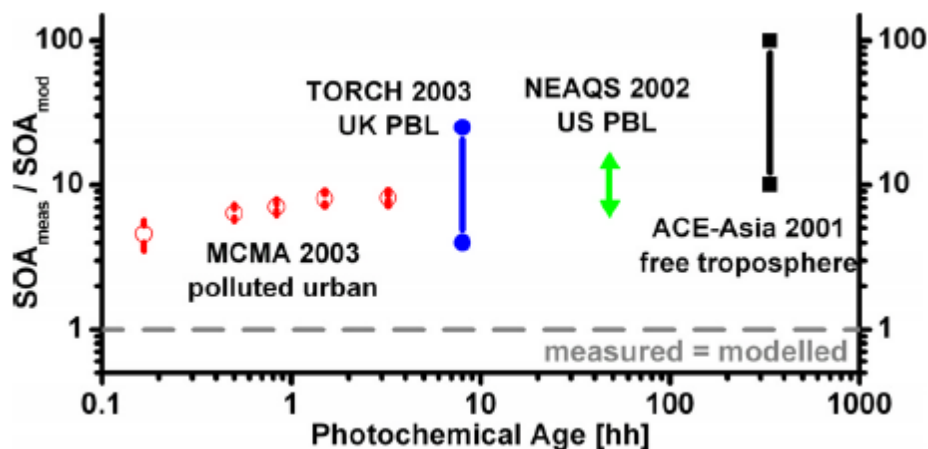


Figure 1.11 Comparaison des ratios SOA mesurés aux SOA simulés entre différents modèles.⁵¹

Toutes les modèles élaborés avant la publication des résultats de Volkamer et al. en 2006 sont maintenant connus comme des modèles « traditionnels ». Afin de mettre en évidence la sous-estimation des SOA, d'autres travaux ont été effectués récemment et la figure 1.12 montre la corrélation entre la concentration des SOA simulés par un modèle traditionnel et les OOA mesurés sur le site de Pasadena en Californie.⁵³ Ce modèle se nomme en anglais le *Community Multi-scale Air Quality (CMAQ) model* et il a été élaboré par l'agence gouvernementale américaine *Environmental Protection Agency (EPA)*. Le modèle CMAQ a été utilisé pour simuler la formation des SOA dans la région et en banlieue de Pasadena. OOA est en fait la somme des SOA nouvellement formées et des SOA ayant un degré d'oxydation très élevée. Dans la figure 1.2, le coefficient de corrélation est égal à 0,73, ce qui est relativement acceptable. Par contre, en observant les concentrations, il est possible de remarquer que les SOA simulés par CMAQ sont très basses comparées aux valeurs des OOA (d'un facteur d'environ 25). Ce résultat démontre une fois de plus la lacune des sources potentielles pour la formation des SOA.

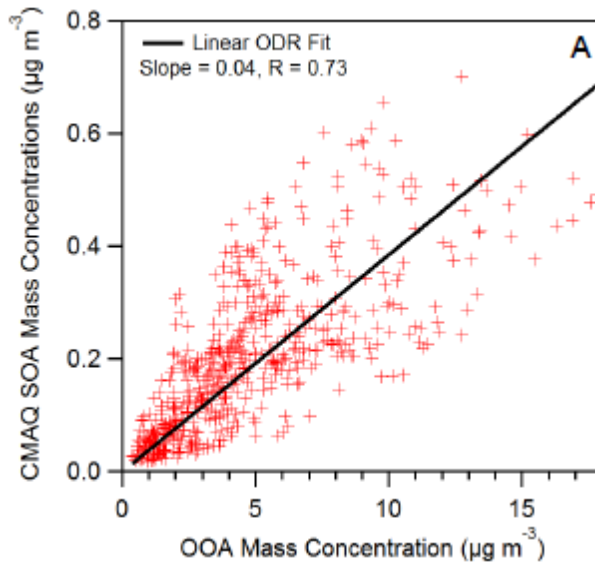


Figure 1.12 Corrélation entre la concentration des SOA simulés par le modèle CMAQ et les OOA mesurés sur le site de Pasadena, CA.⁵³

1.2.2 Chambres à smog

La formation des SOA, surtout par les VOCs, a été étudiée largement dans des chambres à smog.⁶ Ces chambres (généralement en forme de sac) ont été conçues pour simuler la formation des SOA et les oxydations subséquentes dans des conditions similaires à l'environnement. Les paramètres tels que les constantes de vitesses des réactifs (k_{OH}),⁴⁷ les coefficients de partage des espèces dans la phase particule (X_p)⁵⁰ et les rendements des produits (Y et α)⁵⁴⁻⁵⁵ (discutés en détail dans le dernier paragraphe de cette section) sont déterminés lors de ces expériences. Les parois des chambres à smog sont normalement faites en téflon afin de minimiser les réactions entre les espèces gazeuses présentes et le mur.⁶ Les chambres à smog contiennent une source de lumière artificielle, par exemple les lampes UV, afin de générer des radicaux comme les $\bullet OH$.⁵⁶

Avant chaque expérience, la chambre à smog est purgée à l'air pur et sec pendant au moins 24 h. Ensuite, à l'aide d'un tube, les composés d'intérêts ainsi que les réactifs contribuant à la formation des radicaux sont introduits dans la chambre à smog via un tube. Les précurseurs des $\bullet OH$ utilisés définissent les conditions expérimentales (*High-NO_x* si le réactif est l'acide nitreux, HONO, ou *low-NO_x* si le peroxyde d'hydrogène, H₂O₂ est le

précurseur de •OH formés). Il est important de souligner que les paramètres déterminés dans les chambres à smog, tel que le rendement des SOA (α), varient d'une condition expérimentale à une autre.^{34, 54} La concentration des espèces présentes durant les expériences peuvent être suivie et analysée par divers instruments. Le GC/MS, l'AMS et le spectromètre de masse à réaction de transfert de proton (PTR-MS) en sont des exemples.^{29, 54}

En 2009, Chan et al. ont étudié la formation des SOA à partir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs), qui pourraient être des précurseurs potentiels, mais qui ont été omis dans plusieurs modèles auparavant. Les espèces utilisées durant les expériences étaient le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène (1-MN) et le 2-méthyl-naphthalène (2-MN). Les rendements produits par les PAHs ont été déterminés lors de ces travaux en se basant sur une équation (voir eq. 7) où les paramètres pouvaient être ajustés. Cette équation est basée sur l'équilibre d'une espèce entre les phases gazeuse et particulaire:⁵⁷

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC} = M_0 \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i K_{p,i}}{1 + K_{p,i} M_0} \quad (1)$$

Le rendement de SOA total Y est exprimé comme étant le ratio de la masse de SOA formée (ΔM_0) par rapport à la masse d'hydrocarbure (ou de précurseur) réagi. De plus, l'équation peut être réarrangée de façon à exprimer le rendement Y en fonction de la constante de coefficient de partage ($K_{p,i}$). Les autres paramètres de l'équation sont le rendement d'un produit i (α_i) par masse de précurseur qui réagit, et la concentration de masse totale d'aérosols (M_0). Pour les chambres à smog, on considère que la masse totale d'aérosols est égale à la masse de SOA formée ($M_0 = \Delta M_0$).

Les résultats des rendements de SOA formés par les 3 PAHs mentionnés plus tôt sont montrés sur la figure 1.13. La détermination des rendements a été réalisée à partir des données obtenus dans les conditions *High-NO_x* et en considérant que les produits formés sont typiquement au nombre de deux (un seulement pour le 1-MN et 2-MN). Ces données sont ensuite modélisées à l'aide de l'eq. 7 en utilisant un logiciel (par exemple Igor Pro 6.34) afin d'obtenir les paramètres α_i et $K_{p,i}$.

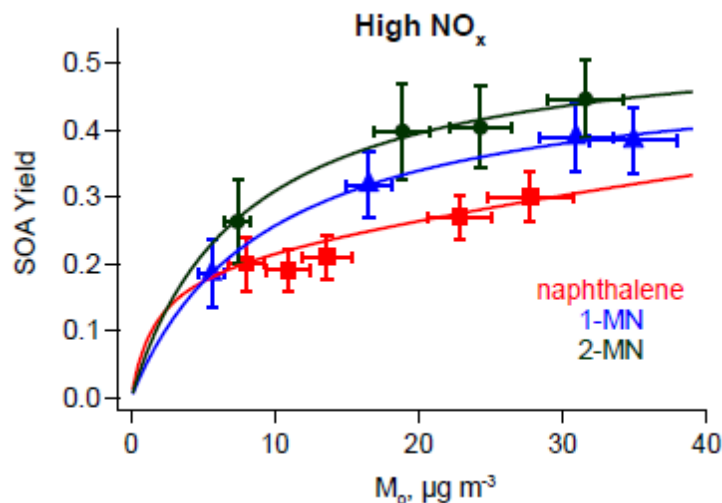


Figure 1.13 Les rendements (Y) du naphthalène, du 1-méthyl-naphtalène et du 2-méthyl-naphtalène en fonction de la concentration de SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$). Les lignes correspondent à l'éq.1 en utilisant les paramètres optimales.⁵⁴

1.2.3 Réacteur à oxydation en flux continu (OFR)

Plusieurs tentatives de mesures ont été effectuées pour mesurer directement les émissions des précurseurs gazeux, comme les VOCs, dans l'atmosphère. En combinant avec les données obtenues des expériences dans les chambres à smog (voir section précédente pour une description détaillée), il est possible de modéliser la formation des SOA à partir des précurseurs connus. Or, des difficultés se sont présentées lors de la mesure des VOCs ayant une masse moléculaire trop élevée pour leur analyse par GC/MS.⁵⁸ De ce fait, d'autres précurseurs potentiels de SOA sont encore inconnus, causant ainsi des incertitudes dans le travail de la modélisation. Il a d'ailleurs été rapporté que contrairement aux précurseurs gazeux inorganiques, tels que le SO_2 et NO_2 , qui sont couramment analysés, il y a plusieurs espèces organiques qui ne sont pas normalement mesurées.⁵⁹ Les chambres à smog ne sont pas conçues pour observer les changements rapides des précurseurs gazeux et déterminer leur degré d'oxydation pour les temps plus longs (par exemple pour quelques heures). La grandeur de ces chambres ainsi que leur temps de réponse longs les empêchent d'être placées sur le terrain afin de les utiliser directement pour analyser l'air ambiant.^{58, 60}

Afin de mieux quantifier la formation des SOA en temps réel de façon directe et rapide, Kang et al. ont introduit pour la première fois le réacteur de masse d'aérosols potentiels (PAM),^{58, 60} maintenant connue sous le nom de réacteur à oxydation en flux continu (OFR). De plus, Ortega et al. ont été les premiers à mettre en application l'OFR pour l'étude de la formation des SOA dans des régions urbaines.⁶¹ Cette méthode a été utilisée dans plusieurs expériences de laboratoire et sur le terrain.⁶²⁻⁶⁴ Elle nécessite l'emploi d'un petit réacteur qui échantillonne l'air ambiant et qui sera par la suite exposé à une concentration élevée d'oxydants (O_3 ou $\bullet OH$) durant une courte période de temps pour former des SOA. L'utilisation d'un OFR présente plusieurs avantages dont deux en particulier par rapport aux chambres à smog: l'adsorption du produit sur les parois du réacteur est négligeable et le temps d'analyse est très court.⁵⁸ Il est donc possible de reproduire la formation des SOA dans des conditions très similaires à l'atmosphère en quelques minutes alors qu'en réalité ces réactions peuvent durer plusieurs jours. La figure 1.14 montre le schéma simplifié du montage du OFR utilisé par Ortega et ses collègues.⁶¹

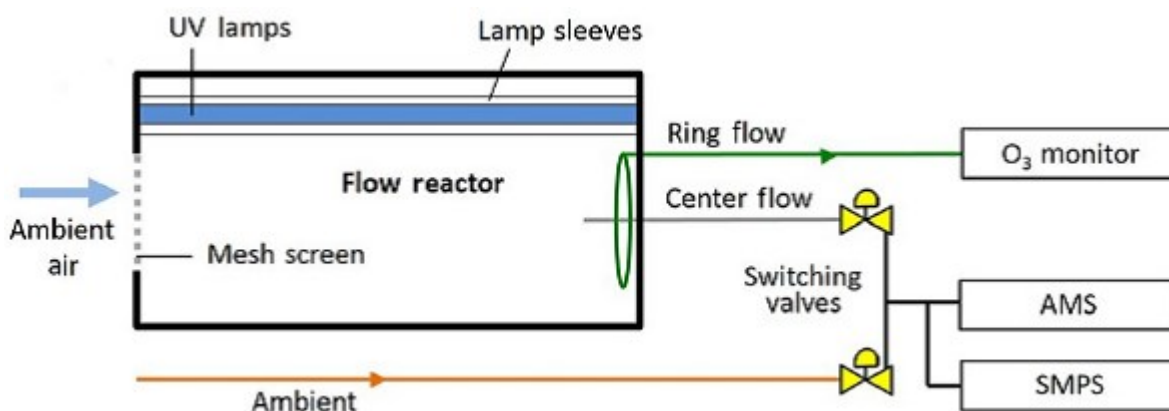
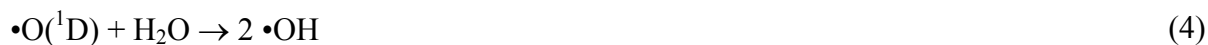


Figure 1.14 Montage du OFR couplé à 3 instruments d'analyse: le moniteur d'ozone, l'AMS et le spectromètre de mobilité électrique (SMPS).⁶¹

L'entrée du réacteur où l'air ambiant est collecté contient un filtre de 14 cm de diamètre recouvert d'une couche de silicone qui bloque les insectes ou les débris qui pourraient s'introduire dans le réacteur. En parallèle se trouve un tube qui échantillonne l'air ambiant et où l'oxydation n'a pas lieu. On peut qualifier cet échantillon « d'air ambiant non-perturbé » afin de le différencier de l'air dans le réacteur. Les 2 types d'échantillons sont mesurés par 2 appareils: l'AMS et le SPMS. Durant l'analyse, les vannes d'échanges

permettent d'alterner la mesure entre les 2 types d'air à tous les 5 minutes. Le troisième appareil, le détecteur d'O₃, mesure la concentration d'O₃ dans le réacteur par l'intermédiaire de l'échantillonneur interne. L'incertitude de cet appareil est de ± 1.5 µg/m³ ou 2 %. À l'intérieur du réacteur se trouvent des lampes UV au mercure à basse pression. Les photons UV émis par cette source vont fournir l'énergie nécessaire à l'O₂ présent dans le réacteur afin de former des radicaux hydroxyles (•OH) (voir les équations ci-dessous).^{63, 65} L'intensité de la lumière UV émise par les lampes est variée durant l'expérience afin de contrôler la concentration des •OH.



Les lampes dans le réacteur peuvent émettre des rayons UV à 2 longueurs d'onde différentes: 185 nm et 254 nm. Au début de l'expérience, seulement l'O₂ est présent dans le réacteur. L'O₃ est formé en 2 étapes lors de la dissociation d'O₂ exposé à des rayons solaires ayant une longueur d'onde de 185 nm. Les produits de cette réaction sont les radicaux O(³P) (éq. 1), qui réagissent immédiatement avec une autre molécule d'O₂ pour former O₃ (éq. 2). Ensuite, cette molécule d'O₃ se dissocie lors de l'absorption de la lumière à 254 nm pour former les radicaux O(¹D) et une autre molécule d'O₂ (éq. 3). Ceux-ci réagiront par la suite avec les molécules d'eau présentes dans le réacteur afin de former les radicaux •OH (éq. 4). Deux molécules de •OH peuvent aussi réagir ensemble pour former des molécules plus stables comme l'eau, provoquant ainsi la destruction des radicaux •OH (éq. 5). Il est encore possible de régénérer les •OH en dissociant la molécule d'eau avec une radiation de 185 nm (eq. 6).

1.2.4 L'approche de la distribution de la volatilité (VBS)

Suite aux résultats de Volkamer et al.,⁵¹ d'autres travaux ont été effectués afin d'améliorer la performance des modèles traditionnels. L'approche de la distribution de la volatilité (*Volatility Basis-set* en anglais, VBS) a été incorporée dans les modèles récents dans le but de mieux expliquer la formation des SOA et la répartition des espèces dans les 2 phases.⁶⁶ Cette méthode remplace l'approche du deux-produits qui a été utilisés dans les modèles précédents.⁵⁴

Selon l'approche VBS, les précurseurs et/ou les SOA sont regroupés selon leur volatilité, qui est exprimée par la concentration de saturation effective, c^* (voir figure 1.15). Les 3 précurseurs potentiels des SOA qui ont été discutés précédemment, dont les SVOCs, les IVOCs et les VOCs sont montrés sur cette figure. À des basses valeurs de c^* se trouve les composés organiques de basse volatilité (*Low Volatility Organic Compounds* en anglais, LVOCs). Les LVOCs sont aussi des précurseurs potentiels des SOA qui subissent des réactions dans la phase particulaire. Ces précurseurs ne sont par contre pas considérés dans le modèle élaboré pour ce travail de recherche puisque les réactions dans les phases particulières n'ont pas été incluses. Sur cette figure, c^* (en $\mu\text{g m}^{-3}$) est exprimé en logarithme. L'axe des ordonnées représente la fraction (F_p) d'un composé ou d'un groupe d'espèces qui se retrouvent dans la phase particulaire. La fraction d'une espèce i , communément appelé le coefficient de partage de la phase particulaire ($X_{p,i}$), peut être calculée par l'éq. 7 (reformulée par Pankow et Donahue)⁵⁰ ci-dessous :

$$X_{p,i} = \left(1 + \frac{c_i^*}{c_{\text{OA}}} \right)^{-1} \quad (2)$$

où c_{OA} représente la masse totale d'OA disponible pour fractionner. Le calcul effectué pour ce coefficient de partage stipule que les aérosols et autres espèces semi-volatiles en phase gazeuse sont en équilibre thermodynamique.⁶⁷ En observant la figure 1.15, il est possible de déduire qu'une espèce se retrouve de plus en plus dans la phase particulaire au fur et à mesure le $X_{p,i}$ augmente. Également, la volatilité de l'espèce est inversement proportionnelle à sa quantité présente dans la phase particulaire.

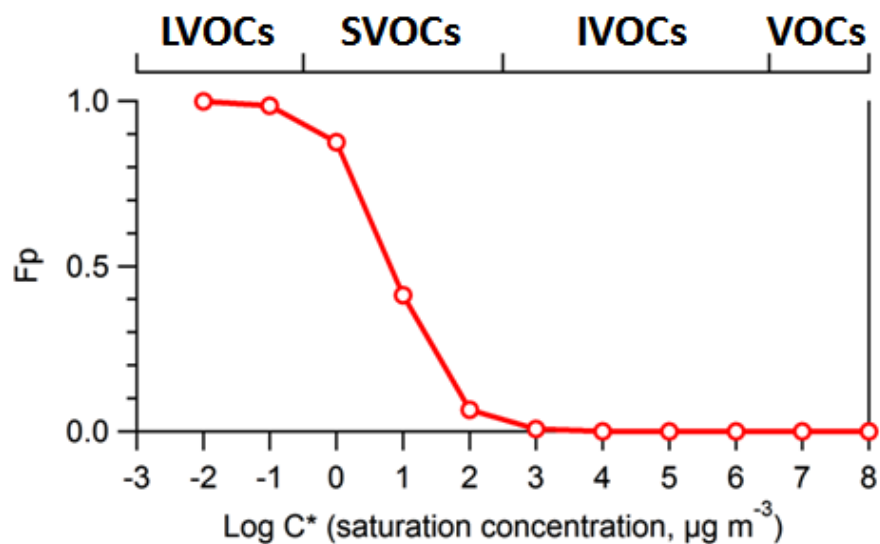


Figure 1.15 Distribution de la volatilité des précurseurs de SOA⁵³

Il est à noter que c_i^* dépend de la température. Afin de considérer ce facteur dans le modèle de répartition, la nouvelle valeur de c_i^* à une température T donnée peut être calculée avec l'équation de Clausius-Clapeyron:⁶⁶

$$c_i^* = c_{i,0}^* \frac{T_0}{T} \exp \left[\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (8)$$

Les constantes c_i^* et $c_{i,0}^*$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) sont les concentrations de saturation effectives d'une espèce i à une température T donnée et à une température T_0 de référence (K) respectivement, ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation (kJ mol^{-1}) et R est la constante de gaz parfait ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

1.2.5 Modèles récents

Suite aux résultats de Volkamer et al.,⁵¹ d'autres travaux ont été effectués afin d'améliorer la performance des modèles traditionnels. Le manque de précurseurs potentiels de SOA est un des facteurs à l'origine de la sous-estimation de la masse des SOA dans ces modèles. Depuis 2006, plusieurs chercheurs ont proposé de nouvelles sources de SOA. En 2007, les travaux de Robinson et al. ont démontré la formation des SOA par la photo-oxydation des émissions de diesel provenant d'un générateur.⁶⁸ La masse de SOA formée par les émissions de diesel étaient même plus grandes que celles formées par l'oxydation des VOCs. Ces émissions correspondent aux composés de volatilité plus faible que les VOCs donc

les SVOCs et les IVOCs. Dans les modèles traditionnels, les POA étaient considérés comme étant non-volatils et ils ne participaient pas à la formation des SOA. Or, des recherches ont montré que les POA avaient un caractère semi-volatile et pouvaient aussi se fractionner dans la phase gazeuse. Les espèces semi-volatiles des POA correspondent aux SVOCs. Toutes les espèces se trouvant dans la phase gazeuse sont susceptibles de subir des réactions d'oxydations et ainsi peuvent former des SOA.

Des travaux de modélisation ont par la suite été effectués en incorporant les SVOCs et les IVOCs et les résultats montrent une amélioration de la similitude entre le modèle et les données.⁵³ Cependant, les paramètres qui influencent l'oxydation et les rendements des SVOCs et les IVOCs ainsi que leur contribution à la formation des SOA demeurent incertain.⁶⁹ De plus, moins de 10% des SVOCs et les IVOCs ont été identifiés, ce qui rend encore plus difficile de déterminer leur coefficient de partage entre les 2 phases. À ce moment-ci, les paramètres utilisés pour modéliser la formation des SOA à partir de ces précurseurs sont seulement basés sur les résultats très limités.⁶⁸ L'incorporation des SVOCs et des IVOCs dans les modèles pourrait être améliorée avec des résultats récents et elle est un des objectifs principal du projet de recherche présenté dans ce mémoire.

Les modèles traditionnels utilisent des paramètres tels que les rendements et les concentrations effectifs de saturation qui ont été déterminés dans les chambres à gaz. Des études plus récentes ont augmenté le rendement des produits formés en considérant que ceux-ci subissent des réactions d'oxydations subséquentes (communément appelé sous le nom « *aging* » en anglais) pour former d'autres produits.⁷⁰ Il est à noter qu'il est difficile d'observer les produits formés après plusieurs jours d'oxydation puisque leur durée de vie dans les chambres à smog n'est que de quelques heures. D'autres travaux impliquaient l'augmentation des rendements afin de considérer les pertes des espèces semi-volatils en phase gazeuse sur les parois des chambres.^{48, 71} L'évaluation des rendements sera aussi le sujet à l'étude dans ce mémoire.

1.3 Campagne sur le terrain

Afin de mieux comprendre l'impact des aérosols sur la santé et le climat, des agences et des chercheurs ont réalisé des campagnes sur le terrain dans les régions urbaines. Durant le printemps en 2010, la campagne *California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change* (CalNex) a été effectuée dans le but d'évaluer la formation des aérosols dans les régions urbaines. Les analyses ont été effectuées entre le 15 mai et le 15 juin 2010.⁷² Une concentration élevée de PM représente habituellement une pollution sévère qui est observée dans les régions très peuplée comme la métropole de Los Angeles (LA). Les rapports de mauvaise qualité de l'air en Californie explique le choix d'emplacement pour l'échantillonnage et l'analyse.⁴⁶ La campagne CalNex avait aussi pour but de caractériser les précurseurs importants des SOA.³⁴

La campagne CalNex dispose de quelques instruments d'analyse, des avions de recherche (par exemple l'avion NOAA WP-3D),⁷³ d'un navire de recherche (R/V *Atlantis*),⁴⁶ et de plusieurs instruments analytiques pour mesurer les espèces atmosphériques (environ 40 en total). Les mesures se sont faites sur 2 sites, Bakersfield et Pasadena (ce dernier sera discuté en détail dans le cadre de ce mémoire). La ville de Pasadena est située au nord-est du centre-ville de Los Angeles et au sud-est des montagnes San Gabriel (voir la carte sur la figure 1.15, où Pasadena est représentée par « *CalNex Ground Site* »).⁷² Sur cette même figure, la rose des vents pour le terrain de Pasadena est montrée à droite et elle indique la provenance du vent en après-midi, entre 12 et 16h (heure du fuseau horaire du Pacifique). Le 0 en coordonnée polaire indique le nord et il est possible d'observer que la majorité du vent provenait du sud-ouest. Pasadena est donc un site récepteur, puisque les émissions des ports et du centre-ville de Los Angeles sont transportés par le vent en direction nord-est.³⁴

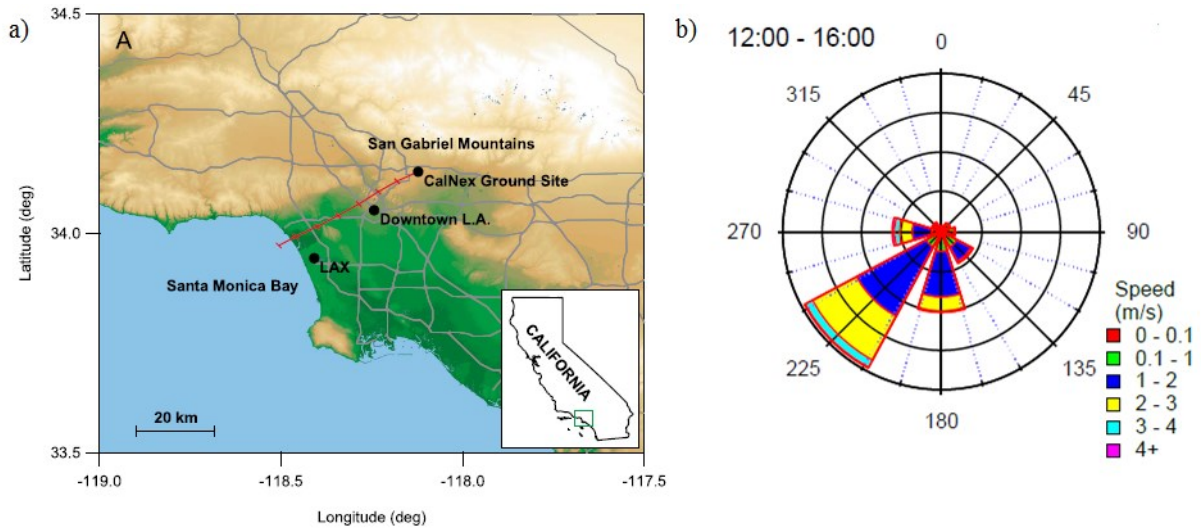


Figure 1.16 a) Carte géographique du sud de la Californie où la campagne CalNex s'est déroulée.⁷² b) La rose des vents pour le terrain de Pasadena entre 12h et 16h (heure locale).³⁴

1.4 Objectifs de la recherche

Un des objectifs principaux de la recherche est d'élaborer un modèle 0-D (communément appelé *Box model* en anglais) permettant de simuler avec exactitude la concentration de SOA observée dans diverses régions polluées. Dans le cadre de ce travail, la modélisation de la formation des SOA est effectuée pour le bassin d'air de la côte sud de la Californie (*South Coast Air Basin* en anglais), précisément à Pasadena. Pour ce faire, il faut utiliser une nouvelle banque de données (obtenues en laboratoire et sur terrain) publiées afin d'appliquer des contraintes aux paramètres, par exemple, les données des IVOCs mesurés sur le site de Pasadena.⁴⁵ Récemment, la composition et la volatilité des POA, dont les SVOCs, dans un tunnel de la baie de San Francisco ont été reportés en 2014.⁷⁴ Des données de rendements ont été révisés par des expériences récentes^{48, 71} effectuées dans les chambres à smog et elles seront également testées dans le modèle.

Une fois le modèle est établi, il faut comparer les résultats obtenus en modélisation avec les mesures des SOA effectués sur le terrain. Par la suite, il sera possible d'identifier les paramètres optimaux qui peuvent être incorporés éventuellement dans les modèles 3-D de la qualité de l'air. Ce projet a également comme but de mieux comprendre les sources potentiellement responsables de la formation des SOA dont leur contribution demeure encore incertaine jusqu'à présent.

Chapitre 2: Evaluating the impact of new observational constraints on P-S/IVOC emissions, multi-generation oxidation, and chamber wall losses on SOA modeling for Los Angeles, CA

Article soumis au journal Atmospheric and Chemistry Physics le 26 octobre 2016

Prettiny K. Ma,¹ Yunliang Zhao,² Allen L. Robinson,² David R. Worton,^{3,a} Allen H. Goldstein,^{3,4} Amber M. Ortega,^{5,b} Jose L. Jimenez,⁵ Peter Zotter,^{6,c} André S. H. Prévôt,⁶ Sönke Szidat,⁷ and Patrick L. Hayes¹

¹Département de chimie, Université de Montréal, Montréal, QC, Canada

²Center for Atmospheric Particle Studies, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA

³Department of Civil and Environmental Engineering, University of California, Berkeley, CA, USA

⁴Department of Environmental Science, Policy and Management, University of California, Berkeley, CA, USA

⁵Cooperative Institute for Research in the Environmental Sciences, University of Colorado, Boulder, CO, USA

⁶Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland

⁷Department of Chemistry and Biochemistry & Oeschger Centre for Climate Change, University of Bern, Bern, Switzerland

^aMaintenant à: Gas and Particle Metrology, National Physical Laboratory, Hampton Rd, Teddington, Middlesex, UK

^bMaintenant à: Air Pollution Control Division, Colorado Department of Public Health and Environment, Denver, CO, USA

^cMaintenant à: Lucerne University of Applied Sciences and Arts, School of Engineering and Architecture, Bioenergy Research, Technikumstrasse 21, CH-6048 Horw, Switzerland

Ce chapitre présente les travaux effectués dans le cadre de ce mémoire sous la forme d'un article. Il présente les résultats obtenus par le modèle élaboré pour la simulation des SOA dans la région sud-est de la Californie. J'ai élaboré le modèle 0-D au complet. En tant que première auteure, j'ai rédigé l'article sous la supervision de mon directeur de recherche, Patrick L. Hayes, qui m'a également fourni des données à propos de la distribution de la volatilité des SVOCs total, tel est décrit dans le *Supporting Information*. Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration de plusieurs chercheurs travaillant dans le même domaine. Pour construire un tel modèle, il fallait avoir recours à une banque de données autant recueillies en laboratoires et sur les champs de terrain. Yunliang Zhao et Allen Robinson ont mesuré la concentration des IVOCs sur le terrain de Pasadena durant la campagne CalNex 2010. David Worton et Allen Goldstein ont mesuré la concentration et la volatilité des SVOCs provenant des moteurs de voitures dans un tunnel. Amber Ortega et Jose-Luis Jimenez ont observé la formation des SOA à partir d'un OFR pour une large gamme de temps d'exposition. Finalement, Peter Zotter, André Prévôt et Sönke Szidat ont déterminé la fraction fossile et non-fossile de SOA. Tous ces résultats obtenus par nos collaborateurs ont été incorporés dans le modèle ou utilisés pour évaluer les résultats du modèle. L'article a été légèrement modifié pour s'adapter au mémoire.

2.1 Abstract

Secondary Organic Aerosols (SOA) are important contributors to fine PM mass in polluted regions, and their modeling remains poorly constrained. A box model is developed that uses recently published literature parameterizations and data sets to better constrain and evaluate the formation pathways and precursors of urban SOA during the CalNex 2010 campaign in Los Angeles. When using the measurements of IVOCs reported in Zhao et al. (2014) and of SVOCs reported in Worton et al. (2014) the model is biased high at longer photochemical ages whereas at shorter photochemical ages it is biased low, if the yields for VOC oxidation are not updated. The parameterizations using an updated version of the yields, which takes into account the effect of gas phase wall-losses in environmental chambers, show model/measurement agreement at longer photochemical ages, even though some low bias at short photochemical ages still remains. Furthermore, the fossil/non-fossil carbon split of urban SOA simulated by the model is consistent with measurements at the Pasadena ground site.

Multi-generation oxidation mechanisms are often employed in SOA models to increase the SOA yields derived from environmental chamber experiments in order to obtain better model/measurement agreement. However, there are many uncertainties associated with these “aging” mechanisms. Thus, SOA formation in the model is compared against data from an oxidation flow reactor (OFR) in order to constrain SOA formation at longer photochemical ages than observed in urban air. The model predicts similar SOA mass when the “aging” mechanisms or the updated version of the yields for VOC oxidation are implemented. The latter case though has SOA formation rates that are more consistent with observations from the OFR.

All the model cases evaluated in this work have a large majority of the urban SOA (70 – 86 %) at Pasadena coming from the oxidation of P-SVOCs and P-IVOCs. The importance of these two types of precursors is further supported by analyzing the percentage of SOA formed at long photochemical ages (1.5 days) as a function of the precursor rate constant. The P-SVOCs and P-IVOCs have rate constants that are similar to highly reactive VOCs that have been previously found to strongly correlate with SOA formation potential measured by the OFR.

Finally, the volatility distribution of the total organic mass (gas and particle phase) in the model is compared against measurements. The total SVOC mass simulated is similar to the measurements, but there are important differences in the measured and modeled volatility distributions. A likely reason for the difference is the lack of particle-phase reactions in the model that can oligomerize and/or continue to oxidize organic compounds even after they partition to the particle phase.

2.2 Introduction

Atmospheric aerosols are important climate forcing agents,⁷⁵ negatively impact human health⁹ and reduce visibility by scattering and absorbing light.⁷⁶ However, predicting quantitatively the composition and concentrations of aerosols is challenging, in part because of their complex composition and the variety of emission sources and chemical pathways that contribute to aerosol loadings in the atmosphere.⁷⁷⁻⁷⁸ Atmospheric aerosols are composed of black carbon, inorganic, and organic matter, and the latter is a mixture of hundreds to thousands of compounds.⁷⁹

Due to this complexity, organic aerosol is often categorized into two groups. Primary organic aerosol (POA) is directly emitted into the atmosphere from sources such as motor vehicles, food cooking, and biomass burning.⁶ On the other hand, secondary organic aerosol (SOA) is the product of diverse chemical reactions occurring in the atmosphere that transform more-volatile precursors such as volatile organic compounds (VOCs) into lower volatility products that are either incorporated into existing particles or nucleate new particles. Many previous studies have shown that SOA is an important fraction of OA globally often representing more than half the total OA concentration.⁴⁻⁵

In SOA parameterizations for use in regional and global models, a semi-empirical approach is used in which VOCs, often the only SOA precursors considered, react with OH radicals and other oxidants to form secondary products with lower volatility at a given mass yield. These secondary semi-volatile organic compounds (SVOCs) can partition to the particle phase to form SOA.^{50, 57, 80} The parameters used in the models for the VOCs, such as the yields and product volatilities, are often determined from published chambers studies.^{6, 47, 54-55} Over the past decade a number of studies have shown that traditional models that consider only the

oxidation of VOCs alone predict SOA concentrations much lower than those observed in polluted urban regions.^{51, 53, 67, 81} As a result, several updates have been proposed in the literature to improve SOA models including new pathways for SOA formation, new SOA precursors, and increased yields for known precursors.^{52, 68, 82}

The volatility basis-set (VBS) approach⁵⁰ has been used in most recent parameterizations of SOA yields. In this approach, the organic mass is distributed in logarithmically spaced volatility bins, and the SOA forming reactions then redistribute the mass from precursors such as anthropogenic and biogenic VOCs, into bins with generally lower volatility (except for fragmentation reactions) leading to increased OA concentrations.^{68, 70} While the VBS provides a valuable conceptual framework for SOA modeling, substantial uncertainties remain in the correct parameters for different precursors and conditions.

In this paper we focus on investigating three interrelated questions that are responsible for important uncertainties in urban SOA modeling. The first is how to best incorporate SOA from primary semi- and intermediate volatility compounds (P-S/IVOCs), two recently-proposed types of SOA precursors. While there is now ample evidence that P-S/IVOCs are important contributors to SOA,^{45, 68} the emissions of these precursors as well as the parameters that govern their oxidation and SOA formation are not well constrained. Also, it is well known that models of SOA that incorporate P-S/IVOCs often do not agree with measurements across a range of photochemical ages, although the modeled SOA mass varies substantially with the parameterization used.^{53, 67, 69, 83} The second question is whether losses of semi-volatile gases to the walls of environmental chambers^{48, 84} have resulted in low biases for the yields of some or all precursors, especially VOCs, as has been recently reported.⁷¹ The third question is the appropriateness of including “aging” mechanisms in the VBS parameterization of SOA from VOCs, in which the initial oxidation reaction is followed by subsequent oxidation reactions of the first and later generation products, with each reaction resulting in a reduction of the organic volatility by, e.g., an order of magnitude. These “aging” mechanisms increase VOC yields to levels much higher than those observed in chamber studies. In some model applications they improve model agreement with field measurements,⁸⁵ while in other cases they lead to model SOA formation that is substantially larger than observed.^{53, 67, 86} While the inclusion of some of these new SOA precursors, updated yields, and aging can provide in

some cases better agreement with measurements, the relative amount of SOA formed from VOCs (V-SOA), P-IVOCs (I-SOA), and P-SVOCs (S-SOA) is highly uncertain, and changes strongly depending on which of the above updates are implemented in a specific model. In addition, the fact that different subsets and variants of these updates can allow specific models to match SOA measurements raises important questions regarding whether or not the model mechanisms are representative of actual SOA forming processes in the atmosphere.

Recently, we evaluated three parameterizations for the formation of S-SOA and I-SOA using a constrained 0-D box model that represents the South Coast Air Basin during the California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change (CalNex) campaign.⁵³ The box model allowed the evaluation of multiple model parameterizations previously proposed in the literature and the performance of sensitivity studies, which would be difficult to carry-out in more computationally demanding gridded 3-D models. The results obtained indicated that different combinations of parameterizations could reproduce the total SOA equally well even though the amounts of V-SOA, I-SOA, and S-SOA were very different. In addition, the model over-predicted SOA formed at longer photochemical ages (≈ 3 days) when compared to observations downwind of multiple urban sites. This discrepancy suggests that the ratio of P-S/IVOCs-to-POA may have been too high in the parameterizations evaluated. Also, as mentioned previously and discussed in Hayes et al.,⁵³ the implementation of aging for VOC products remains uncertain.

The goal of this study is to use several recently published results to better evaluate and constrain the box model introduced in our previous work, and thus facilitate the identification of parameterizations that can be eventually incorporated into 3-D air quality models to accurately predict SOA for the right reasons. In particular, our work here improves the box model by incorporating recently published measurements of P-IVOCs and P-SVOCs that allow better constraining of the concentration, reactivity, yields, and volatility of these precursors.^{45, 74} In addition, given that experiments in environmental chambers may underestimate SOA yields for the VOCs due to losses of semi-volatile gases to the chamber walls,⁷¹ the SOA yields from VOCs have been re-estimated using a very recent parameterization of these wall-losses.⁴⁸ The wall-loss corrected yields obtained are then used in the model in a sensitivity study to evaluate the corresponding change in the modeled SOA

concentrations. The results obtained from the new box model are also compared against ambient ground site and airborne measurements, and also against recently-published oxidation flow reactor (OFR) measurements.⁶¹ This combination of data sets allows the model to be evaluated for photochemical ages ranging up to 3 equivalent days (at 1.5×10^6 molec OH cm⁻³) providing a means to evaluate the aging mechanisms of the VOCs in the VBS.

2.3 Experimental section

2.3.1 Measurement and sampling site

The box model is constructed in order to represent the South Coast Air Basin during CalNex in spring/summer 2010. The measurements of aerosols used in this study were conducted in Pasadena, California (34.1406° N 118.1224° W), located to the northeast of downtown Los Angeles.⁵³ An overview of CalNex has been published previously.⁴⁶ The location and the meteorology of the ground site at Pasadena are described in further detail in Hayes et al.³⁴ Pasadena is a receptor site for pollution due to winds that transport emissions from the Ports of Los Angeles and Long Beach and downtown Los Angeles. Airborne measurements of aerosols were also carried out in the South Coast Air Basin as part of the CalNex project. A detailed description of the airborne measurements is given in Bahreini et al.⁷³ Furthermore, measurements of POA composition and volatility taken at the Caldecott Tunnel in the San Francisco Bay Area reported in previous work⁷⁴ are also used to constrain the model as described below. The tunnel air samples were collected during July 2010. It should be noted that the tunnel measurements do not include emissions due to cold starts of vehicles. In the box model, only the relative volatility distribution of vehicular POA measured during the tunnel study is used, and thus this potential source of error does not apply to the total amount of vehicular POA emissions in the model.

Two additional datasets are used to evaluate the model. In addition to sampling ambient air, an aerosol mass spectrometer (AMS) sampled air that had been photochemically aged using an oxidation flow reactor (OFR).⁶¹ The OFR exposed ambient air to varying concentrations OH radicals in order to obtain photochemical ages much higher than the ambient levels observed at the Pasadena site, and the amount of SOA produced was quantified

as a function of OH exposure. Moreover, radiocarbon (^{14}C) analysis has been performed on filter samples and results were combined with positive matrix factorization (PMF) data to determine fossil and non-fossil fractions of the SOA components as reported in Zotter et al.⁸⁷ The ^{14}C results are used for subsequent comparison against the box model from which fossil and non-fossil SOA mass can be estimated.

2.3.2 Model set-up

The SOA model is set-up to include 3 types of precursors: VOCs, P-IVOCs, and P-SVOCs. The parameters used in the box model to simulate the formation of SOA from these precursors are listed in Tables 2.2 to 2.4 of the supporting information. The box model dynamically calculates the evolution of organic species in an air parcel as it undergoes photochemical aging, hence producing SOA. The total SOA also includes background SOA (BG-SOA) at a constant concentration of $2.1 \mu\text{g m}^{-3}$, as determined in our previous work.⁵³ The model accounts for P-SVOC emissions from vehicular exhaust and cooking and treats POA as semi-volatile.⁶⁸

A schematic of the model is shown in Figure 2.1. All the model cases are listed in Table 2.1, and all the parameterizations are shown schematically in Figure 2. The first model case (ROB + TSI) incorporates the Robinson et al.⁶⁸ parameterization for SOA formation that models P-IVOCs and P-SVOCs (i.e. P-S/IVOCs) using a single volatility distribution and oxidation rate constant. The ROB + TSI case also uses the Tsimpidi et al.⁷⁰ parameterization for SOA formation from VOCs. A detailed description of the parameters used in ROB + TSI can be found in Hayes et al.,⁵³ and the ROB + TSI model case used here is identical to the case of the same name used in that paper. Briefly, as displayed in Fig. 2.2A, the Tsimpidi et al.⁷⁰ parameterization proposes that the VOCs undergo an initial oxidation step that will form four lumped products with different volatilities ($c^* = 1, 10^1, 10^2, 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$, where c^* is the effective saturation concentration). The first-generation oxidation products can be further oxidized, decreasing their volatility by one order of magnitude (i.e. aging). This “bin-hopping” mechanism repeats until the lowest volatility product is reached ($c^* = 10^{-1} \mu\text{g m}^{-3}$ in this study and $1 \mu\text{g m}^{-3}$ in other studies such as Tsimpidi et al.⁷⁰ and Hayes et al.⁵³ The Robinson et al.⁶⁸ parameterization proposes that the P-S/IVOCs are initially distributed in logarithmically

spaced volatility bins ranging from $c^* = 10^{-2}$ to $10^6 \mu\text{g m}^{-3}$. Thereafter, the oxidation of P-S/IVOCs decreases their volatility by one order of magnitude until the lowest volatility product is reached ($c^* = 10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$). The lowest volatility product possible is not the same for the oxidation of VOCs versus the oxidation of the P-S/IVOCs (10^{-1} vs. $10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$, respectively). However, whether the mass is distributed into either bin has a negligible effect on the SOA mass simulated in the box model because of the relatively high SOA concentrations during the case study.

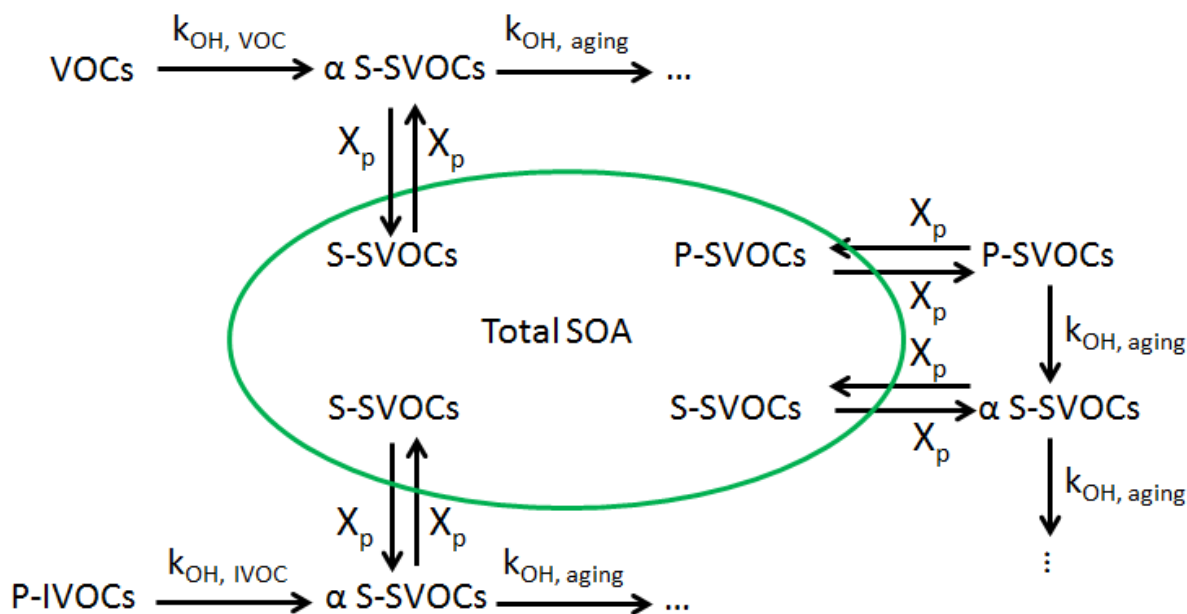


Figure 2.1 Schematic of the chemical pathways leading to the formation of SOA in the box model where α is the SOA yield, $k_{\text{OH, VOC}}$ and $k_{\text{OH, IVOC}}$ are the rate constants of a VOC and IVOC specie respectively oxidized by OH radicals, and X_p is the particle-phase fraction of a species.

In this work, 5 model parameterizations are tested that incorporate new measurements of IVOCs and P-SVOC volatility as well as updated VOC yields that account for wall-losses of vapors.^{48, 71} For the first new case (ROB + ZHAO + TSI), we incorporate IVOC data measured in Pasadena during the CalNex campaign as reported from Zhao et al.⁴⁵ In particular, the measured concentrations of speciated and unspeciated IVOCs and their estimated volatility are used to constrain the initial concentration of these species (as discussed in Section 2.3.4 below) as well as to estimate their yields.⁴⁵ Therefore, we replace the inferred

concentrations of IVOCs that were used in our previous work and based on the volatility distribution of Robinson et al.⁶⁸ with concentrations that are directly constrained by measurements. In the ROB + ZHAO + TSI case the SOA formation parameters used (e.g. yields, oxidation rate constants) are taken from Zhao et al.⁴⁵ for the IVOCs and from Hayes et al.⁵³ for the VOCs and SVOCs.

For the second new case (WOR + ZHAO + TSI), the volatility distribution of P-SVOCs is updated using measurements of POA performed at the Caldecott tunnel in the California Bay Area.⁷⁴ In the previous two cases described above, the relative volatility distribution of P-SVOCs was taken from the work of Robinson et al.⁶⁸ In this distribution, the relative concentration of SVOCs increases monotonically between the c^* bins 10^{-2} and $10^2 \mu\text{g m}^{-3}$. The P-SVOC volatility distribution in the WOR + ZHAO + TSI case increases monotonically as well, but the relative concentrations in each bin are different and notably there is a much higher relative concentration of SVOCs in the $c^* = 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ bin (see Fig. 2.2 and Table 2.4 in the supporting information). In this model case, the updated P-SVOC volatility distribution is only applied to vehicular P-S/IVOCs. The volatility distribution proposed by Robinson et al.⁶⁸ is still used for cooking emissions since no distribution specific to these emissions is available in the literature to our knowledge.

Tableau 2.1 Summary of the model variations used in this paper.

Case	Notes	References
1) ROB + TSI	<u>P-S/IVOCs</u> : Robinson et al. parameterization, and all SOA treated within VBS framework	Hayes et al. (2015) Robinson et al. (2007)
	<u>VOCs</u> : Tsimpidi et al. parameterization with aging	Tsimpidi et al. (2010)
2) ROB + ZHAO + TSI	<u>P-SVOCs</u> : Robinson et al. parameterization, and all SOA treated within VBS framework	Robinson et al. (2007)
	<u>P-IVOCs</u> : Zhao et al. parameterization with aging	Zhao et al. (2014)
	<u>VOCs</u> : Tsimpidi et al. parameterization with aging	Tsimpidi et al. (2010)
3) WOR + ZHAO + TSI	<u>P-SVOCs</u> : Worton et al. volatility distribution for vehicular P-SVOCs, Robinson et al. volatility distribution for cooking P-SVOCs	Robinson et al. (2007)
	<u>P-IVOCs</u> : Zhao et al. parameterization with aging	Worton et al. (2014) Zhao et al. (2014)
	<u>VOCs</u> : Tsimpidi et al. parameterizations with aging	Tsimpidi et al. (2010)
4) ROB + MA	<u>P-S/IVOCs</u> : Robinson et al. parameterization, and all SOA treated within VBS framework	Robinson et al. (2007)
	<u>VOCs</u> : VOCs yields corrected for wall-losses, no aging of VOC oxidation products	This work
5) ROB + ZHAO + MA	<u>P-SVOCs</u> : Robinson et al. parameterization, and all SOA treated within VBS framework	Robinson et al. (2007)
	<u>P-IVOCs</u> : Zhao et al. IVOC parameterization with aging	Zhao et al. (2014)
	<u>VOCs</u> : VOCs yields corrected for wall-losses, no aging of VOC oxidation products	This work
6) WOR + ZHAO + MA	<u>P-SVOCs</u> : Worton et al. volatility distribution for vehicular P-SVOCs, Robinson et al. volatility distribution for cooking P-SVOCs	Robinson et al. (2007)
	<u>P-IVOCs</u> : Zhao et al. IVOC parameterization with aging	Worton et al. (2014) Zhao et al. (2014)
	<u>VOCs</u> : VOCs yields corrected for wall-losses, no aging of VOC oxidation products	This work

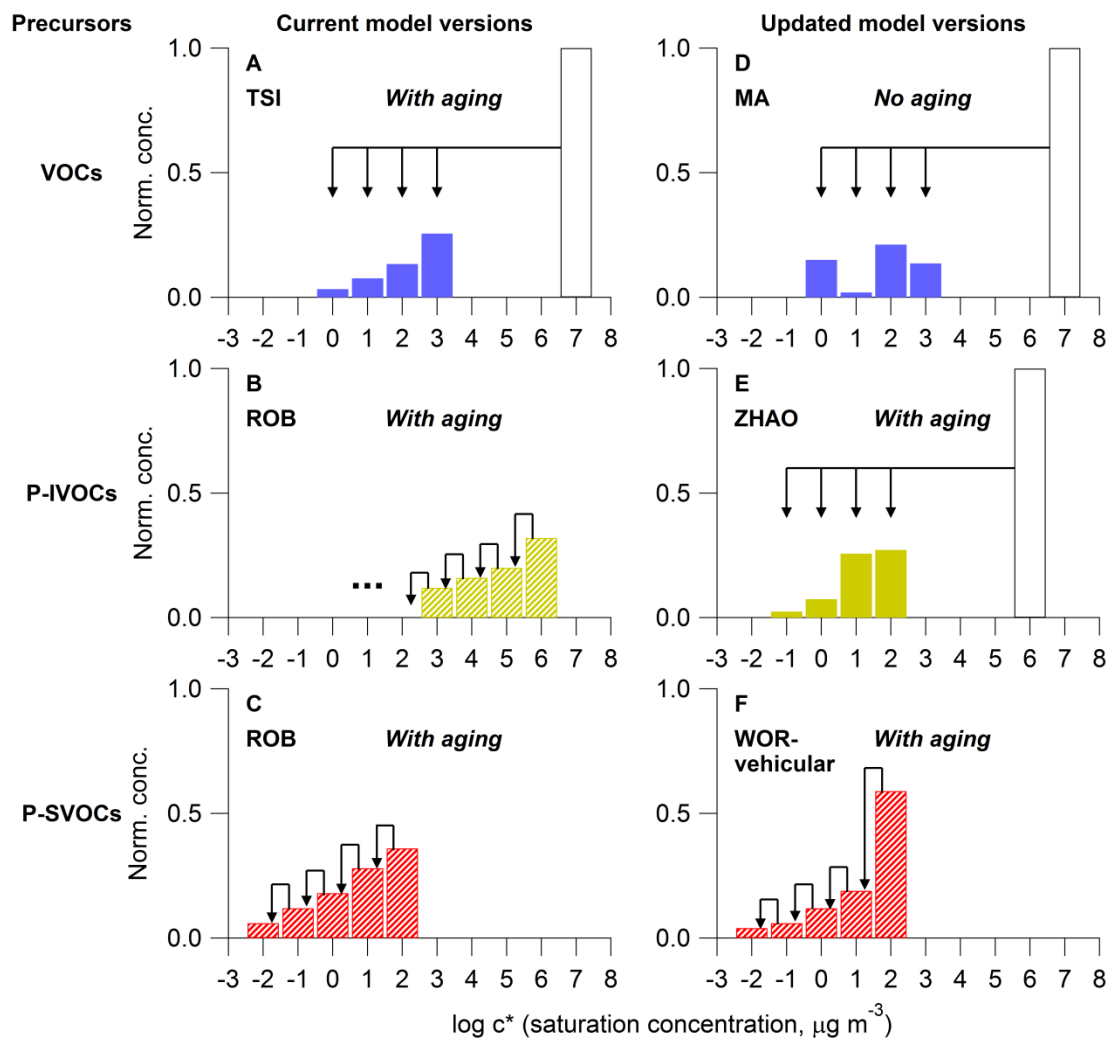


Figure 2.2 Schematic of the SOA formation parameterizations used in the model. The products formed are shown in different colors for each precursor. Note that the striped color bars indicate that the bins contain both primary and secondary organics. In panel (A) the parameterization of Tsimpidi et al. (2010) distributes the products of VOCs oxidation into four volatility bins. Panels (B) and (C), show the parameterization of Robinson et al. (2007) in which the volatility of the SOA precursors, specifically IVOCs and SVOCs, decrease by one order of magnitude per oxidation reaction. For P-IVOCs, aging continues to transfer mass to lower volatility bins ($\log c^* < 2$). Panel (D) shows the updated parameterization for VOC oxidation that accounts for gas phase wall losses, and Panel (E) shows the updated parameterization for P-IVOC oxidation that uses the speciated measurements of IVOCs from Zhao et al. (2014). In Panel (F), for the parameterization based on the measurements of Worton et al. (2014), the Robinson et al. (2007) volatility distribution is still used for the P-SVOCs emitted from cooking sources. Arrows representing the aging of SOA are omitted for clarity.

Several recently published papers have found that chamber experiments may underestimate SOA yields due to the loss of semi-volatile vapors to chamber walls.^{48, 71, 84} A sensitivity study has been performed to explore this uncertainty by running the three model cases described above (ROB + TSI, ROB + ZHAO + TSI, and WOR + ZHAO + TSI) with a revised version of the SOA yields for VOCs that accounts for these wall losses. A detailed description of how these updated yields were estimated is provided in the supporting information and the values can be found in Table 2.5. Briefly, equilibrium partitioning is assumed to hold for the organic mass found in the gas phase, particle phase, or chamber walls. The SOA yields are then obtained by refitting SOA chamber yield curves using a model that accounts for partitioning between the three compartments (particle, gas, and wall) and incorporates the equivalent wall mass concentrations published in Krechmer et al.,⁴⁸ which are volatility dependent. The SOA chamber yield curves that were refitted were first calculated using the parameters published in Tsimpidi et al.⁷⁰ There are limits to the assumption that partitioning between the three phases occurs on short enough timescales for all four VOC product volatilities that equilibrium is reached during an SOA chamber study. Specifically, at lower volatilities ($c^* \approx 1 \mu\text{g m}^{-3}$), the partitioning kinetics of the organic mass from the particles to the chamber walls have a timescale that is longer than typical chamber experiments.⁸⁸ As described in the supporting information, the updated SOA yields for VOC oxidation should therefore be considered upper limits, whereas the original yields serve as lower limits.

According to Krechmer et al.⁴⁸ and other chamber experiments,⁸⁴ the gas-wall equilibrium timescale doesn't vary strongly with the chamber size. Similar timescales have been calculated for a variety of environmental chambers, including chambers that were used to determine many of the yields used in this paper. In addition, Matsunaga and Ziemann found that partitioning was nearly independent of chamber treatment, reversible, and obeyed Henry's law. Thus, the effective wall concentrations determined from the chamber experiments reported in Krechmer et al.⁴⁸ are likely applicable to other chambers with different sizes.

The three model cases accounting for wall losses of organic vapors are named ROB + MA, ROB + ZHAO + MA, and WOR + ZHAO + MA. For these cases, the aging of the secondary SVOCs formed from the oxidation of VOCs was not included, since multi-

generation oxidation is not well-constrained using data from chamber studies that are run over relatively short time-scales (i.e. hours). In addition, aging and correcting for wall-losses of organic vapors have been separately proposed to close the gap between observed and predicted SOA concentration from pre-2007 models. The aging of secondary SVOCs formed from the oxidation of P-IVOCs (and P-SVOCs) has been kept for all of the MA cases, however. A similar approach for correcting the yields as described above cannot be applied to P-IVOCs because organics with low volatilities ($c^* < 10 \mu\text{g m}^{-3}$) will partition to chamber walls very slowly, and SVOCs from P-IVOC oxidation tend to have lower volatilities than the SVOCs formed from VOC oxidation (Tables 2.2 and 2.3). Indeed, when trying to refit the IVOC yield curves, the model assuming equilibrium partitioning between particles, the gas phase, and the walls was not able to reproduce the chamber data, which would be consistent with equilibrium not having been reached during the chamber studies.

2.3.2 IVOC oxidation parameterizations

An important difference between the ROB + TSI and ROB + MA cases and the other four cases that have been updated with the IVOC measurements of Zhao et al.⁴⁵ is that in the ZHAO cases, the first generation of IVOC oxidation distributes part of the product mass into four different volatility bins ($C^* = 10^{-1}, 1, 10^1, 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$) as is displayed in Fig. 2.2E. This IVOC oxidation scheme is similar to that used for the first step of VOC oxidation⁷⁰ as displayed in Fig. 2.2A and D, and has been used to model chamber measurements of SOA from IVOCs.⁴⁷ Contrastingly, in the ROB + TSI and ROB + MA cases, a “bin-hopping” approach is used for all P-S/IVOCs where oxidation lowers volatility by only one order of magnitude (see Fig. 2.2B and C). The Robinson et al.⁶⁸ parameters are still used for the formation of SOA from P-SVOCs in the ROB + ZHAO + TSI and ROB + ZHAO + MA cases, but the parameters are only applied to primary emissions in c^* bins between 10^{-2} and $10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ inclusive (i.e. the volatilities corresponding to P-SVOCs).

2.3.4 Determination of initial precursor concentrations

In the ROB + TSI and ROB + MA cases, the initial concentration of P-S/IVOCs is estimated as follows. The volatility distribution determined by Robinson et al.⁶⁸ is assumed to

represent all P-S/IVOCs emitted.⁶⁷ The total concentration of P-S/IVOCs is then set so that the amount of P-S/IVOCs in the particle phase is equal to the initial POA concentration. The initial POA concentration is determined from the product of the background-subtracted CO concentration and the $\Delta\text{POA}/\Delta\text{CO}$ emission ratio.⁵³ The same method is used for the other four model cases, but only the initial concentration of P-SVOCs is estimated by this method and the initial concentration of P-IVOCs is estimated separately as described in the next paragraph. In addition, in the WOR + ZHAO + TSI and WOR + ZHAO + MA cases the volatility distribution of vehicular P-SVOCs reported in Worton et al.⁷⁴ is used for estimating the initial concentration of vehicular P-SVOCs whereas the volatility distribution of Robinson et al.⁶⁸ is used for estimating the initial concentration of cooking P-SVOCs.

The initial concentrations of VOCs and IVOCs are calculated by multiplying the background-subtracted CO concentrations measured at Pasadena by the emission ratios $\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$ or $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$. In the ROB + TSI and ROB + MA cases this method is only applied to the VOCs. The initialization method for the concentrations of the VOCs is the same for all six cases in this paper. For the biogenic VOCs, we follow the same method as Hayes et al.⁵³ to determine the initial concentrations since these compounds are not co-emitted with CO.⁵³ The emission ratios are taken from the literature when available.⁸⁹⁻⁹⁰ For most of the IVOCs and some VOCs, emission ratios are not available in the literature. The ratios are instead determined by performing linear regression analyses on scatter plots of the IVOC or VOC and CO concentrations measured in Pasadena between 00:00-06:00 local time when the amount of photochemical aging was very low. The slope of the resulting line corresponds to the estimated emission ratio.

2.3.5 SOA model

The VOC yields are taken from Tsimpidi et al.⁷⁰ or determined in this work as described below. The estimation of the IVOC yields (based on values taken from Presto et al.⁴⁷ and of the OH reaction rate constants for IVOCs follows the same approach used by Zhao et al.⁴⁵ However, instead of using the total SOA yield, Y , for a fixed OA concentration as reported in Zhao et al.,⁴⁵ we use the SVOC yield, α , of each c^* bin. It is important to note here that the SOA yields taken from Tsimpidi et al. and Presto et al. use a four-product basis set

with $c^* = 10^0, 10^1, 10^2, 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$ and $c^* = 10^{-1}, 10^0, 10^1, 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ respectively. For this box model, it is more appropriate to have a uniform VBS in terms of the bin range utilised so a bin with a lower volatility ($c^* = 10^{-1} \mu\text{g m}^{-3}$) has been added to the VBS distribution of Tsimpidi et al.⁷⁰ The yield for bin $c^* = 10^{-1} \mu\text{g m}^{-3}$ is 0 for VOC oxidation, but when aging occurs mass can be transferred into this bin. However, the change in the total V-SOA mass is negligible because for both bin $c^* = 10^{-1}$ and $10^0 \mu\text{g m}^{-3}$ the secondary products almost completely partition to the particle phase.

The OH reaction rate constants are taken from the literature⁹¹⁻⁹² as described previously in Hayes et al.⁵³ During aging, the oxidation products undergo subsequent reactions with OH radicals with a reaction rate constant of $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the products of VOC oxidation and P-S/IVOC oxidation respectively.⁵³ For each oxidation step during aging, there is a mass increase of 7.5 % due to added oxygen.

The gas-particle partitioning is calculated in each bin by using the reformulation of Pankow theory by Donahue et al.⁵⁰

$$x_{p,i} = \left(1 + \frac{C_i}{C_{OA}}\right)^{-1}; C_{OA} = \sum_i [\text{SVOC}]_i x_{p,i}$$

Where $x_{p,i}$ is the particle phase fraction of lumped species i ; C_i is the effective saturation concentration, and C_{OA} is the total mass of organic aerosol available for partitioning ($\mu\text{g m}^{-3}$). Only species in the gas phase are allowed to react with OH radicals in the model, since aerosol species react at much lower rates.⁹³

The simulated SOA mass from the model is compared against field measurements of aerosol composition including results from PMF analysis of aerosol mass spectrometry data.⁵³ Specifically, the model predictions of urban SOA (i.e. SOA formed within the South Coast Air Basin) are compared against the semi-volatile oxygenated organic aerosol (SV-OOA) concentration from the PMF analysis. The other OA component also attributed to SOA, low-volatility oxygenated organic aerosol (LV-OOA), is primarily from precursors emitted outside the South Coast Air Basin and is used to estimate the background secondary organic aerosol (BG-SOA) as discussed previously.⁵³

2.4 Results and Discussion

2.4.1 Evolution of SOA concentration over 3 days

We follow an approach similar to Hayes et al.⁵³ in order to analyse the model results. The model SOA concentration is normalized to the background subtracted CO concentration to account for dilution, and the ratio is then plotted against photochemical age rather than time to remove variations due to diurnal cycles of precursor and oxidant concentrations. The photochemical age is calculated at a reference OH radical concentration of 1.5×10^6 molec cm^{-3} .⁹⁴ Figure 2.3 shows this analysis for each model case for up to 3 days of photochemical aging. Since fragmentation and dry deposition are not included in the model, it has only been run to 3 days in order to minimize the importance of these processes with respect to SOA concentrations.⁶¹

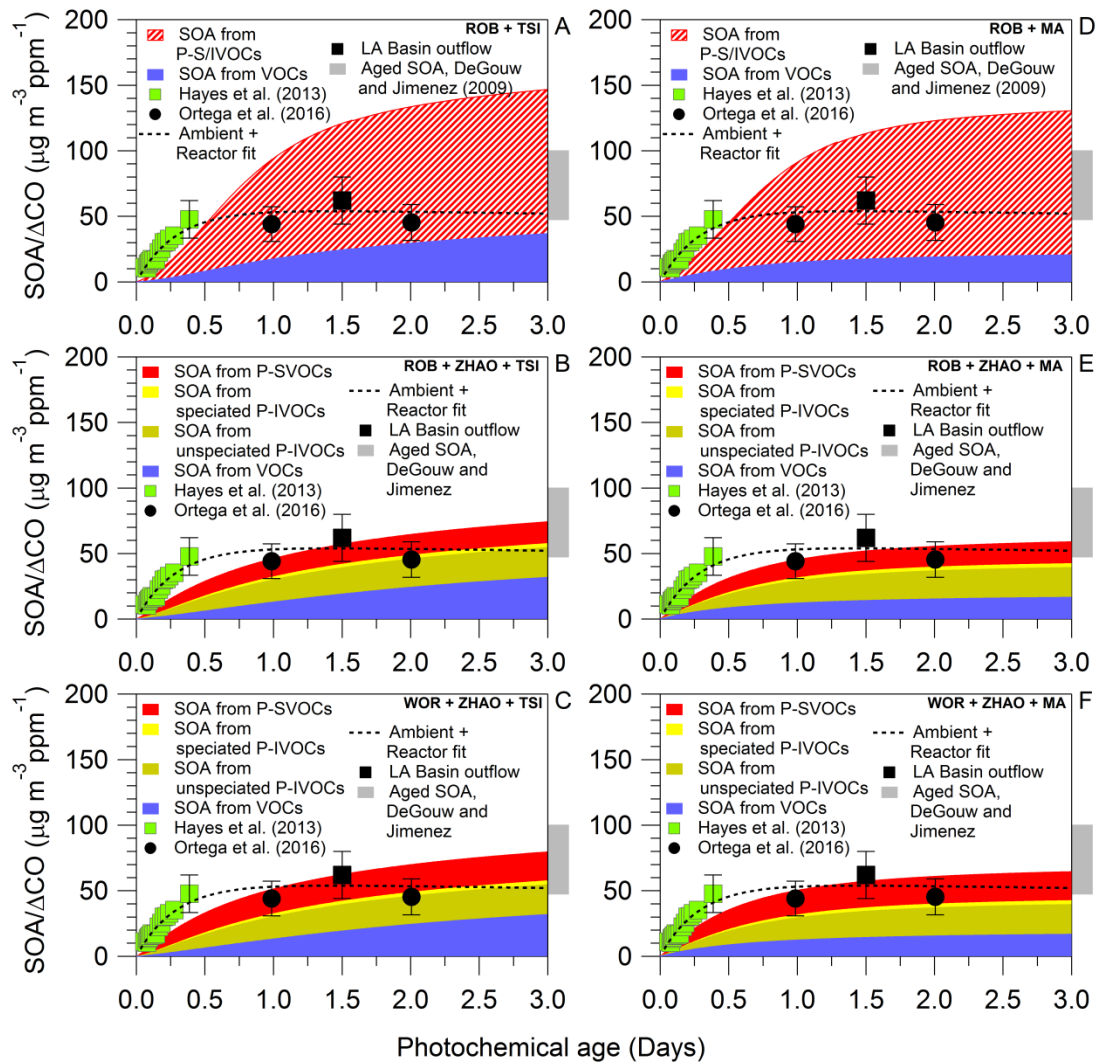


Figure 2.3 Predicted urban SOA mass by all six cases for up to 3 days of photochemical aging using a reference OH radical concentration of 1.5×10^6 molec cm^{-3} . Background SOA is not included in the figure. The SOA concentrations have been normalized to the background subtracted CO (ΔCO) concentration to account for changes in emission strengths and dilution. The SOA/ ΔCO data determined from the ambient and OFR measurements at Pasadena as reported by Hayes et al. 2013 (green squares) and Ortega et al. 2016 (black circles) are shown. Also shown is SOA/ ΔCO determined from measurements performed aboard the NOAA P3 research aircraft (black square) and reported by de Gouw and Jimenez (2009) (gray bar) for highly aged urban air masses. The fit for ambient and reactor data reported by Ortega et al. 2016 is also shown (dotted black line).

In each panel of Fig. 2.3, field measurements are included for comparison. In order to visualize the comparison better, a table grouping the root-mean-square error for each model case can be found in the supporting infos. The urban SOA mass measured at the Pasadena site is observed at shorter photochemical ages.³⁴ The airborne observations of SOA in the Los Angeles basin outflow is also shown and is the average of all data between 1 and 2 days of photochemical aging.⁷³ The gray region on the right serves as an estimate for very aged urban SOA based on data reported by de Gouw and Jimenez.⁹⁵ The data from the OFR and a fit of the ambient and reactor data (dotted black line) are also displayed in Fig. 2.3.⁶¹ In addition, in Figure 2.4 the ratio of modeled-to-measured SOA mass is shown on a logarithmic axis to facilitate evaluation of model performance.

In ROB + TSI, as described in previous work,⁵³ there is a large over-prediction of SOA mass at longer photochemical ages. As displayed in Fig. 2.3, the amount of SOA produced in the model is higher than all of the field measurements taken at a photochemical age longer than 0.5 days. Moreover, the ratios of model to measurement are higher than the upper limit of the gray bar representing the ratios within the measurement uncertainties. There is an agreement with the measurements at moderate photochemical ages (between 0.25 and 0.50 days), but the SOA mass simulated by the model is slightly lower than the measurements at the shortest photochemical ages (less than 0.25 days) even when accounting for measurement uncertainties. In this parameterization, most of the SOA produced comes from the P-S/IVOCs, and uncertainties in the model with respect to these compounds likely explain the overestimation observed at longer photochemical ages. As discussed in the introduction, a major goal in this work is to better constrain the amount of SOA formed from the oxidation of P-S/IVOCs, and the following two model cases (ROB + ZHAO + TSI and WOR + ZHAO + TSI) seek to incorporate new measurements to better constrain the box model with respect to the P-S/IVOCs.

When the yield, rate constants, and initial concentrations of P-IVOCs are constrained using the field measurements reported in Zhao et al.⁴⁵ (ROB + ZHAO + TSI), the SOA mass simulated by the model shows much better agreement with the measurements at longer photochemical ages (Fig. 2.3 and 2.4). There is a slight over-prediction at 2 days of photochemical aging, but the model is still within the range of measurements of very aged

urban SOA reported by De Gouw and Jimenez.⁹⁵ The parameterization reported in Robinson et al.⁶⁸ for P-S/IVOCs is based on one study of the photo-oxidation of diesel emissions from a generator.⁶⁸ The results obtained here for the better constrained ROB + ZHAO + TSI case indicate that the initial concentrations of P-IVOCs as well as the P-IVOC yields within ROB + TSI are too high which leads to over-prediction of SOA concentration at longer photochemical ages. On the other hand, the SOA mass simulated in ROB + ZHAO + TSI is biased low at shorter photochemical ages (less than 1 day). Similar to other recent studies,^{53, 61, 79} there may be unexplained SOA precursors not included in the model which rapidly form SOA or yields for fast-reacting species including certain VOCs may be biased low. Both of these possibilities are explored in the other model cases discussed below.

The WOR + ZHAO + TSI parameterization simulates higher SOA concentrations at shorter photochemical ages compared to the previous variation (ROB + ZHAO + TSI), but it is still biased low at shorter photochemical ages. The more rapid SOA formation is due to the updated SVOC volatility distribution in this variation compared to the variations that use the Robinson et al. distribution.⁶⁸ Specifically, there is a higher relative concentration of gas phase SVOCs in the $c^* = 10^2$ bin, and SOA formation from these precursors is relatively fast due to their low initial volatility leading to increased SOA formation during the first hours of photochemical aging. This variation suggests that P-SVOCs in their highest volatility bin ($c^* = 10^2$ bin) that are emitted by motor vehicles may be responsible for some of the observed rapid SOA formation within the South Coast Air Basin. When observing the SOA mass simulated at photochemical ages higher than 1 day, the simulation is similar to ROB + ZHAO + TSI. There is better model/measurement agreement than for the ROB + TSI parameterization, but a small over-prediction exists in the comparison to the reactor data at 2 days of photochemical aging.

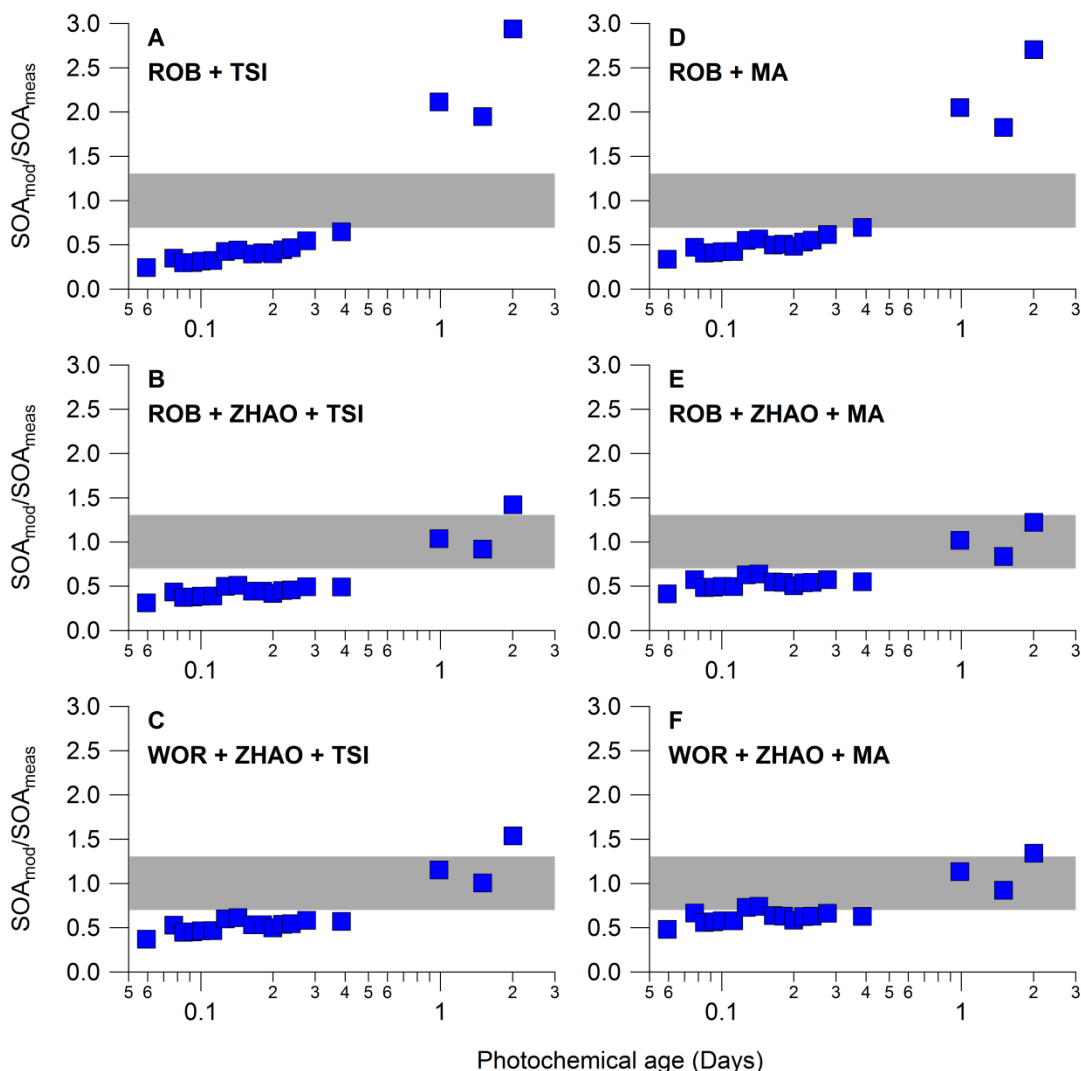


Figure 2.4 The ratio of the modeled-to-measured SOA concentrations (blue squares) for all model cases. The measurements are the same as used in Figure 2.3. The gray bar indicates ratios that would correspond to model results that are within the estimated $\pm 30\%$ uncertainty of the measurements.

Also shown in the right-hand panels of Fig. 2.3 and 2.4 are the results with the updated yields for the VOCs that account for gas phase chamber wall losses. For these last three cases (ROB + MA, ROB + ZHAO + MA, and WOR + ZHAO + MA), the rate of SOA formation at short photochemical ages is faster because the secondary SVOC mass from the oxidation of the VOC precursors is distributed into lower volatility bins compared to the Tsimpidi et al.⁷⁰ parameterization. In the ROB + MA case (Fig. 2.3D and 2.4D), similar to ROB + TSI, an

over-prediction is obtained at longer photochemical ages. However, there is an improvement in the model at the shortest photochemical ages, but the simulated mass is still lower than the measurements even when considering the measurement uncertainty. Both of these cases perform less well for SOA formation within the South Coast Air Basin, and therefore the remainder of this study is focused on the other four model cases. In the cases with the updated yields, the SOA concentration reaches a plateau at longer photochemical ages, whereas in the model cases using the original yields from the TSI parameterization, the SOA mass concentration continues to increase due to aging. Overall, the model cases using the updated yields for V-SOA show improvement for the shorter photochemical ages, and the evolution of SOA concentration as a function of photochemical age better corresponds to the various measurements taken at Pasadena, aboard the NOAA P3, and from the OFR.

Finally, the WOR + ZHAO + MA case shows the best model/measurement agreement among the different cases used in this work. The SOA mass simulated at longer photochemical ages better agrees with measurements compared to the WOR + ZHAO + TSI case, and model/measurement agreement is obtained for the reactor and the airborne data at longer photochemical ages as shown in Fig. 2.4F. Also, the WOR + ZHAO + MA simulation is more consistent with the fit of the measurements (Fig. 2.3F) in which the SOA mass remains nearly constant at longer photochemical ages. In contrast, the WOR + ZHAO + TSI case does not follow this trend as the SOA mass keeps increasing between 2 and 3 days age, which is not observed in the measurements. As mentioned above, the model used for this work doesn't include fragmentation reactions, but this option is unlikely to be the explanation for the over-prediction observed at > 2 days for the WOR + ZHAO + TSI case. According to the OFR data from Ortega et al.,⁶¹ the mass of OA starts to decay due to fragmentation at approximately 10 days of photochemical aging. In this work, the model is run only up to 3 days, which is much shorter than the age when fragmentation appears to become important. Fig. 2.4F indicates that including additional P-SVOC mass in the model and accounting for gas-phase wall losses in chamber studies improves SOA mass concentration simulations with respect to the measurements. However, in the WOR + ZHAO + MA case there is still a slight under-prediction of SOA formed at shorter photochemical ages (between 0.05 and 0.5 days), and this discrepancy is observed in all the other model cases.

2.4.2 SOA concentration estimated at Pasadena: fossil and non-fossil fractions

In the top panel of Figure 2.5, the box model is compared against the urban SOA determined by PMF analysis of the AMS measurements at Pasadena.³⁴ In the bottom panel of the same figure the model is compared against the fossil and non-fossil fraction of urban SOA as obtained from ¹⁴C measurements reported in Zotter et al.⁸⁷ Both panels show measurements and predictions corresponding to 12:00 – 15:00 local time, when SOA concentrations peaked due to longer photochemical ages (5 hours on average) as well as the arrival of emissions transported from source-rich western regions of the South Coast Air Basin.

Similar to the results in Fig. 2.3 and 2.4 for short photochemical ages, the SOA mass simulated by the ROB + ZHAO + TSI case is biased low in Fig. 5A. The ROB + ZHAO + MA, WOR + ZHAO + TSI, and WOR + ZHAO + MA cases show better model/measurement agreement as the simulated SOA mass is within the measurement uncertainty or essentially equal to the lower limit of the concentration that is defined by the measurement uncertainty. Fig. 2.5A also allows evaluation of the contribution of each precursor type to the SOA at Pasadena. For the four cases displayed, the P-SVOCs and P-IVOCs are responsible for 70 – 86 % of the urban SOA formation. Thus, more than half of the urban SOA is attributed to these precursors even in the MA parameterizations where the model is run with the updated yields, which doubles V-SOA compared to the cases using the yields reported from Tsimpidi et al.⁷⁰ Furthermore, 7 – 30 % of the measured urban SOA is due to V-SOA where the range of values is due to the uncertainty in the measurements as well as the difference in simulated V-SOA concentration for each case.

According to the ¹⁴C measurements, an average of 71 ± 3 % of urban SOA at Pasadena is fossil carbon, which is thought to be due to the importance of vehicular emissions, especially during the morning rush hour.^{53, 73, 87} In general, the box model gives results consistent with the ¹⁴C measurements. To make this comparison, the simulated SOA is apportioned between fossil S-SOA, fossil I-SOA, fossil V-SOA, cooking S-SOA, and biogenic V-SOA. The last two apportionments correspond to non-fossil carbon. The apportionment of SOA into these categories is possible because the box model calculates the SOA formed from

each precursors compound or lumped species individually. Then the SOA mass from a precursor can be attributed to fossil or non-fossil depending on the identity of the precursor following an approach similar to Hayes et al.⁵³ Briefly, the fossil S-SOA is formed from P-SVOCs emitted with hydrocarbon-like OA (HOA), which is a surrogate for vehicular POA. Second, cooking S-SOA is formed from P-SVOCs emitted with cooking-influenced OA (CIOA). The concentrations of HOA and CIOA were determined previously using PMF analysis. Fossil V-SOA is formed from aromatics, alkanes, and olefins while isoprene and terpenes are responsible for biogenic V-SOA. The treatment of IVOCs in the comparison with the ¹⁴C measurements has been updated from our 2015 study. Previously, it was assumed that P-IVOCs were co-emitted with cooking-influenced OA, but the recent work of Zhao et al.⁴⁵ indicates that petroleum sources contribute substantially to IVOC emissions. Therefore, the IVOCs are considered entirely fossil carbon in order to obtain the results shown in Fig. 2.5B.

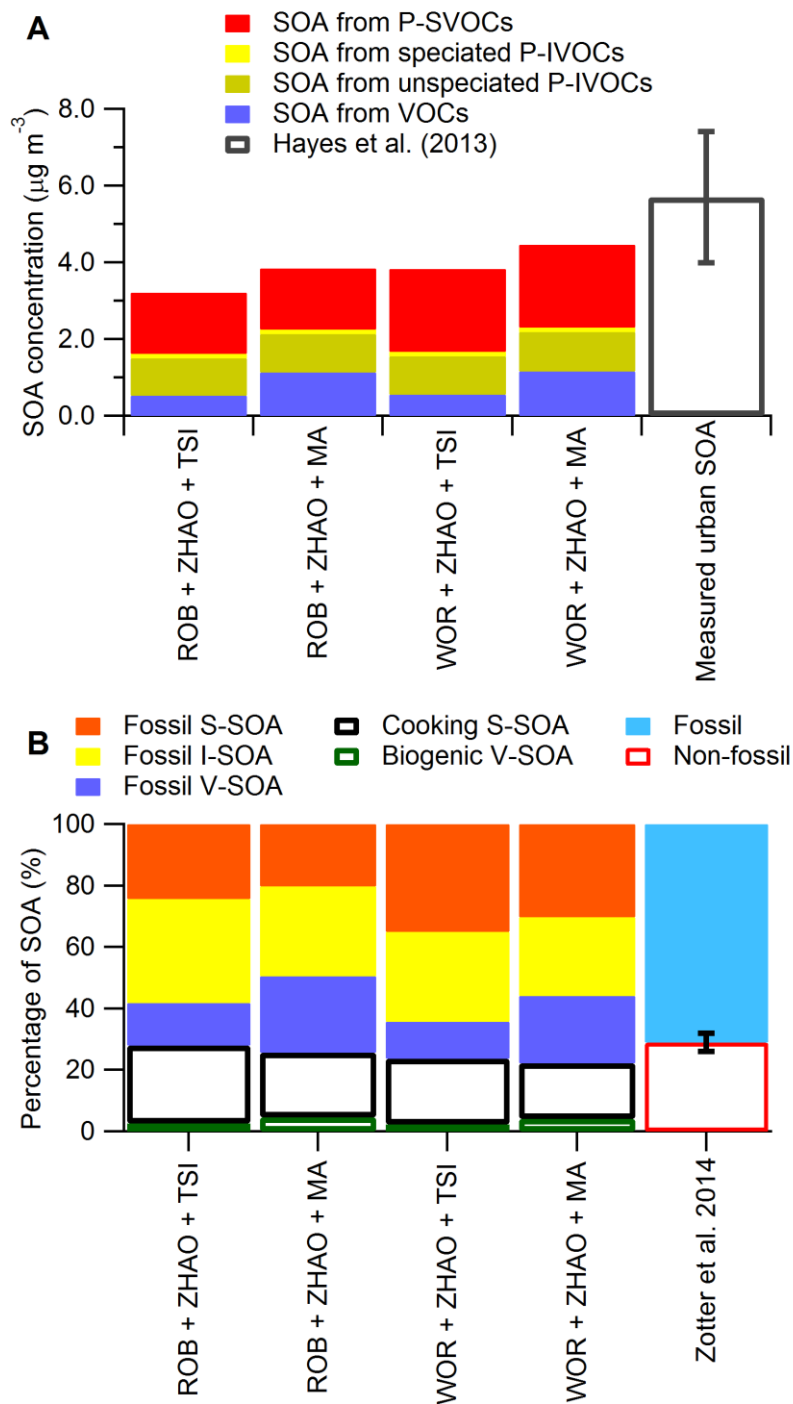


Figure 2.5 (A) Predicted and measured urban SOA mass for 12:00 – 15:00 local time at the Pasadena ground site. **(B)** The fractional mass of fossil S-SOA, fossil I-SOA, and fossil V-SOA, as well as cooking S-SOA and biogenic V-SOA for the same time and location. The percentage of urban SOA from fossil and non-fossil sources as reported in Zotter et al. (2014) is also displayed. The fossil sources are shown as solid bars and the non-fossil sources as hollow bars.

As seen in Fig. 2.5B, for all the model cases, cooking S-SOA dominates the non-fossil fraction and biogenic VOCs have only a small contribution to non-fossil urban SOA. This result is consistent with our previous work, and indicates agreement between the model and ^{14}C measurements cannot be achieved without including an urban source of non-fossil carbon such as P-SVOCs from cooking. With respect to fossil SOA, more S-SOA is formed when using the volatility distribution of vehicular POA reported from Worton et al.⁷⁴ due to the greater proportion of gas-phase of P-SVOCs. When the V-SOA yields are updated in the model (MA parameterizations), there is a corresponding increase in both fossil and non-fossil V-SOA.

When comparing the fossil/non-fossil carbon split, all the cases are either in agreement with the measurement within its uncertainty, or slightly lower. Starting with the ROB + ZHAO + TSI case, the fossil fraction increases from 73 % to 77 % in each case as VOCs or P-SVOCs from vehicle emissions have greater importance for SOA formation. While the uncertainties reported in Zotter et al.⁸⁷ were 71 ± 3 %, there are likely additional errors due to different factors that may influence the model or measurements. For example, the SOA forming potential of cooking emissions remains uncertain since no parameterization specific to this source has been published, to our knowledge. Alternatively, a portion of the P-IVOCs may be from cooking sources rather than entirely from fossil sources as is assumed above.⁹⁶ Taking the WOR + ZHAO + MA case as an example, since it is the best performing case in this work, model/measurement agreement is obtained within measurement uncertainties if one assumes that 15 – 38 % of P-IVOCs come from cooking emissions. Ultimately, the differences observed in the comparison with the ^{14}C data are very likely smaller than these errors discussed here, and it is concluded that all the model cases perform equally well with respect to the fossil/non-fossil carbon split.

As reported in Gentner et al.,⁷⁹ emissions from petroleum derived fuels such as diesel and gasoline have an important contribution to the formation of SOA. However, there have been conflicting results regarding the relative contributions of diesel versus gasoline emissions.^{73, 79} In this work, the relative contribution of different SOA sources is estimated following a procedure similar to that previously published in Hayes et al.,⁵³ and the results are shown in Fig. 2.9 of the supporting information. Briefly, the source apportionment method

follows four steps. First, after classifying the SOA mass from isoprene and terpenes as biogenic V-SOA, the remaining V-SOA is attributed to gasoline emissions since the diesel contribution to V-SOA is small (~3 %).⁵³ Second, for the diesel and gasoline contribution to S-SOA, 70(±10) % of HOA is emitted from diesel vehicles with the remainder from gasoline vehicles,³⁴ and thus it is assumed for the source apportionment that 70% (30%) of vehicular P-SVOCs are from diesel (gasoline) vehicles. Third, the S-SOA from cooking sources is calculated separately in the model, where the initial concentration of cooking P-SVOCs is estimated using the measured CIOA concentration and the method described in Section 2.3.4 above. Lastly, the fractional contributions to I-SOA mass is difficult to determine since there are still uncertainties about the sources of IVOCs. According to Zhao et al.,⁴⁵ petroleum sources other than on-road vehicles likely contribute substantially to primary IVOCs, but evidence exists that cooking may be a source of IVOCs as well.⁹⁶ Thus, while we attribute I-SOA to these two sources, we do not distinguish the sources. The estimated source apportionment in Fig S2 attributes urban SOA as follows: 4% to biogenic V-SOA, 21% to gasoline V-SOA, 9% to gasoline S-SOA, 22 % to diesel S-SOA, and 28 % to cooking S-SOA. The remaining 26 % is I-SOA that is either due to cooking or off-road emissions of P-IVOCs.

It should be noted that according to McDonald et al.,⁹⁷ the emissions from vehicles have decreased over time (i.e. between 1970 and 2010) due to regulations in California. Warneke et al.⁹⁸ have observed also that the emission ratios of some SOA precursors (i.e. $\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$) have remained constant between 2002 and 2010, while absolute concentrations have decreased. On the other hand, cooking and off-road emissions are subject to different regulations in California, and the ratios of cooking or off-road emissions to vehicular emissions have likely changed with time, which means that the source apportionment results for urban SOA presented here will be specific to 2010.

2.4.3 SOA formation versus precursor oxidation rate constant

It is important to evaluate the contribution of different classes of precursors to SOA formation, and the relative contributions of VOCs, P-SVOCs, and P-IVOCs have not been well-constrained by previous studies as discussed in the introduction. Recent results from Ortega et al.⁶¹ point to the importance of fast-reacting precursors for urban SOA during

CalNex, and we can use their results to provide an additional constraint on our box model. The fraction of SOA formed from each precursor class as a function of the precursor rate constant is displayed in Figure 2.6. A large majority of the V-SOA mass has precursor rate constants ranging from approximately 3×10^{-12} to 1×10^{-10} $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\log k_{\text{OH}}$ -11.5 to -10.0). Aromatic species including toluene, 1,3,5-TMB, and 1,2,4-TMB that produce significant V-SOA as shown in previous studies generally have rate constants in this range.^{53, 67} On the other hand, the I-SOA and S-SOA are formed from compounds that have on average higher rate constants with a narrower range of values of 1×10^{-11} to 1×10^{-10} $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\log k_{\text{OH}}$ -11.0 to -10.0). It is important to note that the measurements of IVOCs used here allow the rate constants of these precursors to be taken from published work or estimated using structure-function relationships as described previously.⁴⁵ For S-SOA, the rate constant is the aging rate constant reported originally by Robinson et al.⁶⁸

The right-axis of Fig. 2.6 shows the correlation (R^2) of different VOCs with the maximum concentration of SOA formed using the OFR as a function of their oxidation rate constants as reported in Ortega et al.⁶¹ This analysis of the OFR data allows us to constrain the rate constants of the most important SOA precursors. A detailed description of how the R^2 values were obtained can be found in Ortega et al.⁶¹ According to the R^2 data, the VOC compounds that correlate best with maximum SOA formation potential are those that have $\log k_{\text{OH}}$ rate constants ranging from -10.5 to -10.0. Similarly, in all four model cases most of the SOA formed comes from species with $\log k_{\text{OH}}$ values in the range -11 to -10.

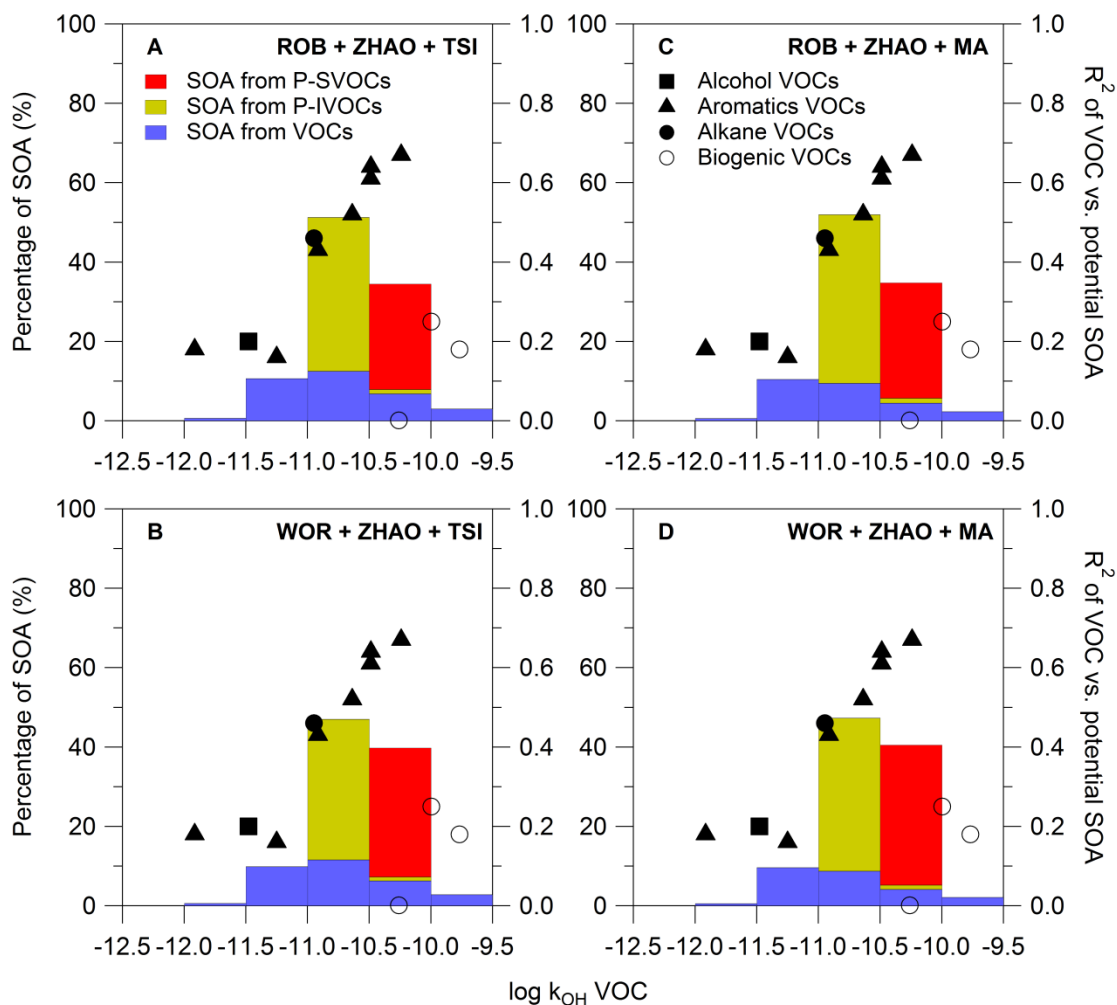


Figure 2.6 Percentage of SOA mass formed from different precursors at 1.5 days of photochemical aging (at 1.5×10^6 molec OH cm⁻³) binned according to precursor rate constant. The correlations (R^2) between the concentrations of different VOCs and the maximum SOA concentration formed in the OFR as reported by Ortega et al. (2016) are represented by the markers. The shape of the marker indicates the chemical family to which each compound belongs. For the VOCs and the P-IVOCs the rate constant is the constant for the initial oxidation reaction.

On the other hand, when comparing the percentage of SOA mass simulated by the model with the observed R^2 values, all of the four cases are not entirely consistent with the R^2 data. According to the model, more SOA mass is formed from precursors in the bin ranging from -11.0 to -10.5 (the majority of mass formed comes from P-IVOCs) rather than the bin

ranging from -10.5 to -10.0. In contrast, the R^2 value is higher for the more reactive bin. It is important to remember that the rate constants used for the unspiciated P-IVOCs are estimated as their lower limits.⁴⁵ If the P-IVOCs were fully speciated and the actual rate constants were used in the model, then some of the I-SOA mass would likely move from the -11.0 to -10.5 bin into the -10.5 to -10.0 bin. If either fast-reacting precursors were missing in the model, or if the rate constants of the currently-implemented precursors were too small, then correcting either error would shift the relative distribution shown in Fig. 2.6 towards faster-reacting SOA precursors. In turn, the trend in the percentage of modeled SOA mass may more closely follow the trend in R^2 values. Lastly, the higher P-SVOC concentrations in the WOR + ZHAO + TSI and WOR + ZHAO + MA cases (Fig. 2.6B and D) slightly improve the comparison with the R^2 data since additional SOA mass is formed from precursors in the -10.5 to -10.0 bin. These findings highlight again the important contribution of fast-reacting compounds, including P-S/IVOCs, to SOA formation in the South Coast Air Basin.

2.4.4 Volatility distribution of OA

Based on the evaluations carried out up to this point on the six model cases, the WOR + ZHAO + MA case seems to most closely reproduce the observations. The entire volatility distribution of the OA, precursors, and secondary gas phase organics is therefore analyzed for this model case. Figure 2.7 shows this distribution for three selected photochemical ages: 0, 5, and 36 h. The figure allows us to track the evolution of SOA and secondary gas phase organics from each precursor class in terms of their concentration and volatility and also to evaluate the reduction of precursor concentrations. For the model results, the volatility distribution of all organics resolved by precursor class, except for the VOCs and P-IVOCs, can be taken directly from the model. To determine the volatility distribution of the VOCs and P-IVOCs, the SIMPOL.1 method⁹⁹ is used to estimate the effective saturation concentration of each compound or lumped species in the model. Also included in Fig. 2.7, in the bottom-right panel, is the observed volatility distribution for the ground site, which is an average of measurements collected during 12:00 – 15:00 local time and corresponds to 5 h of photochemical aging. The volatility distribution of VOCs was determined using GC-MS data⁸⁹ whereas the IVOC distribution is taken from Zhao et al.⁴⁵ The volatility distribution of SVOCs was determined using combined thermal denuder AMS measurements (see SI).

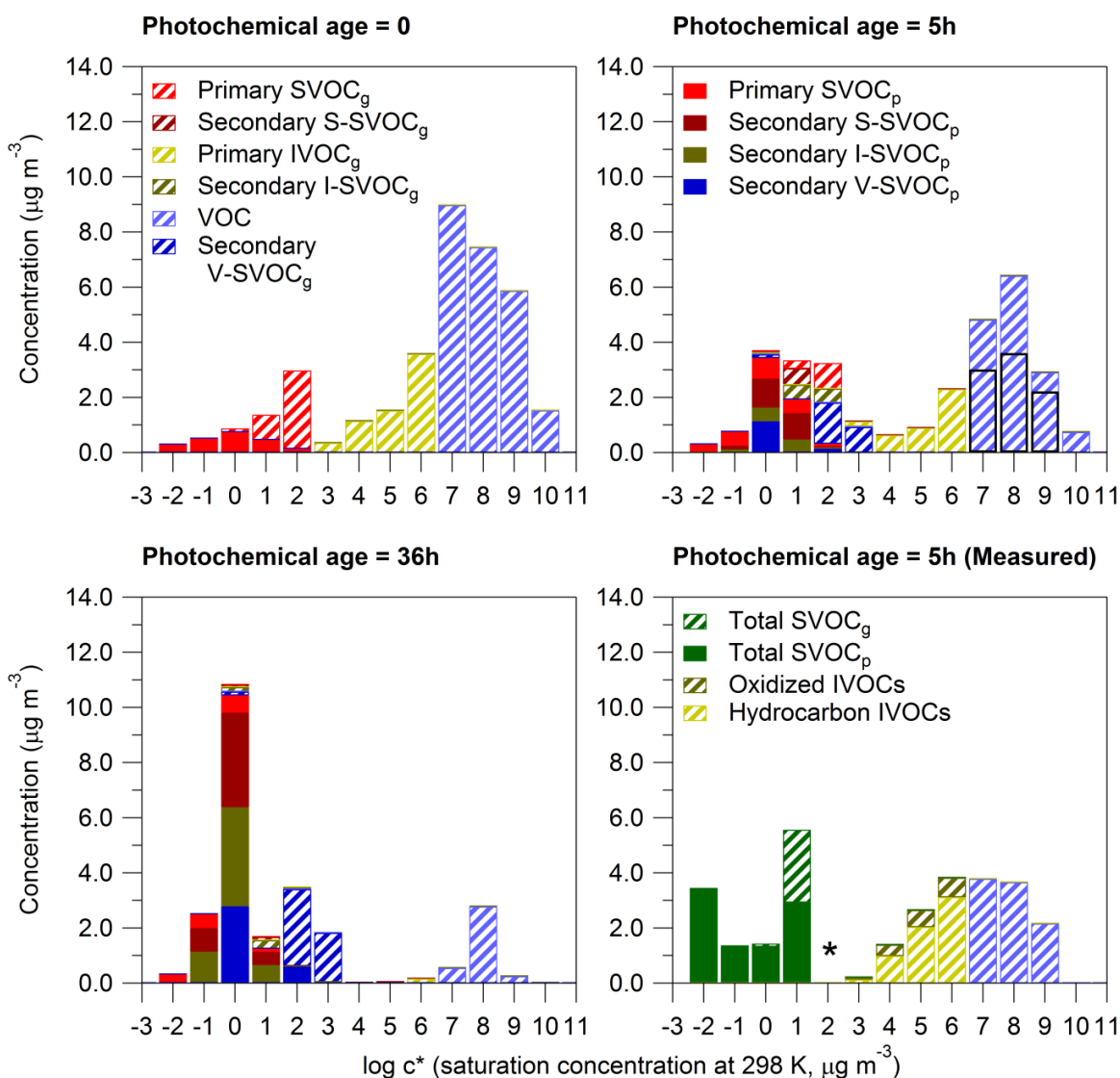


Figure 2.7 OA volatility distribution as simulated by the WOR + ZHAO + MA case displayed at different photochemical ages (0, 5, and 36 h). The partitioning of the species is indicated using patterned bars for gas phase and solid bars for particle phase mass. The bottom-right graph also shows the measured volatility distribution of OA. The SVOC volatility distribution is determined using a combined thermal denuder AMS system as described in the supporting information. The IVOC volatility distribution was previously published in Zhao et al. (2014), and the VOC distribution was determined from GC-MS measurements using the SIMPOL.1 model to estimate the volatility of each VOC. The asterisk in the bin $\log c^* = 2$ indicates that measurements are not available for this bin. It should be noted that not all the VOCs in the model were measured at Pasadena (see text for details). For direct visual comparison with the measurements, the simulated concentrations of only the VOCs measured at Pasadena are indicated by the black hollow bars in the bins $\log c^* = 7, 8, \text{ and } 9 \mu\text{g m}^{-3}$.

For the volatility distribution of the model at time 0, the concentrations of P-SVOCs and P-IVOCs monotonically increases with the value of c^* . However, a discontinuity in the mass concentration exists between the bins $c^* = 10^2$ and $10^3 \mu\text{g m}^{-3}$. This discontinuity can be explained by several factors. First, the measured IVOCs mass concentration in the $c^* = 10^3$ bin is very low, and since the initial concentrations of IVOCs in the model are constrained by the field measurements, the model will also have very low concentrations. Zhao et al.⁴⁵ have already noted that the concentration of P-IVOCs in this bin is relatively low when compared to the volatility distribution from Robinson et al.⁶⁸ Another possible explanation is the presence of cooking sources, which in the model are responsible for substantial P-SVOC mass (~50%) but may have a smaller contribution to the P-IVOC mass.

During oxidation the volatility distribution evolves and the concentration of secondary organics increases in the bins between $c^* = 10^{-1}$ and $10^3 \mu\text{g m}^{-3}$ (inclusive), and the largest portion of SOA is found in the $c^* = 1 \mu\text{g m}^{-3}$ bin. This result is due to the partitioning of the organic mass to the particle phase and the lack of particle phase reactions in the model, which leads to very slow oxidation rates for species found in the lower volatility bins. After 36 h, a large portion of the precursors have been reacted, although some primary and secondary material remains in the gas phase giving rise to more gradual SOA formation.

In Fig. 2.7, it is possible to compare the measured volatility distribution with the model simulation at 5 h of photochemical aging. It should be noted that the relatively high concentrations of VOCs in the model compared to the measurements are due to the model containing VOCs for which measurements were not obtained in Pasadena. There are 47 VOCs used in the model and only 19 VOCs were measured. However, the remaining VOCs have been measured in other urban locations⁸⁹⁻⁹⁰ and thus it is assumed they are also present in the South Coast Air Basin. For this work, we include these 28 remaining VOCs by assuming that they are also emitted in the South Coast Air Basin with identical emission ratios ($\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$). When comparing only VOCs measured and modeled (shown in hollow black bars), the results are consistent ($3.1, 3.6$ and $2.2 \mu\text{g m}^{-3}$ from bins $c^* = 10^7$ to 10^9 versus $3.8, 3.7$ and $2.2 \mu\text{g m}^{-3}$ for the measurements). On the other hand, the model appears to have a low bias for the concentrations of P-IVOCs ($0.16, 0.63, 0.89$ and $2.3 \mu\text{g m}^{-3}$ from bins $c^* = 10^3$ to 10^6 versus $0.21, 1.39, 2.65$ and $3.82 \mu\text{g m}^{-3}$ for the measurements). This low bias is seen for

each volatility bin and could possibly be explained by either oxidation rate constants that are too high or $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ ratios that are too low. The latter explanation seems more likely given that the rate constants estimated using surrogate compounds and structure-activity relationships for the unspiciated P-IVOCs are generally lower limits,⁴⁵ which would result in a high bias rather than a low bias. The $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ ratios may be low because the photochemical age between 00:00 – 6:00 local time is not strictly zero, and some oxidation may have occurred during the period used to determine the ratio values. Emission ratios such as $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ facilitate incorporating P-IVOC emissions into 3-D models that already use CO emissions inventories, and the $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ ratios reported here could be used for this purpose. However, the resulting I-SOA concentrations should be considered lower limits given that the emission ratios, and also the rate constants, are likely themselves lower limits.

For the measurements of SVOCs, all the mass in bins lower than $10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$ are lumped into this bin for Fig. 2.7 since the model does not contain lower volatility bins. In addition, the 10^1 and $10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ bins are not well-resolved because the thermal denuder did not consistently reach temperatures low enough (less than 37°C) to resolve SVOCs in this range of volatilities. Thus, the $10^1 \mu\text{g m}^{-3}$ bin may contain some higher volatility particulate mass although this contribution is expected to be small due to the low particle phase fraction of compounds in the $10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ bin. With these considerations in mind, the volatility distribution of the SVOCs is somewhat different in the model compared to the measurements. Most notably, the model does not form a significant amount of lower volatility SOA in the $10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$ bin, whereas the measurements have a much higher concentrations in this bin. A factor that may explain this difference between the volatility distributions is the lack of particle phase reactions that continue to transform SOA into lower volatility products, a process which is not considered in the model. One example of a particle phase reaction is the formation of SOA within deliquesced particles, including the partitioning of glyoxal to the aqueous phase to produce oligomers as discussed in Ervens and Volkamer.⁸² However, when comparing the total amount of particle phase SVOCs, it seems that the model reproduces reasonably well the measurements (6.7 versus $9.0 \mu\text{g m}^{-3}$) as expected based on the comparisons of the total SOA concentration discussed above. In addition, the total amount of

SVOCs (particle and gas phase) are similar (12.3 vs $11.8 \mu\text{g m}^{-3}$), although it is difficult to determine from measurements the gas phase concentration of SVOCs in the $10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ bin due to the lack of particle mass in this bin under ambient concentrations as well as the limited temperature range of the thermal denuder system.

Recently, Woody et al.⁶⁹ published a paper that modeled SOA over California using the Environmental Protection Agency's Community Multiscale Air Quality Model that had been updated to include a VBS treatment of SOA (CMAQ-VBS). As discussed in that paper, the modeled P-S/IVOC emission inventories remain an important source of uncertainty in 3-D grid-based models. In that previous study several different ratios of P-S/IVOCs-to-POA emissions were evaluated against measurements, and it was found that a ratio of 7.5 gave the best agreement between the CMAQ-VBS model and observations. From the results shown in Fig. 2.7 at a photochemical age of 0 h, a P-S/IVOC-to-POA ratio of 5.2 is calculated. This ratio is different from that determined by Woody et al.,⁶⁹ and may be biased low due to possibly low $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ emission ratios as discussed earlier in this section, but it serves as both a useful lower bound and has the advantage of being determined from empirical measurements of aerosols rather than by tuning a model to match measured SOA concentrations. As stated in Woody et al.,⁶⁹ the higher ratio may compensate for other missing (or underrepresented) formation pathways in SOA models.

2.5 Conclusion

We have used several data sets from recently published papers to better constrain and evaluate urban SOA formation pathways and precursors, especially P-SVOCs and P-IVOCs, within a custom-built box model. The use of the box model facilitates the incorporation of these new data sets as well as the evaluation of a number of model cases. When measurements of IVOCs are used to constrain the concentrations of P-IVOCs, such as in the ROB + ZHAO + TSI and ROB + ZHAO + MA cases, a large improvement of the model at longer photochemical age is observed. However, these model cases are still biased low at shorter photochemical ages. By constraining the P-SVOCs additionally with measurements of those precursors, such as in the WOR + ZHAO + TSI case, better model/measurement agreement is obtained at shorter photochemical ages, yet the model is still biased low. The WOR + ZHAO

+ MA case, which incorporates state-of-the-art measurements of P-SVOCs and P-IVOCs and also accounts for the effect of chamber wall-losses on VOC yields, best simulates SOA formation, although some low bias at short photochemical ages remains. This bias may be due to low $\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ emissions ratios or IVOC oxidation rate constants for which the estimated values are too low. It is also possible that additional sources or SOA formation pathways are missing from the model. Moreover, a P-S/IVOC-to-POA ratio of 5.2 is determined, which can be combined with POA emission inventories to constrain the emissions of P-S/IVOCs in gridded chemical transport models. All the model cases are able to correctly simulate the fossil/non-fossil carbon split at the Pasadena ground site providing support for the performance of the model.

In addition to evaluating the model performance with respect to SOA concentration, the rates of SOA formation are compared against measurements as well. This aspect of the study was enhanced by the use of OFR data to constrain SOA formation potential for up to 3 days of photochemical aging (at 1.5×10^6 molec OH cm⁻³). The model cases that include multi-generation oxidative aging predict substantial SOA increases after 1.5 days of aging, which is not consistent with the OFR measurements. In contrast, model cases in which aging is omitted and instead SOA yields for VOCs are corrected for gas phase wall-losses in chamber experiments predict little change in the SOA concentration after 1.5 days. These results highlight the uncertainties associated with aging schemes for SOA from VOCs, which are often implemented in SOA models. Implementing instead corrected yields for VOCs results in similar amounts of SOA but formation rates versus time that are more consistent with observations.

In all six of the model cases, a large majority of the urban SOA at Pasadena is the result of P-SVOC and P-IVOC oxidation. While this result alone cannot be taken as conclusive due to the uncertainties in the model parameters, further evidence for the importance of P-SVOCs and P-IVOCs is obtained by analyzing the percentage of SOA formed at long photochemical ages (~1.5 days) as a function of the precursor rate constant. Highly reactive VOCs (e.g. decane, xylenes, and trimethylbenzenes) have been previously found to strongly correlate with SOA formation potential, and P-IVOCs and P-SVOCs have rate constants similar to these highly reactive VOCs ($\log k_{\text{OH}} = -11.0$ to -10.0). In contrast, the rate

constants for the VOCs that are the largest contributors to SOA are generally smaller ($\log k_{OH}$ -11.5 to -10.5), which further suggests that VOCs are less important urban SOA precursors unless there are some highly reactive VOCs that are not included in the model that produce a substantial amount of SOA.

Lastly, the modeled volatility distribution of the total (gas and particle phase) organic mass between $C^* = 10^{-2}$ and 10^{10} $\mu\text{g m}^{-3}$ is analyzed at three ages and compared against volatility-resolved measurements. While the total concentrations of gas and particle phase SVOCs are reasonably well simulated, at the same time there are important differences between the measured and modeled volatility distribution of SVOCs. These differences highlight the need for further studies of the chemical pathways that may give rise to SOA in low volatility bins at $C^* = 10^{-2}$ $\mu\text{g m}^{-3}$ and lower.

2.6 Acknowledgements

This work was partially supported by a Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) Discovery Grant (RGPIN/05002-2014), le Fonds de recherche - Nature et technologies (FRQNT) du Québec (2016-PR-192364), and the Université de Montréal. AMO and JLJ were supported by CARB 11-305 and EPA STAR 83587701-0. This manuscript has not been reviewed by EPA and thus no endorsement should be inferred. We gratefully acknowledge VOC data provided by J. de Gouw and J.B. Gilman.

2.7 Supporting Information

2.7.1 Estimation of SOA yields for the MA model cases by accounting for chamber vapor losses

The approach used here to estimate SOA yields for VOC oxidation that account for losses of gas phase organic compounds to the walls of Teflon environmental chambers uses a set of recently published parameters for modeling gas-wall partitioning in chamber experiments.⁴⁸ This previous work found that the fraction of each compound that partitioned to the walls at equilibrium followed absorptive partitioning theory with an equivalent wall mass concentration that could be calculated from the following equation.

$$c_w = 16(c^*)^{0.6} \mu g m^{-3} \quad \text{for } c^* = 1, 10, 100, \text{ or } 1000 \mu g m^{-3} \quad (1)$$

Our approach assumes equilibrium between the organic material found in the gas phase, particle phase, and the chamber walls. The limitations of this assumption and its potential impact on the model results are discussed below. The partitioning of the SVOCs between the particle and gas phases and the chamber walls can be calculated using the particle concentration, C_p as well as the equivalent wall mass concentration calculated from Equation 1 above.

$$\frac{[SVOC]_w}{[SVOC]_g} = \frac{c_w}{c^*} \quad (2)$$

$$\frac{[SVOC]_p}{[SVOC]_g} = \frac{c_p}{c^*} \quad (3)$$

Furthermore, the yield, α_i , is the total amount of SVOC at a given volatility, i , formed from a given VOC.

$$[SVOC]_{g,i} + [SVOC]_{p,i} + [SVOC]_{w,i} = \alpha_i [VOC] \quad (4)$$

Combining Equations 2, 3, and 4, one can obtain the following equation.

$$[SVOC]_{p,i} = \alpha_i \left(1 + \frac{C_i^*}{C_p} + \frac{C_{w,i}}{C_p} \right) [VOC] \quad (5)$$

If a four bin basis set is used where $i = 1, 10, 100, \text{ or } 1000 \mu g m^{-3}$, then the total SOA yield, Y , measured during an environmental chamber experiment can be fit with Equation 6, which is simply Equation 5 summed over the four volatilities and then rearranged.

$$Y = \alpha_1 \left(1 + \frac{1}{C_p} + \frac{C_{w,1}}{C_p} \right) + \alpha_{10} \left(1 + \frac{10}{C_p} + \frac{C_{w,10}}{C_p} \right) + \alpha_{100} \left(1 + \frac{100}{C_p} + \frac{C_{w,100}}{C_p} \right) + \alpha_{1000} \left(1 + \frac{1000}{C_p} + \frac{C_{w,1000}}{C_p} \right) \quad (6)$$

The corrected yields in this work were determined by simulating yield curves using the parameters published in Tsimpidi et al.⁷⁰ and then refitting the curves using Equation 6.

As mentioned above, the approach described here assumes equilibrium between the particle and gas phases as well as the chamber walls. For higher volatility compounds ($c^* \geq 10 \mu\text{g m}^{-3}$), this assumption is reasonable given recently published results that show transfer of mass between particles and walls on the timescale of an hour.⁸⁸ The same paper has shown however that for compounds with a volatility of $c^* = 1 \mu\text{g m}^{-3}$, the organic material condensed on particles evaporates and partitions to the chamber walls on timescales that are longer than typical chamber experiments. The α value for the $c^* = 1 \mu\text{g m}^{-3}$ bin would then be biased high since the model described above would attribute mass to the chamber walls that is not actually present. Therefore, the amount of V-SOA in model cases that use the corrected yields determined here should be considered an upper limit. Furthermore, the original yields should be considered lower limits.

2.7.2 Estimation of the SVOC volatility distribution at Pasadena from Thermonuder Aerosol Mass Spectrometry Measurements (TD-AMS)

The TD-AMS measurements at Pasadena were carried out using the system previously described by Huffman et al.¹⁰⁰ Briefly, switching valves were used to sample both ambient air as well as ambient air passed through a thermodenuder (TD) that was scanned between 37 and 260°C. The mass fraction remaining (MFR) as a function of temperature, also known as a thermogram, is then calculated from the ratio of the TD measurements and the linearly-interpolated ambient measurements. In order to compare against the model, the thermogram was only determined for the period between 12:00 – 15:00 local time, which corresponded to 5 h of photochemical aging at a reference OH concentration of $1.5 \times 10^6 \text{ molec OH cm}^{-3}$. This thermogram is shown below in Figure 2.8. The thermogram is then converted to a volatility distribution using the method described by Faulhaber et al.¹⁰¹

The lowest volatility bin modeled is $c^* = 0.01 \mu\text{g m}^{-3}$, but similar to previous measurements,⁸⁶ the TD volatility distribution extends to lower volatility bins. The mass in these lower bins is lumped into the $c^* = 0.01$ bins to allow comparison with the model. In addition, since the background SOA is treated as non-volatile in the box model, we subtract the amount of background SOA from the lowest bin ($c^* = 0.01 \mu\text{g m}^{-3}$) after lumping to determine the volatility distribution of urban OA at Pasadena. Both of these approximations

will bias the measured urban OA towards higher volatilities. When subtracting the background SOA, this bias would be due to the possibility that some of the background SOA is found in c^* bins greater than $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$. Thus, some of the mass subtracted from the $c^* = 0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ bin should instead be subtracted from more volatile bins. Given the measured urban OA is already much lower volatility than that predicted in the model, correcting these potential sources of error would only further increase the differences between the model and the measurement that are discussed in the main text.

2.7.3 Supplemental Tables

Table 2.2 Parameters for VOC oxidation used in the model. The aging rate constant for the multi-generation oxidation of VOCs is $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Classification	Compounds	Molecular weight (g mol ⁻¹)	k_{OH} (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)
Alk5	Methylcyclopentane	84.2	5.68×10^{-12}
	Cyclohexane		6.97×10^{-12}
	Methylcyclohexane	98.2	9.64×10^{-12}
	n-Heptane	100.2	6.76×10^{-12}
	2-Methylhexane		6.89×10^{-12}
	3-Methylhexane		7.17×10^{-12}
	2,3-Dimethylpentane		7.15×10^{-12}
	2,4-Dimethylpentane		4.77×10^{-12}
	2,2,3-Trimethylbutane		3.81×10^{-12}
	n-Octane		114.2
	3-Methylheptane	8.59×10^{-12}	
	2-Methylheptane	8.31×10^{-12}	
	2,2,4-Trimethylpentane	3.34×10^{-12}	
	2,3,4-Trimethylpentane	6.60×10^{-12}	
	2,3,3-Trimethylpentane	4.40×10^{-12}	
	n-Nonane	128.3	
	n-Decane	142.3	1.10×10^{-11}
Undecane	156.3	1.23×10^{-11}	
Ole1	Propene	42.1	2.63×10^{-11}
	1-Butene	56.1	3.14×10^{-11}
	1-Pentene	70.1	3.14×10^{-11}
	2-Methyl-1-Butene		6.10×10^{-11}
	3-Methyl-1-Butene		3.18×10^{-11}
Ole2	1,3-butadiene	54.1	6.66×10^{-11}
	<i>trans</i> -2-pentene	70.1	6.70×10^{-11}
	<i>cis</i> -2-pentene		6.50×10^{-11}
	Styrene	104.2	5.80×10^{-11}
Ald	Benzaldehyde	106.1	1.15×10^{-11}
	<i>o</i> -Tolualdehyde	120.1	
	<i>m</i> -Tolualdehyde		
	<i>p</i> -Tolualdehyde		

Table 2.2 (suite).

Classification	Compounds	$\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$ (ppt ppb ⁻¹)	Stoichiometric SOA yield High- NO _x , 298 K (μg m ⁻³)				
			0.1	1	10	100	1000
Alk5	Methylcyclopentane	0.566	0.000	0.150	0.000	0.000	0.000
	Cyclohexane	0.285					
	Methylcyclohexane	0.202					
	n-Heptane	0.398					
	2-Methylhexane	0.385					
	3-Methylhexane	0.460					
	2,3-Dimethylpentane	0.252					
	2,4-Dimethylpentane	0.171					
	2,2,3-Trimethylbutane	0.031					
	n-Octane	0.197					
	3-Methylheptane	0.131					
	2-Methylheptane	0.171					
	2,2,4-Trimethylpentane	0.476					
	2,3,4-Trimethylpentane	0.171					
	2,3,3-Trimethylpentane	0.194					
n-Nonane	0.220						
n-Decane	0.180						
Undecane	0.290						
Ole1	Propene	3.740	0.000	0.001	0.005	0.038	0.150
	1-Butene	0.340					
	1-Pentene	0.112					
	2-Methyl-1-Butene	0.250					
	3-Methyl-1-Butene	0.058					
Ole2	1,3-butadiene	0.350	0.000	0.003	0.026	0.083	0.270
	<i>trans</i> -2-pentene	0.097					
	<i>cis</i> -2-pentene	0.050					
	Styrene	0.220					
Ald	Benzaldehyde	1.15×10^{-9}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	<i>o</i> -Tolualdehyde						
	<i>m</i> -Tolualdehyde						
	<i>p</i> -Tolualdehyde						

Table 2.2 (suite).

Classification	Compounds	Molecular weight (g mol⁻¹)	<i>k_{OH}</i> (cm³ molec⁻¹ s⁻¹)
Ald	2,5-Dimethylbenzaldehyde	134.2	1.15×10^{-11}
Aro1	Toluene	92.1	5.63×10^{-12}
	Ethylbenzene	106.2	7.00×10^{-12}
	<i>i</i> -Propylbenzene	120.2	6.30×10^{-12}
	<i>n</i> -Propylbenzene		5.80×10^{-12}
	Benzene	78.1	1.22×10^{-12}
Aro2	<i>o</i> -Ethyltoluene	120.2	1.19×10^{-11}
	<i>m/p</i> -Ethyltoluene		1.52×10^{-11}
	1,2,3-Trimethylbenzene		3.27×10^{-11}
	1,2,4-Trimethylbenzene		3.25×10^{-11}
	1,3,5-Trimethylbenzene		5.67×10^{-11}
	<i>m/p</i> -Xylene	106.2	1.87×10^{-11}
	<i>o</i> -Xylene		1.36×10^{-11}
Isop	Anthropogenic isoprene	68.1	1.00×10^{-10}
	Biogenic isoprene		
Terp	α -pinene + β -pinene + limonene	136.2	9.82×10^{-11}

Table 2.2 (suite).

Classification	Compounds	$\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$ (ppt ppb ⁻¹)	Stoichiometric SOA yield High- NO _x , 298 K (μg m ⁻³)				
			0.1	1	10	100	1000
Ald	2,5-Dimethylbenzaldehyde	1.15×10^{-9}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Aro1	Toluene	3.180	0.000	0.003	0.165	0.300	0.435
	Ethylbenzene	0.570					
	<i>i</i> -Propylbenzene	0.030					
	<i>n</i> -Propylbenzene	0.110					
	Benzene	1.300					
Aro2	<i>o</i> -Ethyltoluene	0.120	0.000	0.002	0.195	0.300	0.435
	<i>m/p</i> -Ethyltoluene	0.349					
	1,2,3-Trimethylbenzene	0.240					
	1,2,4-Trimethylbenzene	0.620					
	1,3,5-Trimethylbenzene	0.310					
	<i>m/p</i> -Xylene	1.790 ^a					
	<i>o</i> -Xylene	0.459 ^b					
Isop	Anthropogenic isoprene	0.300	0.000	0.001	0.023	0.015	0.000
	Biogenic isoprene	N/A					
Terp	α -pinene + β -pinene + limonene	N/A	0.000	0.012	0.122	0.201	0.500

^aAverage of both emission ratios; ^bZhao et al. 2014

Table 2.3 Parameters for P-IVOC oxidation used in the model. Measurements of the IVOCs were reported in Zhao et al. 2014. The aging rate constant for the multi-generation oxidation of P-IVOCs is $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Classification	Compounds	k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Naph	Naphtalene	2.44×10^{-11}
	1-Methylnaphtalene	4.09×10^{-11}
	2-Methylnaphtalene	4.86×10^{-11}
	Phenanthrene	3.20×10^{-11}
Alk10	B12 alkane	1.32×10^{-11}
Alk11	B13 alkane	1.51×10^{-11}
Alk12	Dodecane	1.32×10^{-11}
	B14 alkane	1.68×10^{-11}
	B12 cyclic	1.32×10^{-11}
Alk13	Tridecane	1.51×10^{-11}
	Heptylcyclohexane	1.91×10^{-11}
	B15 alkane	1.82×10^{-11}
	B13 cyclic	1.51×10^{-11}
Alk14	Tetradecane	1.68×10^{-11}
	Octylcyclohexane	2.05×10^{-11}
	B16 alkane	1.96×10^{-11}
	B14 cyclic	1.68×10^{-11}
Alk15	Pentadecane	1.82×10^{-11}
	Nonylcyclohexane	2.19×10^{-11}
	Pristane	2.44×10^{-11}
	B17 alkane	2.10×10^{-11}
	B15 cyclic	1.82×10^{-11}
Alk16	Hexadecane	1.96×10^{-11}
	Decylcyclohexane	2.33×10^{-11}
	Phytane	2.61×10^{-11}
	B18 alkane	2.24×10^{-11}
	B16 cyclic	1.96×10^{-11}
Alk17	Heptadecane	2.10×10^{-11}
	Octadecane	2.24×10^{-11}
	Nonadecane	2.38×10^{-11}
	Eicosane	2.52×10^{-11}
	Heneicosane	2.67×10^{-11}

Table 2.3 (suite).

Classification	Compounds	$\Delta\text{IVOC}/\Delta\text{CO}$ ($\text{ng m}^{-3} \text{ ppb}^{-1}$)	Stoichiometric SOA yield High-NO _x , 298 K ($\mu\text{g m}^{-3}$)				
			0.1	1	10	100	1000
Naph	Naphtalene	0.341	0.000	0.165	0.005	0.516	0.881
	1-Methylnaphtalene	0.058					
	2-Methylnaphtalene	0.110					
	Phenanthrene	0.187					
Alk10	B12 alkane	1.718	0.000	0.150	0.000	0.000	0.000
Alk11	B13 alkane	1.513					
Alk12	Dodecane	0.446	0.000	0.014	0.110	0.160	0.000
	B14 alkane	0.951					
	B12 cyclic	8.950					
Alk13	Tridecane	0.310	0.014	0.059	0.220	0.400	0.000
	Heptylcyclohexane	0.049					
	B15 alkane	0.574					
	B13 cyclic	5.868					
Alk14	Tetradecane	0.479	0.022	0.094	0.300	0.350	0.000
	Octylcyclohexane	0.049					
	B16 alkane	0.486					
	B14 cyclic	5.009					
Alk15	Pentadecane	0.277	0.044	0.071	0.410	0.300	0.000
	Nonylcyclohexane	0.036					
	Pristane	0.062					
	B17 alkane	0.795					
	B15 cyclic	2.758					
Alk16	Hexadecane	0.204	0.053	0.083	0.460	0.250	0.000
	Decylcyclohexane	0.029					
	Phytane	0.031					
	B18 alkane	0.278					
	B16 cyclic	1.855					
Alk17	Heptadecane	0.141	0.063	0.089	0.550	0.200	0.000
	Octadecane	0.070					
	Nonadecane	0.030					
	Eicosane	0.015					
	Heneicosane	0.010					

Table 2.3 (suite).

Classification	Compounds	k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Alk17	B19 alkane	2.38×10^{-11}
	B20 alkane	2.52×10^{-11}
	B21 alkane	2.67×10^{-11}
	B17 cyclic	2.10×10^{-11}
	B18 cyclic	2.24×10^{-11}
	B19 cyclic	2.38×10^{-11}
	B20 cyclic	2.52×10^{-11}
	B21 cyclic	2.67×10^{-11}

Table 2.3 (suite).

Classification	Compounds	$\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$ (ppt ppb ⁻¹)	Stoichiometric SOA yield High-NO _x , 298 K ($\mu\text{g m}^{-3}$)				
			0.1	1	10	100	1000
Alk17	B19 alkane	0.123	0.063	0.089	0.550	0.200	0.000
	B20 alkane	0.072					
	B21 alkane	0.028					
	B17 cyclic	2.473					
	B18 cyclic	0.939					
	B19 cyclic	0.526					
	B20 cyclic	0.311					
	B21 cyclic	0.142					

Table 2.4 Parameters for P-SVOC oxidation and the P-SVOC volatility distribution used in the model. The volatility distribution of P-SVOCs reported by Worton et al. (2014) is only used for vehicular emissions.

c^* ($\mu\text{g m}^{-3}$)	ΔH_{vap} (kJ mol^{-1})	Molecular Weight (g mol^{-1})	Fraction of total P-SVOC (%)	
			ROB	WOR
ROB & WOR	ROB & WOR	ROB & WOR		
10^{-2}	112	250	6	4
10^{-1}	106		12	6
10^0	100		18	12
10^1	94		28	19
10^2	88		36	59
K_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	4×10^{-11}			
Oxygen mass gain per oxidation generation (%)	7.5			
Volatility decrease per oxidation generation	1 order of magnitude			

Table 2.5 Updated version of the SOA yields for VOCs accounting for losses of semi-volatile gases to chamber walls.

Classification	Stoichiometric SOA yield, High- NO_x , at 298 K ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
	1	10	100	1000
Alk5	0.157	0.000	0.000	0.000
Ole1	0.014	0.000	0.098	0.088
Ole2	0.052	0.000	0.183	0.157
Ald	0.000	0.000	0.000	0.000
Aro1	0.276	0.002	0.431	0.202
Aro2	0.310	0.000	0.420	0.209
Isop	0.034	0.000	0.005	0.000
Terp	0.210	0.000	0.348	0.297

Table 2.6 Comparison of the SOA modeled from each case to the measurements by using the root-mean-square error (RMSE)

Cases	RMSE
1) ROB + TSI	410
2) ROB + ZHAO + TSI	126
3) WOR + ZHAO + TSI	119
4) ROB + MA	357
5) ROB + ZHAO + MA	97.4
6) WOR + ZHAO + MA	79.4

2.7.4 Supplemental Figure

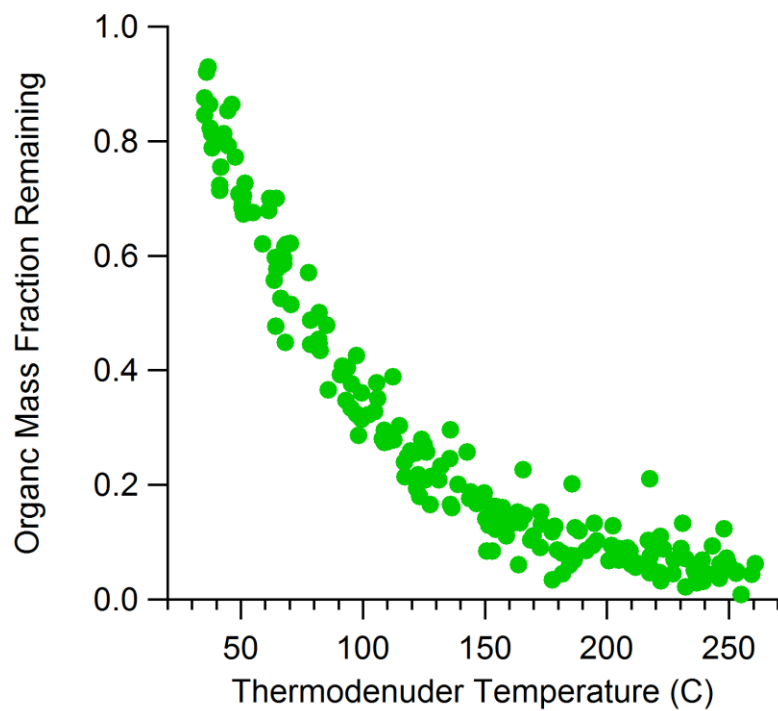


Figure 2.8 Organic mass fraction remaining as a function of temperature for Pasadena, California during CalNex 2010. Data correspond to 12:00 – 15:00 local time.

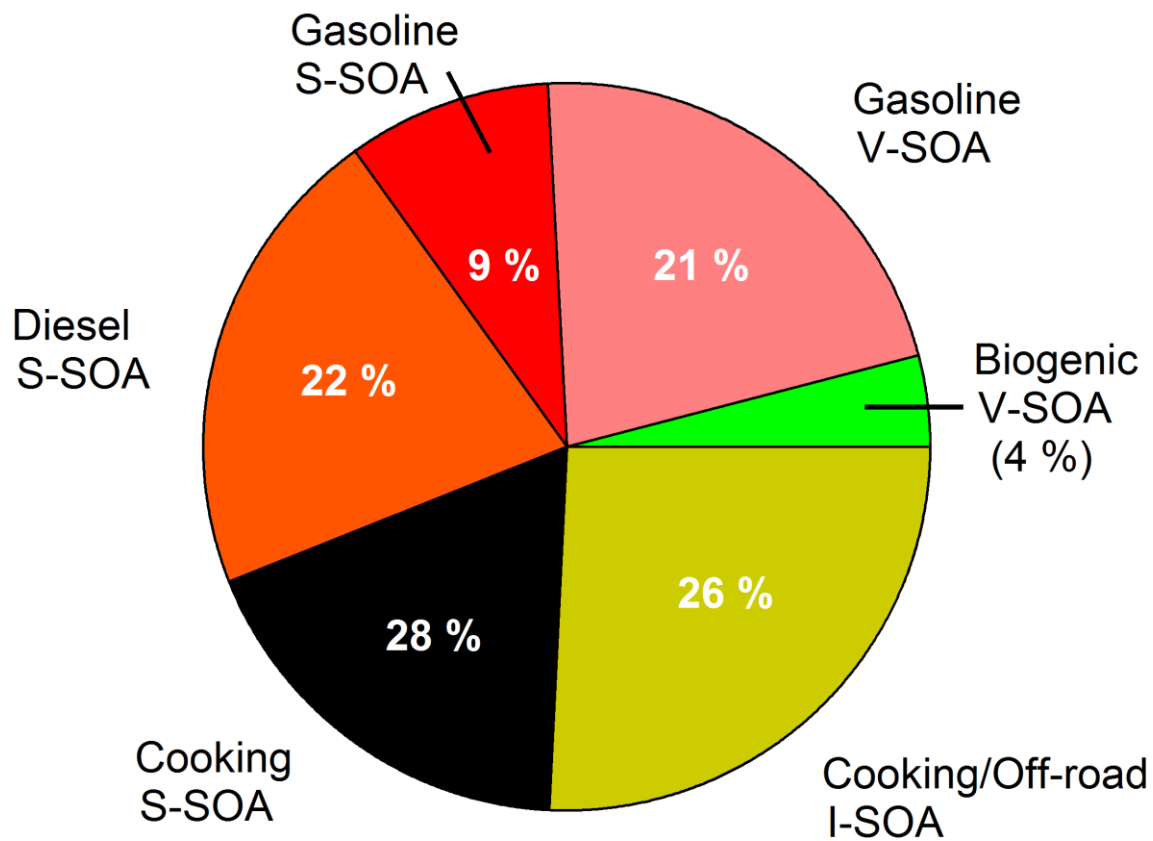


Figure 2.9 Estimated fractional contributions to urban SOA mass concentration using the WOR + ZHAO + MA case.

Chapitre 3 : Conclusion

La formation des SOA dans un site urbain comme Pasadena durant la campagne CalNex a été modélisée à partir d'un modèle 0-D. Un tel modèle permet d'utiliser plusieurs données récemment publiées afin de mettre plus de contraintes sur les nouveaux précurseurs à l'étude, dont les P-SVOCs et les P-IVOCs. Les avantages d'utiliser un modèle 0-D sont la capacité d'évaluer plusieurs variations du modèle et la réalisation des expériences de sensibilité (les résultats à partir d'un modèle 0-D sont obtenus rapidement sur un ordinateur de bureau). L'utilisation des rendements nouvellement révisés, par exemple, permet de prendre en considération les pertes des espèces gazeuses et semi-volatils sur les parois lors des expériences dans les chambres atmosphériques.

Les résultats obtenus durant ce projet de recherche de maîtrise mettent en évidence l'importante contribution des P-SVOCs et les P-IVOCs, qui ont été sujettes à de nombreuses incertitudes pendant plusieurs années. Les travaux précédents de la modélisation des SOA à partir de ces précurseurs ont montré une surestimation de la masse formée à une longue période d'oxydation.⁵³ De plus, les paramètres qui étaient utilisés pour diriger le mécanisme de formation des SOA provenaient seulement de la photo-oxydation des émissions de diesel provenant d'une étude d'un générateur.⁶⁸ Il y avait donc moins de contraintes pour les P-S/IVOCs. Lorsque les données des P-IVOCs sur le terrain de Pasadena et les mesures des POA (P-SVOCs) prélevées d'un tunnel à San Francisco ont été incorporées dans le modèle élaboré dans ce travail, la simulation de la masse formée de SOA à long terme a présenté une amélioration. Également, ce travail a montré que la majorité des SOA était formée à partir de l'oxydation des P-S/IVOCs. Ces derniers possèdent des constantes de réaction égales à celles des VOCs très réactifs qui corrént fortement avec la formation des SOA.

L'incorporation des nouvelles valeurs de rendements a conduit à l'obtention de résultats se rapprochant plus des mesures qui ont été observées par l'OFR.⁶¹ Les modèles précédents utilisaient l'approche de la multi-génération d'oxydation des produits pour obtenir des rendements plus élevés et simuler correctement la formation des SOA. Ce mécanisme de « *aging* » contient des incertitudes et n'est pas représentatif de la vitesse à laquelle les SOA sont formés en comparaison avec les résultats du OFR.

Cependant, pour toutes les variations effectuées dans le modèle, une sous-estimation est observée à une courte période d'oxydation (début de la formation des SOA). Cela peut être expliqué probablement par un manque de données sur d'autres précurseurs ou l'utilisation des concentrations d'émission et des constantes de vitesse trop petites dans le modèle. Néanmoins, la composition des SOA en carbone fossile et non-fossile simulée par le modèle est similaire aux observations, indiquant ainsi sa performance.

3.1 Perspectives

Une similitude est observée en général entre la distribution de volatilité obtenue par le modèle élaboré dans ce travail et celle des mesures dont la volatilité a été préalablement déterminée. Par contre, la distribution de volatilité des SVOCs est différente pour les deux cas. Cette différence peut être explorée en incorporant, par exemple, d'autres sources potentielles de SOA ou mécanisme de formation résultant à des produits de plus basse volatilité. Récemment, Ervens et al. ont décrit le mécanisme de formation des SOA à partir du glyoxal dans les particules aqueuses.⁸² Le glyoxal étant un composé hydrophile qui fractionne dans la phase aqueuse et qui forme des oligomères (dont des SOA) en réagissant avec les $\bullet\text{OH}$. Pour la suite de ce projet de maîtrise, il serait intéressant d'inclure les paramètres qui dictent la formation des SOA par le glyoxal ou toutes autres réactions se produisant dans la phase aqueuse qui peut donner lieu à des SOA de basse volatilité.

La modélisation des SOA dans les régions polluées pourraient être évaluée en utilisant les données des composés d'IVOCs provenant des carburants de diesel et de gasoline. L'analyse a été reportée en 2012 par Gentner et al.⁷⁹ Les résultats obtenus par cette variation pourraient être comparés avec le modèle qui utilise les données des IVOCs mesurées dans l'air ambiant.⁴⁵ Or, il faut s'attendre à ce que la masse simulée des SOA avec les IVOCs des carburants soit probablement plus petite que celle formée par les IVOCs ambiants. Cela s'explique d'abord par l'incorporation de composés qui proviennent d'une source seulement (carburants). De plus, les propriétés de ces IVOCs changent durant la combustion des carburants, influençant ainsi leur contribution à la formation des SOA. Malgré ce désavantage, la spéciation des composés analysés par Gentner et al. est mieux que celle reportée par Zhao et

al.⁴⁵. Une estimation de SOA provenant de chaque composé peut être utilisée dans la réglementation de la formulation des carburants.

Récemment, il a été rapporté dans le journal *Nature*, que les évaporations et l'oxydation des composés de basse volatilité provenant des sables bitumineux en Alberta, précisément en Athabasca, peuvent être des sources responsables de la formation des SOA.¹⁰² Dans ce même article, les données recueillies sur le terrain (avions de recherche), des expériences dans les chambres à smog et des travaux de modélisation ont été réalisés afin d'évaluer quantitativement la formation des SOA durant la production du bitume. Les paramètres utilisés lors de la modélisation et résultats obtenus de cette étude pourraient servir pour d'autres travaux suivant ce projet de recherche présenté dans le cadre de ce mémoire. Il serait alors possible d'élaborer un modèle 0-D qui simule la formation des SOA à un endroit différent que la région métropolitaine de Los Angeles, dont en Athabasca.

Bibliographie

1. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N., *Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*. Academic Press: 2000; p 969.
2. Jacob, D., *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press: 1999; p 266.
3. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd ed. ed.; Wiley-Interscience: 2006; p 1152.
4. Zhang, Q.; Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Allan, J. D.; Coe, H.; Ulbrich, I.; Alfarra, M. R.; Takami, A.; Middlebrook, A. M.; Sun, Y. L.; Dzepina, K.; Dunlea, E.; Docherty, K.; DeCarlo, P. F.; Salcedo, D.; Onasch, T.; Jayne, J. T.; Miyoshi, T.; Shimono, A.; Hatakeyama, S.; Takegawa, N.; Kondo, Y.; Schneider, J.; Drewnick, F.; Borrmann, S.; Weimer, S.; Demerjian, K.; Williams, P.; Bower, K.; Bahreini, R.; Cottrell, L.; Griffin, R. J.; Rautiainen, J.; Sun, J. Y.; Zhang, Y. M.; Worsnop, D. R., Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34* (13).
5. 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, E. J.; Huffman, J. A.; Onasch, T. B.; Alfarra, M. R.; Williams, P. I.; Bower, K.; Kondo, Y.; Schneider, J.; Drewnick, F.; Borrmann, S.; Weimer, S.; Demerjian, K.; Salcedo, D.; Cottrell, L.; Griffin, R.; Takami, A.; Miyoshi, T.; Hatakeyama, S.; Shimono, A.; Sun, J. Y.; Zhang, Y. M.; Dzepina, K.; Kimmel, J. R.; Sueper, D.; Jayne, J. T.; Herndon, S. C.; Trimborn, A. M.; Williams, L. R.; Wood, E. C.; Middlebrook, A. M.; Kolb, C. E.; Baltensperger, U.; Worsnop, D. R., Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* **2009**, *326* (5959), 1525.
6. Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N. M.; George, C.; Goldstein, A. H.; Hamilton, J. F.; Herrmann, H.; Hoffmann, T.; Iinuma, Y.; Jang, M.; Jenkin, M. E.; Jimenez, J. L.; Kiendler-Scharr, A.; Maenhaut, W.; McFiggans, G.; Mentel, T. F.; Monod, A.; Prevot, A. S. H.; Seinfeld, J. H.; Surratt, J. D.; Szmigielski, R.; Wildt, J., The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9* (14), 5155.
7. Reeves, F., *Planète Coeur*. CHU Sainte-Justine MULTIMONDES ed.; 2011.

8. IPCC *Climate Change 2013: The Physical Scientific Basis, Intergovernmental Panel on Climate Change: Working Group I*; Geneva Switzerland, 2013.
9. Dockery, D. W.; Pope, C. A., Acute respiratory effects of particulate air-pollution. *Annu. Rev. Publ. Health* **1994**, *15*, 107.
10. Amos, J. (page consultée le 2016, 12 août) Polluted air causes 5.5 million deaths a year new research says. Retrieved from <http://www.bbc.com/news/science-environment-35568249>.
11. LaPresseCanadienne (page consultée le 12 août 2016) La pollution atmosphérique fait 5,5 millions de victimes par année dans le monde. Retrieved from <http://www.lapresse.ca/actualites/sante/201602/12/01-4950032-la-pollution-atmospherique-fait-55-millions-de-victimes-par-annee-dans-le-monde.php>.
12. Service; de; l'environnement *Bilan environnemental 2014: Qualité de l'air à Montréal*; Réseau de surveillance à la qualité de l'air (RSQA): 2015; p 16.
13. OMS (page consultée le 29 août 2016) Qualité de l'air ambiant (extérieur) et santé. Retrieved from <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/>.
14. EPA (page consultée le 12 août 2016) Particulate Matters (PM) Basics. Retrieved from <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>.
15. Pope, C. A.; Burnett, R. T.; Thun, M. J.; Calle, E. E.; Krewski, D.; Ito, K.; Thurston, G. D., Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Jama-Journal of the American Medical Association* **2002**, *287* (9), 1132.
16. Pope, C. A.; Dockery, D. W., Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *J. Air Waste Manage* **2006**, *56* (6), 709.
17. Pope, C. A.; Ezzati, M.; Dockery, D. W., Air Pollution and Life Expectancy Reply. *N. Engl. J. Med.* **2009**, *360* (19), 2033.
18. Landy, J. C.; Ehn, J. K.; Barber, D. G., Albedo feedback enhanced by smoother Arctic sea ice. *Geophysical Research Letters* **2015**, *42* (24).
19. Ramanathan, V.; Crutzen, P. J.; Kiehl, J. T.; Rosenfeld, D., Atmosphere - Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science* **2001**, *294* (5549), 2119.
20. Koren, I.; Kaufman, Y. J.; Remer, L. A.; Martins, J. V., Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation. *Science* **2004**, *303* (5662), 1342.

21. NASA, E. O. (page consultée le 11 août 2006) Aerosols: Tiny Particles, Big Impact. Retrieved from <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols/>.
22. Lefèvre, T. (page consultée le 11 août 2016) Aérosols atmosphériques et réchauffement planétaire. Retrieved from <http://planeteviable.org/aerosols-climat/>.
23. Albrecht, B. A., Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science* **1989**, 245 (4923), 1227.
24. Schauer, J. J.; Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* **1996**, 30 (22), 3837.
25. Jimenez, J. L.; Jayne, J. T.; Shi, Q.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Yourshaw, I.; Seinfeld, J. H.; Flagan, R. C.; Zhang, X. F.; Smith, K. A.; Morris, J. W.; Davidovits, P., Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *J. Geophys. Res.* **2003**, 108 (D7).
26. Canagaratna, M. R.; Jimenez, J. L.; Kroll, J. H.; Chen, Q.; Kessler, S. H.; Massoli, P.; Ruiz, L. H.; Fortner, E.; Williams, L. R.; Wilson, K. R.; Surratt, J. D.; Donahue, N. M.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R., Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, 15 (1), 253.
27. DeCarlo, P. F.; Kimmel, J. R.; Trimborn, A.; Northway, M. J.; Jayne, J. T.; Aiken, A. C.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Horvath, T.; Docherty, K. S.; Worsnop, D. R.; Jimenez, J. L., Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal. Chem.* **2006**, 78 (24), 8281.
28. Jayne, J. T.; Leard, D. C.; Zhang, X. F.; Davidovits, P.; Smith, K. A.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R., Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Sci. Technol.* **2000**, 33 (1-2), 49.
29. Canagaratna, M. R.; Jayne, J. T.; Jimenez, J. L.; Allan, J. D.; Alfarra, M. R.; Zhang, Q.; Onasch, T. B.; Drewnick, F.; Coe, H.; Middlebrook, A.; Delia, A.; Williams, L. R.; Trimborn, A. M.; Northway, M. J.; DeCarlo, P. F.; Kolb, C. E.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R., Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews* **2007**, 26 (2), 185.
30. Drewnick, F.; Hings, S. S.; DeCarlo, P.; Jayne, J. T.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Weimer, S.; Jimenez, J. L.; Demerjian, K. L.; Borrmann, S.; Worsnop, D. R., A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment. *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, 39 (7), 637.

31. Aerodyne; Research; Inc. ARI Aerosol Mass Spectrometer: Operation Manual. ftp://ftp.aerodyne.com/projects/QAMS/AMS_Manual_v10j.pdf.
32. Ulbrich, I. M.; Canagaratna, M. R.; Zhang, Q.; Worsnop, D. R.; Jimenez, J. L., Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9* (9), 2891.
33. Zhang, Q.; Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Ulbrich, I. M.; Ng, N. L.; Worsnop, D. R.; Sun, Y. L., Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, *401* (10), 3045.
34. Hayes, P. L.; Ortega, A. M.; Cubison, M. J.; Froyd, K. D.; Zhao, Y.; Cliff, S. S.; Hu, W. W.; Toohey, D. W.; Flynn, J. H.; Lefer, B. L.; Grossberg, N.; Alvarez, S.; Rappenglueck, B.; Taylor, J. W.; Allan, J. D.; Holloway, J. S.; Gilman, J. B.; Kuster, W. C.; De Gouw, J. A.; Massoli, P.; Zhang, X.; Liu, J.; Weber, R. J.; Corrigan, A. L.; Russell, L. M.; Isaacman, G.; Worton, D. R.; Kreisberg, N. M.; Goldstein, A. H.; Thalman, R.; Waxman, E. M.; Volkamer, R.; Lin, Y. H.; Surratt, J. D.; Kleindienst, T. E.; Offenberg, J. H.; Dusanter, S.; Griffith, S.; Stevens, P. S.; Brioude, J.; Angevine, W. M.; Jimenez, J. L., Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2013**, *118* (16), 9233.
35. Lanz, V. A.; Alfarra, M. R.; Baltensperger, U.; Buchmann, B.; Hueglin, C.; Prévôt, A. S. H., Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7* (6), 1503.
36. Therrien, M. *Les composés organiques volatils (COV) dans l'air ambiant au Québec, Bilan 1989-1999*; ENV/2005/0283; Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement: 2005; p 23 et 1 annexe.
37. MDDELCC *Statistiques descriptives sur les concentrations des composés organiques volatils (COV) mesurés dans l'air ambiant au Québec*; Direction du suivi de l'état de l'environnement, 2015; p 175.
38. Environnement; Canada (page consultée le 13 août 2016) Retrieved from <https://ec.gc.ca/cov-voc/default.asp?lang=Fr&n=59828567-1>.
39. Kuster, W. C.; Jobson, B. T.; Karl, T.; Riemer, D.; Apel, E.; Goldan, P. D.; Fehsenfeld, F. C., Intercomparison of volatile organic carbon measurement techniques and data at la porte during the TexAQS2000 Air Quality Study. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38* (1), 221.

40. GL; Sciences (page consultée le 13 août 2016) Retrieved from <http://www.glsciences.eu/html/cryotrap.html>.
41. Riemer, D. *Final Report to the Texas Natural Resources Conservation Commission*; 582034743; 2001.
42. Agilent; Technologies (page consultée le 13 août 2016) The Versatile HP-624 for EPA and USP Applications. Retrieved from <http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5968-0979E.pdf>.
43. Agilent; Technologies (page consultée le 13 août 2016) Agilent J&W GC Column Selection Guide. Retrieved from http://www.interlab.ru/images/articles/files/5989-6159_Agilent_J&W_GC_Column_Selection_Guide2.pdf.
44. Harris, D. C., *Quantitative chemical Analysis*. 8th edition ed.; New York, 2010; p 750.
45. Zhao, Y.; Hennigan, C. J.; May, A. A.; Tkacik, D. S.; de Gouw, J. A.; Gilman, J. B.; Kuster, W. C.; Borbon, A.; Robinson, A. L., Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Large Source of Secondary Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (23), 13743.
46. Ryerson, T. B.; Andrews, A. E.; Angevine, W. M.; Bates, T. S.; Brock, C. A.; Cairns, B.; Cohen, R. C.; Cooper, O. R.; de Gouw, J. A.; Fehsenfeld, F. C.; Ferrare, R. A.; Fischer, M. L.; Flagan, R. C.; Goldstein, A. H.; Hair, J. W.; Hardesty, R. M.; Hostetler, C. A.; Jimenez, J. L.; Langford, A. O.; McCauley, E.; McKeen, S. A.; Molina, L. T.; Nenes, A.; Oltmans, S. J.; Parrish, D. D.; Pederson, J. R.; Pierce, R. B.; Prather, K.; Quinn, P. K.; Seinfeld, J. H.; Senff, C. J.; Sorooshian, A.; Stutz, J.; Surratt, J. D.; Trainer, M.; Volkamer, R.; Williams, E. J.; Wofsy, S. C., The 2010 California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change (CalNex) field study. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2013**, *118* (11), 5830.
47. Presto, A. A.; Miracolo, M. A.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L., Secondary Organic Aerosol Formation from High-NO_x Photo-Oxidation of Low Volatility Precursors: n-Alkanes. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (6), 2029.
48. Krechmer, J. E.; Pagonis, D.; Ziemann, P. J.; Jimenez, J. L., Quantification of Gas-Wall Partitioning in Teflon Environmental Chambers Using Rapid Bursts of Low-Volatility Oxidized Species Generated in Situ. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (11), 5757.
49. Daly, A.; Zannetti, P., *Air Pollution Modeling – An Overview*. ASST, Ed. 2007; pp. 15.
50. Donahue, N. M.; Robinson, A. L.; Stanier, C. O.; Pandis, S. N., Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (8), 2635.

51. Volkamer, R.; Jimenez, J. L.; San Martini, F.; Dzepina, K.; Zhang, Q.; Salcedo, D.; Molina, L. T.; Worsnop, D. R.; Molina, M. J., Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys. Res. Lett.* **2006**, *33* (17).
52. Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Chan, A. W. H.; Chhabra, P. S.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7* (14), 3909.
53. 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.; Jimenez, J. L., Modeling the formation and aging of secondary organic aerosols in Los Angeles during CalNex 2010. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15* (10), 5773.
54. Chan, A. W. H.; Kautzman, K. E.; Chhabra, P. S.; Surratt, J. D.; Chan, M. N.; Crouse, J. D.; Kuerten, A.; Wennberg, P. O.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9* (9), 3049.
55. Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Murphy, S. M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (6), 1869.
56. Seakins, P. W., A brief review of the use of environmental chambers for gas phase studies of kinetics, chemical mechanisms and characterisation of field instruments. *EPJ Web of Conferences* **2010**, *9*, 43.
57. Odum, J. R.; Hoffmann, T.; Bowman, F.; Collins, D.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (8), 2580.
58. Kang, E.; Root, M. J.; Toohey, D. W.; Brune, W. H., Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM). *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7* (22), 5727.
59. Demerjian, K. L., A review of the national monitoring networks in North America. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1861.
60. Kang, E.; Toohey, D. W.; Brune, W. H., Dependence of SOA oxidation on organic aerosol mass concentration and OH exposure: experimental PAM chamber studies. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11* (4), 1837.

61. Ortega, A. M.; Hayes, P. L.; Peng, Z.; Palm, B. B.; Hu, W.; Day, D. A.; Li, R.; Cubison, M. J.; Brune, W. H.; Graus, M.; Warneke, C.; Gilman, J. B.; Kuster, W. C.; de Gouw, J.; Gutiérrez-Montes, C.; Jimenez, J. L., Real-time measurements of secondary organic aerosol formation and aging from ambient air in an oxidation flow reactor in the Los Angeles area. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16* (11), 7411.
62. Lambe, A. T.; Onasch, T. B.; Croasdale, D. R.; Wright, J. P.; Martin, A. T.; Franklin, J. P.; Massoli, P.; Kroll, J. H.; Canagaratna, M. R.; Brune, W. H.; Worsnop, D. R.; Davidovits, P., Transitions from Functionalization to Fragmentation Reactions of Laboratory Secondary Organic Aerosol (SOA) Generated from the OH Oxidation of Alkane Precursors. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (10), 5430.
63. Li, R.; Palm, B. B.; Ortega, A. M.; Hlywiak, J.; Hu, W. W.; Peng, Z.; Day, D. A.; Knote, C.; Brune, W. H.; de Gouw, J. A.; Jimenez, J. L., Modeling the Radical Chemistry in an Oxidation Flow Reactor: Radical Formation and Recycling, Sensitivities, and the OH Exposure Estimation Equation. *Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119* (19), 4418.
64. Bruns, E. A.; El Haddad, I.; Keller, A.; Klein, F.; Kumar, N. K.; Pieber, S. M.; Corbin, J. C.; Slowik, J. G.; Brune, W. H.; Baltensperger, U.; Prevot, A. S. H., Inter-comparison of laboratory smog chamber and flow reactor systems on organic aerosol yield and composition. *Atmospheric Measurement Techniques* **2015**, *8* (6), 2315.
65. Ono, R.; Nakagawa, Y.; Tokumitsu, Y.; Matsumoto, H.; Oda, T., Effect of humidity on the production of ozone and other radicals by low-pressure mercury lamps. *J. Photochem. Photobiol. A Chem* **2014**, *274*, 13.
66. Lane, T. E.; Donahue, N. M.; Pandis, S. N., Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 7439.
67. Dzepina, K.; Volkamer, R. M.; Madronich, S.; Tulet, P.; Ulbrich, I. M.; Zhang, Q.; Cappa, C. D.; Ziemann, P. J.; Jimenez, J. L., Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9* (15), 5681.
68. Robinson, A. L.; Donahue, N. M.; Shrivastava, M. K.; Weitkamp, E. A.; Sage, A. M.; Grieshop, A. P.; Lane, T. E.; Pierce, J. R.; Pandis, S. N., Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science* **2007**, *315* (5816), 1259.
69. Woody, M. C.; Baker, K. R.; Hayes, P. L.; Jimenez, J. L.; Koo, B.; Pye, H. O. T., Understanding sources of organic aerosol during CalNex-2010 using the CMAQ-VBS. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16* (6), 4081.

70. Tsimpidi, A. P.; Karydis, V. A.; Zavala, M.; Lei, W.; Molina, L.; Ulbrich, I. M.; Jimenez, J. L.; 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.* **2010**, *10* (2), 525.
71. Zhang, X.; Cappa, C. D.; Jathar, S. H.; McVay, R. C.; Ensberg, J. J.; Kleeman, M. I. J.; Seinfeld, J. H., Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111* (16), 5802.
72. Washenfelder, R. A.; Young, C. J.; Brown, S. S.; Angevine, W. M.; Atlas, E. L.; Blake, D. R.; Bon, D. M.; Cubison, M. J.; de Gouw, J. A.; Dusanter, S.; Flynn, J.; Gilman, J. B.; Graus, M.; Griffith, S.; Grossberg, N.; Hayes, P. L.; Jimenez, J. L.; Kuster, W. C.; Lefer, B. L.; Pollack, I. B.; Ryerson, T. B.; Stark, H.; Stevens, P. S.; Trainer, M. K., The glyoxal budget and its contribution to organic aerosol for Los Angeles, California, during CalNex 2010. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **2011**, *116*.
73. Bahreini, R.; Middlebrook, A. M.; de Gouw, J. A.; Warneke, C.; Trainer, M.; Brock, C. A.; Stark, H.; Brown, S. S.; Dube, W. P.; Gilman, J. B.; Hall, K.; Holloway, J. S.; Kuster, W. C.; Perring, A. E.; Prevot, A. S. H.; Schwarz, J. P.; Spackman, J. R.; Szidat, S.; Wagner, N. L.; Weber, R. J.; Zotter, P.; Parrish, D. D., Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass. *Geophys. Res. Lett.* **2012**, *39*, L06805.
74. Worton, D. R.; Isaacman, G.; Gentner, D. R.; Dallmann, T. R.; Chan, A. W. H.; Ruehl, C.; Kirchstetter, T. W.; Wilson, K. R.; Harley, R. A.; Goldstein, A. H., Lubricating Oil Dominates Primary Organic Aerosol Emissions from Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (7), 3698.
75. Christensen, J. H.; Krishna Kumar, K.; Aldrian, E.; An, S.-I.; Cavalcanti, I. F. A.; de Castro, M.; Dong, W.; Goswami, A.; Hall, A.; Kanyanga, J. K.; Kitoh, A.; Kossin, J.; Lau, N.-C.; Renwick, J.; Stephenson, D. B.; Xie, S.-P.; Zhou, T. *Climate Change 2013: The Physical Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Intergovernmental Panel on Climate Change: Working Group I: 2013.
76. Watson, J. G., Visibility: Science and regulation. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2002**, *52* (6), 628.
77. Heald, C. L.; Coe, H.; Jimenez, J. L.; Weber, R. J.; Bahreini, R.; Middlebrook, A. M.; Russell, L. M.; Jolleys, M.; Fu, T. M.; Allan, J. D.; Bower, K. N.; Capes, G.; Crosier, J.; Morgan, W. T.; Robinson, N. H.; Williams, P. I.; Cubison, M. J.; DeCarlo, P. F.; Dunlea, E. J., Exploring the vertical profile of atmospheric organic aerosol: comparing 17 aircraft field campaigns with a global model. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11* (24), 12673.

78. 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.; Forster, P., Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11* (23), 12109.
79. 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.; Goldstein, A. H., Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109* (45), 18318.
80. Pankow, J. F., An absorption model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* **1994**, *28* (2), 189.
81. Hodzic, A.; Jimenez, J. L., Modeling anthropogenically controlled secondary organic aerosols in a megacity: a simplified framework for global and climate models. *Geosci. Model Dev.* **2011**, *4* (4), 901.
82. Ervens, B.; Volkamer, R., Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10* (17), 8219.
83. Fountoukis, C.; Megaritis, A. G.; Skyllakou, K.; Charalampidis, P. E.; Denier van der Gon, H. A. C.; Crippa, M.; Prévôt, A. S. H.; Fachinger, F.; Wiedensohler, A.; Pilinis, C.; Pandis, S. N., Simulating the formation of carbonaceous aerosol in a European Megacity (Paris) during the MEGAPOLI summer and winter campaigns. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16* (6), 3727.
84. Matsunaga, A.; Ziemann, P. J., Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential Effects on Reaction Product and Aerosol Yield Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* **2010**, *44* (10), 881.
85. Ahmadov, R.; McKeen, S. A.; Robinson, A. L.; Bahreini, R.; Middlebrook, A. M.; de Gouw, J. A.; Meagher, J.; Hsie, E. Y.; Edgerton, E.; Shaw, S.; Trainer, M., A volatility basis set model for summertime secondary organic aerosols over the eastern United States in 2006. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2012**, *117*, D06301.
86. Dzepina, K.; Cappa, C. D.; Volkamer, R. M.; Madronich, S.; DeCarlo, P. F.; Zaveri, R. A.; Jimenez, J. L., Modeling the Multiday Evolution and Aging of Secondary Organic Aerosol During MILAGRO 2006. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (8), 3496.
87. Zotter, P.; El-Haddad, I.; Zhang, Y. M.; Hayes, P. L.; Zhang, X.; Lin, Y.-H.; Wacker, L.; Schnelle-Kreis, J.; Abbaszade, G.; Zimmermann, R.; Surratt, J. D.; Weber, R. J.; Jimenez,

J. L.; Szidat, S.; Baltensperger, U.; Prevot, A. S. H., Diurnal cycle of fossil and nonfossil carbon using radiocarbon analyses during CalNex. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2014**, *119* (11), 6818.

88. Ye, P.; Ding, X.; Hakala, J.; Hofbauer, V.; Robinson, E. S.; Donahue, N. M., Vapor wall loss of semi-volatile organic compounds in a Teflon chamber. *Aerosol Sci. Technol.* **2016**, *50*, 822.

89. Borbon, A.; Gilman, J. B.; Kuster, W. C.; Grand, N.; Chevaillier, S.; Colomb, A.; Dolgorouky, C.; Gros, V.; Lopez, M.; Sarda-Estevé, R.; Holloway, J.; Stutz, J.; Petetin, H.; McKeen, S.; Beekmann, M.; Warneke, C.; Parrish, D. D.; de Gouw, J. A., Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2013**, *118* (4), 2041.

90. Warneke, C.; McKeen, S. A.; de Gouw, J. A.; Goldan, P. D.; Kuster, W. C.; Holloway, J. S.; Williams, E. J.; Lerner, B. M.; Parrish, D. D.; Trainer, M.; Fehsenfeld, F. C.; Kato, S.; Atlas, E. L.; Baker, A.; Blake, D. R., Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2007**, *112* (D10), D10s47.

91. Carter, W. P. L., Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmos. Environ.* **2010**, *44* (40), 5324.

92. Atkinson, R.; Arey, J., Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (12), 4605.

93. Donahue, N. M.; Chuang, W.; Epstein, S. A.; Kroll, J. H.; Worsnop, D. R.; Robinson, A. L.; Adams, P. J.; Pandis, S. N., Why do organic aerosols exist? Understanding aerosol lifetimes using the two-dimensional volatility basis set. *Envir. Chem.* **2013**, *10* (3), 151.

94. DeCarlo, P. F.; Ulbrich, I. M.; Crounse, J.; de Foy, B.; Dunlea, E. J.; Aiken, A. C.; Knapp, D.; Weinheimer, A. J.; Campos, T.; Wennberg, P. O.; Jimenez, J. L., Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10* (12), 5257.

95. De Gouw, J.; Jimenez, J. L., Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (20), 7614.

96. Klein, F.; Platt, S. M.; Farren, N. J.; Detournay, A.; Bruns, E. A.; Bozzetti, C.; Daellenbach, K. R.; Kilic, D.; Kumar, N. K.; Pieber, S. M.; Slowik, J. G.; Temime-Roussel, B.; Marchand, N.; Hamilton, J. F.; Baltensperger, U.; Prevot, A. S. H.; El Haddad, I.,

Characterization of Gas-Phase Organics Using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry: Cooking Emissions. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (3), 1243.

97. McDonald, B. C.; Goldstein, A. H.; Harley, R. A., Long-Term Trends in California Mobile Source Emissions and Ambient Concentrations of Black Carbon and Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (8), 5178.

98. Warneke, C.; de Gouw, J. A.; Holloway, J. S.; Peischl, J.; Ryerson, T. B.; Atlas, E.; Blake, D.; Trainer, M.; Parrish, D. D., Multiyear trends in volatile organic compounds in Los Angeles, California: Five decades of decreasing emissions. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2012**, *117*.

99. Pankow, J. F.; 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.* **2008**, *8* (10), 2773.

100. Huffman, J. A.; Ziemann, P. J.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.; Jimenez, J. L., Development and characterization of a fast-stepping/scanning thermodenuder for chemically-resolved aerosol volatility measurements. *Aerosol Sci. Technol.* **2008**, *42* (5), 395.

101. Faulhaber, A. E.; Thomas, B. M.; Jimenez, J. L.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.; Ziemann, P. J., Characterization of a thermodenuder-particle beam mass spectrometer system for the study of organic aerosol volatility and composition. *Atmos. Meas. Tech.* **2009**, *2* (1), 15.

102. Liggio, J.; Li, S. M.; Hayden, K.; Taha, Y. M.; Stroud, C.; Darlington, A.; Drollette, B. D.; Gordon, M.; Lee, P.; Liu, P.; Leithead, A.; Moussa, S. G.; Wang, D.; O'Brien, J.; Mittermeier, R. L.; Brook, J. R.; Lu, G.; Staebler, R. M.; Han, Y. M.; Tokarek, T. W.; Osthoff, H. D.; Makar, P. A.; Zhang, J. H.; Plata, D. L.; Gentner, D. R., Oil sands operations as a large source of secondary organic aerosols. *Nature* **2016**, *534* (7605), 91.

Chapitre 4: Annexe

4.1 Code Igor Pro utilisé pour modéliser la formation des SOA

Pour élaborer un tel modèle, on se base sur les données météorologiques et aussi des phénomènes chimiques. Or, il faut aussi prendre en compte les données obtenues sur le terrain comme l'inventaire des émissions des précurseurs des polluants. Des expériences dans les chambres à gaz ont aussi été effectuées dans le but de simuler des réactions dans l'atmosphère afin d'obtenir des paramètres chimiques. En combinant ces éléments, on peut créer un modèle mathématique en utilisant des algorithmes qui vont décrire le mieux les phénomènes chimiques et physiques qui influencent les polluants lorsque ceux-ci se dispersent et réagissent dans l'atmosphère, formant ainsi le modèle de la qualité de l'air tel qu'il est connu actuellement.

Dans le cadre de ce mémoire de thèse, un logiciel permettant d'effectuer la programmation ainsi que le traitement des données, Igor Pro 6.34, a été utilisé. Pour ce faire, on élabore une fonction (*SOA_Formation*) contenant tous les calculs nécessaires pour modéliser la formation des SOA. Ensuite, il suffit de rentrer des données et des valeurs pour effectuer les calculs. Cette fonction crée utilise d'autres fonctions qui sont également affichés ici.

4.1.1 *Function SOA_Formation*

```
constant tstep = 301 // [A.U.]
constant niteration = 1000 // [A.U.]
constant OH = 1.5e6 // Oxydant concentration, [molec/cm3]
constant T_ref = 298 // Temperature of reference, [K]
constant dH = 36 // Enthalpy of vaporisation, [KJ/mol]
constant R = 8.314 // Ideal gas constant, [KJ/mol * K]

Function Formation_SOA (BGOA, Dt, Temp, CO, POAr, distribution, distribution_HOA, yield, POA) // Combining
the functions of Tsimpidi and Robinson

variable BGOA
variable Dt
wave Temp
variable CO
variable POAr
wave distribution
```

```

wave distribution_HOA

//Yield (flag = yield):
//1 = Aging on
//
//POA and total OC distribution (flag = POA):
//3 = Robinson et al. initialization

variable yield
variable POA

variable kOH1 // Oxydation rate constant aging for VOC, [cm3/(molec*s)]
variable kOH2 // Oxydant constant rate aging for P-IVOC, [cm3/molec*s]

wave v_yields
wave VOC_yields
wave VOC_yields_updated

wave av_yields
wave aroVOC_yields
wave aroVOC_yields_updated

wave bv_yields
wave bioVOC_yields
wave bioVOC_yields_updated

wave spIVOC_yields
wave unspIVOC_yields

if (yield == 1)

kOH1 = 1e-11 // Oxydation rate constant aging for VOC, [cm3/(molec*s)]
kOH2 = 4e-11 // Oxydant constant rate aging for P-IVOC, [cm3/molec*s]

else

kOH1 = 1e-99 // Oxydation rate constant aging for VOC, [cm3/(molec*s)]
kOH2 = 4e-11 // Oxydant constant rate aging for P-IVOC, [cm3/molec*s]

endif

make/o/n = (tstep) Timewave
Timewave = x * Dt // Time, [s]

make/o/n = (tstep) Timewave_d
Timewave_d = Timewave / 86400 // Time, [days]

make/o/n = (tstep) Tempwave300
Tempwave300 = 291 // Temperature = 18 °C

wave VOCerwave
wave VOC_MWwave

```

```

make/o/n = (32) VOCinwave
VOCinwave = VOCerwave/1000 * (CO * 1e3) // Before: VOC[ppt], After: VOC[ppm], CO [ppb] (Entered in
command, CO [ppm])

make/o/n = (tstep, 32) VOCwave

variable v_index
v_index = 0
For (v_index = 0; v_index < (numpnts(VOCinwave)); v_index+=1)

VOCwave[0][v_index] = VOCinwave[v_index] * VOC_MWwave[v_index]/24.46 // VOC compounds initial
concentration, [ug/m3]

Endfor

wave AroVOCerwave
wave aroVOC_MWwave

make/o/n = (12) aroVOCinwave
aroVOCinwave = AroVOCerwave/1000 * (CO * 1e3) // Before: VOC[ppt], After: VOC[ppm], CO [ppb] (Entered in
command, CO [ppm])

make/o/n = (tstep, 12) aroVOCwave

variable v_aro_index
v_aro_index = 0
For (v_aro_index = 0; v_aro_index < (numpnts(aroVOCinwave)); v_aro_index+=1)

aroVOCwave[0][v_aro_index] = aroVOCinwave[v_aro_index] * aroVOC_MWwave[v_aro_index]/24.46 // Aromatic
VOC compounds initial concentration, [ug/m3]

Endfor

wave BioVOCerwave
wave bioVOC_MWwave

make/o/n = (3) bioVOCinwave
bioVOCinwave = BioVOCerwave/1000 * (CO * 1e3) // Before: VOC[ppt], After: VOC[ppm], CO [ppb] (Entered in
command, CO [ppm])

make/o/n = (tstep, 3) bioVOCwave

variable v_bio_index
v_bio_index = 0
For (v_bio_index = 0; v_bio_index < (numpnts(bioVOCinwave)); v_bio_index+=1)

bioVOCwave[0][v_bio_index] = bioVOCinwave[v_bio_index] * bioVOC_MWwave[v_bio_index]/24.46 // Biogenic
VOC compounds initial concentration, [ug/m3]

Endfor

```

```

wave Sp_IVOCerwave
wave Unsp_IVOCerwave

make/o/n = (20) Sp_IVOCinwave
Sp_IVOCinwave = Sp_IVOCerwave/1000 * (CO * 1e3) // speciated IVOC[ng/m3], CO [ppb] (Entered in command, CO [ppm])

make/o/n = (20) Unsp_IVOCinwave
Unsp_IVOCinwave = Unsp_IVOCerwave/1000 * (CO * 1e3) // unspciated IVOC[ng/m3], CO [ppb] (Entered in command, CO [ppm])

make/o/n = (tstep, 20) Sp_IVOCwave
make/o/n = (tstep, 20) Unsp_IVOCwave

variable i_idex
i_idex = 0
For (i_idex = 0; i_idex < (numpts(Sp_IVOCinwave)); i_idex+=1)

Sp_IVOCwave[0][i_idex] = Sp_IVOCinwave[i_idex] // speciated IVOC compounds initial concentration, [ug/m3]
Unsp_IVOCwave[0][i_idex] = Unsp_IVOCinwave[i_idex] // unspciated IVOC compounds initial concentration, [ug/m3]

Endfor

make/o/n = (tstep, 32, 5) SVOCwave
SVOCwave[0][][] = 0 // SVOC concentration, [ug/m3]

make/o/n = (tstep, 5) SVOctot_rot

make/o/n = (tstep, 12, 5) aroSVOCwave
aroSVOCwave[0][][] = 0 // SVOC concentration, [ug/m3]

make/o/n = (tstep, 5) aroSVOctot_rot

make/o/n = (tstep, 3, 5) bioSVOCwave
bioSVOCwave[0][][] = 0 // BioSVOC concentration, [ug/m3]

make/o/n = (tstep, 5) bioSVOctot_rot

make/o/n = (tstep, 20, 5) Sp_SVOCwave
Sp_SVOCwave[0][][] = 0 // Speciated SVOC concentration, [ug/m3]

make/o/n = (tstep, 5) Sp_SVOctot_rot

make/o/n = (tstep, 20, 5) Unsp_SVOCwave
Unsp_SVOCwave[0][][] = 0 // Unspciated SVOC concentration, [ug/m3]

make/o/n = (tstep, 5) Unsp_SVOctot_rot

ROB_initialization (BGOA, POAr, distribution, distribution_HOA, CO, Temp)

wave P_SVOCfinal

```

wave P_SVOCfinal_HOA
wave P_SVOCfinal_CIOA

make/o/n = (tstep, 5) P_SVOCwave // Initial concentration of P-SVOCs, [ug/m3]
make/o/n = (tstep, 5) P_SVOCwave_HOA // Initial concentration of P-SVOCs_HOA, [ug/m3]
make/o/n = (tstep, 5) P_SVOCwave_CIOA // Initial concentration of P-SVOCs_CIOA, [ug/m3]

variable s_idex
s_idex = 0
For (s_idex = 0; s_idex < (5); s_idex+=1)

P_SVOCwave[0][s_idex] = P_SVOCfinal[s_idex]

P_SVOCwave_HOA[0][s_idex] = P_SVOCfinal_HOA[s_idex]
P_SVOCwave_CIOA[0][s_idex] = P_SVOCfinal_CIOA[s_idex]

Endfor

make/o/n = (tstep, 5, 4) S_SVOCwave // Initial concentration of S-SVOCs, [ug/m3]
S_SVOCwave[0][][] = 0

make/o/n = (tstep, 5, 4) S_SVOCwave_HOA // Initial concentration of S-SVOCs_HOA, [ug/m3]
S_SVOCwave_HOA[0][][] = 0

make/o/n = (tstep, 5, 4) S_SVOCwave_CIOA // Initial concentration of S-SVOCs_CIOA, [ug/m3]
S_SVOCwave_CIOA[0][][] = 0

Clausius_Clapeyron (Temp)
wave C_Temp

Clausius_Clapeyron_ROB (Temp)
wave C_Temp_ROB

make/o/n = (niteration, 5) PCitwave // Partition coefficient iteration, [A.U.]
make/o/n = (tstep, 5) PCwave // Partition coefficient, [A.U.]

make/o/n = (niteration, 5) PCit_ROBwave // Partition coefficient iteration, [A.U.]
make/o/n = (tstep, 5) PC_ROBwave // Partition coefficient, [A.U.]

variable PCit_idex
PCit_idex = 0
For (PCit_idex = 0; PCit_idex < (5); PCit_idex+=1)

PCitwave[0][PCit_idex] = 1/(1 + C_Temp[0][PCit_idex]/(BGOA))
PCwave[0][PCit_idex] = 1/(1 + C_Temp[0][PCit_idex]/(BGOA))

PCit_ROBwave[0][PCit_idex] = 1/(1 + C_Temp_ROB[0][PCit_idex]/(BGOA))
PC_ROBwave[0][PCit_idex] = 1/(1 + C_Temp_ROB[0][PCit_idex]/(BGOA))

Endfor

make/o/n = (niteration) SOAitwave

SOAitwave[0] = BGOA // Organic aerosols concentration, [ug/m3]

make/o/n = (tstep) SOAwave

SOAwave[0] = BGOA // Organic aerosols concentration, [ug/m3]

make/o/n = (niteration) SOAit_VOCwave

SOAit_VOCwave[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_VOCwave

SOA_VOCwave[0] = 0

make/o/n = (niteration) SOAit_S_AroVOCwave

SOAit_S_AroVOCwave[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_S_AroVOCwave

SOA_S_AroVOCwave[0] = 0

make/o/n = (niteration) SOAit_BioVOCwave

SOAit_BioVOCwave[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_BioVOCwave

SOA_BioVOCwave[0] = 0

make/o/n = (niteration) SOAit_Sp_IVOCwave

SOAit_Sp_IVOCwave[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_Sp_IVOCwave

SOA_Sp_IVOCwave[0] = 0

make/o/n = (niteration) SOAit_Unsp_IVOCwave

SOAit_Unsp_IVOCwave[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_Unsp_IVOCwave

SOA_Unsp_IVOCwave[0] = 0

make/o/n = (niteration) SOAit_P_SVOCwave

SOAit_P_SVOCwave[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_P_SVOCwave

SOA_P_SVOCwave[0] = 0

make/o/n = (niteration) SOAit_P_SVOCwave_HOA

SOAit_P_SVOCwave_HOA[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_P_SVOCwave_HOA

SOA_P_SVOCwave_HOA[0] = 0

make/o/n = (niteration) SOAit_P_SVOCwave_CIOA

SOAit_P_SVOCwave_CIOA[0] = 0

make/o/n = (tstep) SOA_P_SVOCwave_CIOA

SOA_P_SVOCwave_CIOA[0] = 0

```
make/o/n = (niteration) Errorwaveit
Errorwaveit[0] = 0
```

```
make/o/n = (tstep) Errorwave
Errorwave[0] = 0
```

```
variable index
index = 0
For (index = 0; index < (tstep-1); index+=1)
```

```
wave KOH_VOCwave
variable v_dex
v_dex = 0
For (v_dex = 0; v_dex < (dimsize(VOCwave,1)); v_dex+=1)
```

```
VOCwave[index+1][v_dex] = VOCwave[index][v_dex] - (KOH_VOCwave[v_dex] * VOCwave[index][v_dex] * OH *
Dt)
```

```
variable sv_dex
sv_dex = 0
For (sv_dex = 0; sv_dex < (5); sv_dex+=1)
```

```
if (sv_dex == 0)
```

```
SVOCwave[index+1][v_dex][sv_dex] = SVOCwave[index][v_dex][sv_dex] + (VOC_yields_updated[v_dex][sv_dex]*
KOH_VOCwave[v_dex] * VOCwave[index][v_dex] * OH * Dt) + (1.075 * kOH1 * (1-PCwave[index][sv_dex+1]) *
SVOCwave[index][v_dex][sv_dex+1] * OH * Dt)
```

```
elseif (sv_dex == 4)
```

```
SVOCwave[index+1][v_dex][sv_dex] = SVOCwave[index][v_dex][sv_dex] +
(VOC_yields_updated[v_dex][sv_dex]* KOH_VOCwave[v_dex] * VOCwave[index][v_dex] * OH * Dt) - (kOH1 * (1-
PCwave[index][sv_dex]) * SVOCwave[index][v_dex][sv_dex] * OH * Dt)
```

```
else
```

```
SVOCwave[index+1][v_dex][sv_dex] = SVOCwave[index][v_dex][sv_dex] +
(VOC_yields_updated[v_dex][sv_dex]* KOH_VOCwave[v_dex] * VOCwave[index][v_dex] * OH * Dt) + (1.075 *
kOH1 * (1-PCwave[index][sv_dex+1]) * SVOCwave[index][v_dex][sv_dex+1] * OH * Dt) - (kOH1 * (1-
PCwave[index][sv_dex]) * SVOCwave[index][v_dex][sv_dex] * OH * Dt)
```

```
endif
```

```
Endfor
```

```
Endfor
```

```
matrixop/o SVOCtot =sumrows (SVOCwave)
SVOCtot_rot = SVOCtot[p][0][q]
```

```
wave KOH_aroVOCwave
```

```

variable av_dex
av_dex = 0
For (av_dex = 0; av_dex < (dimsize(aroVOCwave,1)); av_dex+=1)

aroVOCwave[index+1][av_dex] = aroVOCwave[index][av_dex] - (KOH_aroVOCwave[av_dex] *
aroVOCwave[index][av_dex] * OH * Dt)

variable s_av_dex
s_av_dex = 0
For (s_av_dex = 0; s_av_dex < (5); s_av_dex+=1)

if (s_av_dex == 0)

aroSVOCwave[index+1][av_dex][s_av_dex] = aroSVOCwave[index][av_dex][s_av_dex] +
(aroVOC_yields_updated[av_dex][s_av_dex]* KOH_aroVOCwave[av_dex] * aroVOCwave[index][av_dex] * OH *
Dt) + (1.075 * kOH1 * (1-PCwave[index][s_av_dex+1]) * aroSVOCwave[index][av_dex][s_av_dex+1] * OH * Dt)

elseif (s_av_dex == 4)

aroSVOCwave[index+1][av_dex][s_av_dex] = aroSVOCwave[index][av_dex][s_av_dex] +
(aroVOC_yields_updated[av_dex][s_av_dex]* KOH_aroVOCwave[av_dex] * aroVOCwave[index][av_dex] * OH *
Dt) - (kOH1 * (1-PCwave[index][s_av_dex]) * aroSVOCwave[index][av_dex][s_av_dex] * OH * Dt)

else

aroSVOCwave[index+1][av_dex][s_av_dex] = aroSVOCwave[index][av_dex][s_av_dex] +
(aroVOC_yields_updated[av_dex][s_av_dex]* KOH_aroVOCwave[av_dex] * aroVOCwave[index][av_dex] * OH *
Dt) + (1.075 * kOH1 * (1-PCwave[index][s_av_dex+1]) * aroSVOCwave[index][av_dex][s_av_dex+1] * OH * Dt) -
(kOH1 * (1-PCwave[index][s_av_dex]) * aroSVOCwave[index][av_dex][s_av_dex] * OH * Dt)

endif

Endfor

Endfor

matrixop/o aroSVOCtot =sumrows (aroSVOCwave)
aroSVOCtot_rot = aroSVOCtot[p][0][q]

wave KOH_bioVOCwave
variable bv_dex
bv_dex = 0
For (bv_dex = 0; bv_dex < (dimsize(bioVOCwave,1)); bv_dex+=1)

bioVOCwave[index+1][bv_dex] = bioVOCwave[index][bv_dex] - (KOH_bioVOCwave[bv_dex] *
bioVOCwave[index][bv_dex] * OH * Dt)

variable s_bv_dex
s_bv_dex = 0
For (s_bv_dex = 0; s_bv_dex < (5); s_bv_dex+=1)

if (s_bv_dex == 0)

```

```

bioSVOCwave[index+1][bv_dex][s_bv_dex] = bioSVOCwave[index][bv_dex][s_bv_dex] +
(bioVOC_yields_updated[bv_dex][s_bv_dex]* KOH_bioVOCwave[bv_dex] * bioVOCwave[index][bv_dex] * OH *
Dt) + (1.075 * kOH1 * (1-PCwave[index][s_bv_dex+1]) * bioSVOCwave[index][bv_dex][s_bv_dex+1] * OH * Dt)

```

```
elseif (s_bv_dex == 4)
```

```

bioSVOCwave[index+1][bv_dex][s_bv_dex] = bioSVOCwave[index][bv_dex][s_bv_dex] +
(bioVOC_yields_updated[bv_dex][s_bv_dex]* KOH_bioVOCwave[bv_dex] * bioVOCwave[index][bv_dex] * OH *
Dt) - (kOH1 * (1-PCwave[index][s_bv_dex]) * bioSVOCwave[index][bv_dex][s_bv_dex] * OH * Dt)

```

```
else
```

```

bioSVOCwave[index+1][bv_dex][s_bv_dex] = bioSVOCwave[index][bv_dex][s_bv_dex] +
(bioVOC_yields_updated[bv_dex][s_bv_dex]* KOH_bioVOCwave[bv_dex] * bioVOCwave[index][bv_dex] * OH *
Dt) + (1.075 * kOH1 * (1-PCwave[index][s_bv_dex+1]) * bioSVOCwave[index][bv_dex][s_bv_dex+1] * OH * Dt) -
(kOH1 * (1-PCwave[index][s_bv_dex]) * bioSVOCwave[index][bv_dex][s_bv_dex] * OH * Dt)

```

```
endif
```

```
Endfor
```

```
Endfor
```

```
matrixop/o bioSVOCtot =sumrows (bioSVOCwave)
```

```
bioSVOCtot_rot = bioSVOCtot[p][0][q]
```

```
wave KOH_spIVOCwave
```

```
variable spi_dex
```

```
spi_dex = 0
```

```
For (spi_dex = 0; spi_dex < (dimsize(Sp_IVOCwave,1)); spi_dex+=1)
```

```

Sp_IVOCwave[index+1][spi_dex] = Sp_IVOCwave[index][spi_dex] - (KOH_spIVOCwave[spi_dex] *
Sp_IVOCwave[index][spi_dex] * OH * Dt)

```

```
variable s_spi_dex
```

```
s_spi_dex = 0
```

```
For (s_spi_dex = 0; s_spi_dex < (5); s_spi_dex+=1)
```

```
if (s_spi_dex == 0)
```

```

Sp_SVOCwave[index+1][spi_dex][s_spi_dex] = Sp_SVOCwave[index][spi_dex][s_spi_dex] +
(splVOC_yields[spi_dex][s_spi_dex] * KOH_spIVOCwave[spi_dex] * Sp_IVOCwave[index][spi_dex] * OH * Dt) +
(1.075 * kOH2 * (1-PCwave[index][s_spi_dex+1]) * Sp_SVOCwave[index][spi_dex][s_spi_dex+1] * OH * Dt)

```

```
elseif (s_spi_dex == 4)
```

```

Sp_SVOCwave[index+1][spi_dex][s_spi_dex] = Sp_SVOCwave[index][spi_dex][s_spi_dex] +
(splVOC_yields[spi_dex][s_spi_dex] * KOH_spIVOCwave[spi_dex] * Sp_IVOCwave[index][spi_dex] * OH * Dt) -
(kOH2 * (1-PCwave[index][s_spi_dex]) * Sp_SVOCwave[index][spi_dex][s_spi_dex] * OH * Dt)

```

```
else
```

variable Sp_IVOC_addition_age

Sp_IVOC_addition_age = 1.075 * kOH2 * (1-PCwave[index][s_spi_dex+1]) *
Sp_SVOCwave[index][spi_dex][s_spi_dex+1] * OH * Dt

variable Sp_IVOC_decrease_age

Sp_IVOC_decrease_age = kOH2 * (1-PCwave[index][s_spi_dex]) * Sp_SVOCwave[index][spi_dex][s_spi_dex] *
OH * Dt

Sp_SVOCwave[index+1][spi_dex][s_spi_dex] = Sp_SVOCwave[index][spi_dex][s_spi_dex] +
(Sp_IVOC_yields[spi_dex][s_spi_dex]* KOH_spIVOCwave[spi_dex] * Sp_IVOCwave[index][spi_dex] * OH * Dt) +
Sp_IVOC_addition_age - Sp_IVOC_decrease_age

endif

Endfor

Endfor

matrixop/o Sp_SVOCtot =sumrows (Sp_SVOCwave)
Sp_SVOCtot_rot = Sp_SVOCtot[p][0][q]

wave KOH_unspIVOCwave

variable unspi_dex
unspi_dex = 0

For (unspi_dex = 0; unspi_dex < (dimsize(Unsp_IVOCwave,1)); unspi_dex+=1)

Unsp_IVOCwave[index+1][unspi_dex] = Unsp_IVOCwave[index][unspi_dex] - (KOH_unspIVOCwave[unspi_dex] *
Unsp_IVOCwave[index][unspi_dex] * OH * Dt)

variable s_unspi_dex

s_unspi_dex = 0

For (s_unspi_dex = 0; s_unspi_dex < (5); s_unspi_dex+=1)

if (s_unspi_dex == 0)

Unsp_SVOCwave[index+1][unspi_dex][s_unspi_dex] = Unsp_SVOCwave[index][unspi_dex][s_unspi_dex] +
(Unsp_IVOC_yields[unspi_dex][s_unspi_dex]* KOH_unspIVOCwave[unspi_dex] *
Unsp_IVOCwave[index][unspi_dex] * OH * Dt) + (1.075 * kOH2 * (1-PCwave[index][s_unspi_dex+1]) *
Unsp_SVOCwave[index][unspi_dex][s_unspi_dex+1] * OH * Dt)

elseif (s_unspi_dex == 4)

Unsp_SVOCwave[index+1][unspi_dex][s_unspi_dex] = Unsp_SVOCwave[index][unspi_dex][s_unspi_dex] +
(Unsp_IVOC_yields[unspi_dex][s_unspi_dex]* KOH_unspIVOCwave[unspi_dex] *
Unsp_IVOCwave[index][unspi_dex] * OH * Dt) - (kOH2 * (1-PCwave[index][s_unspi_dex]) *
Unsp_SVOCwave[index][unspi_dex][s_unspi_dex] * OH * Dt)

else

```

variable Unsp_IVOC_addition_age
Unsp_IVOC_addition_age = 1.075 * kOH2 * (1-PCwave[index][s_unspi_dex+1]) *
Unsp_SVOCwave[index][unspi_dex][s_unspi_dex+1] * OH * Dt

variable Unsp_IVOC_decrease_age
Unsp_IVOC_decrease_age = kOH2 * (1-PCwave[index][s_unspi_dex]) *
Unsp_SVOCwave[index][unspi_dex][s_unspi_dex] * OH * Dt

Unsp_SVOCwave[index+1][unspi_dex][s_unspi_dex] = Unsp_SVOCwave[index][unspi_dex][s_unspi_dex] +
(Unsp_IVOC_yields[unspi_dex][s_unspi_dex]* KOH_unspIVOCwave[unspi_dex] *
Unsp_IVOCwave[index][unspi_dex] * OH * Dt) + Unsp_IVOC_addition_age - Unsp_IVOC_decrease_age

endif

Endfor

Endfor

matrixop/o Unsp_SVOCtot =sumrows (Unsp_SVOCwave)
Unsp_SVOCtot_rot = Unsp_SVOCtot[p][0][q]

//Robinson model

variable kOH3 // Oxydant constant rate aging for P-SVOC in bin c* = 0.01 to 100 (ROB), [cm3/molec*s]
variable kOH5 // Oxydant constant rate aging for P-IVOC, [cm3/molec*s]

if (POA == 3)

kOH3 = 4e-11 // Oxydation rate constant for IVOC, [cm3/(molec*s)]
kOH5 = 4e-99 // Oxydant constant rate aging for P-IVOC, [cm3/molec*s]

else

kOH3 = 4e-99 // Oxydation rate constant for IVOC, [cm3/(molec*s)]
kOH5 = 4e-11 // Oxydant constant rate aging for P-IVOC, [cm3/molec*s]

endif

variable svoc_dex
svoc_dex = 0
For (svoc_dex = 0; svoc_dex < (dimsize(P_SVOCwave,1)); svoc_dex+=1)

if (svoc_dex == 0)

P_SVOCwave[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave[index][svoc_dex]
P_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex]
P_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex]

S_SVOCwave[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave[index][svoc_dex][0] + (1.075 * kOH3 * (1-
PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * P_SVOCwave[index][svoc_dex+1] * OH * Dt)

```

$S_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][0] + (1.075 * kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * P_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex+1] * OH * Dt)$
 $S_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][0] + (1.075 * kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * P_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex+1] * OH * Dt)$

elseif (svoc_dex == 4)

$P_SVOCwave[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave[index][svoc_dex] - (kOH3 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * P_SVOCwave[index][svoc_dex] * OH * Dt)$

$P_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex] - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * P_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex] * OH * Dt)$

$P_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex] - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * P_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave[index][svoc_dex][0] - (kOH3 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave[index][svoc_dex][0] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][0] - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][0] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][0] - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][0] * OH * Dt)$

else

$P_SVOCwave[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave[index][svoc_dex] - (kOH3 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * P_SVOCwave[index][svoc_dex] * OH * Dt)$

$P_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex] - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * P_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex] * OH * Dt)$

$P_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex] = P_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex] - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * P_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave[index][svoc_dex][0] + (1.075 * kOH3 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * P_SVOCwave[index][svoc_dex+1] * OH * Dt) - (kOH3 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave[index][svoc_dex][0] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][0] + (1.075 * kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * P_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex+1] * OH * Dt) - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][0] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex][0] = S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][0] + (1.075 * kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * P_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex+1] * OH * Dt) - (kOH5 * (1 - PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][0] * OH * Dt)$

endif

variable gdex

gdex = 0

For (gdex = 0; gdex < (4-1); gdex+=1)

if (svoc_dex == 0)

$S_SVOCwave[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave[index][svoc_dex][gdex+1] + (1.075 * kOH3 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * S_SVOCwave[index][svoc_dex+1][gdex] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][gdex+1] + (1.075 * kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex+1][gdex] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][gdex+1] + (1.075 * kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex+1][gdex] * OH * Dt)$

elseif (svoc_dex == 4)

$S_SVOCwave[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave[index][svoc_dex][gdex+1] - (kOH3 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave[index][svoc_dex][gdex+1] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][gdex+1] - (kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][gdex+1] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][gdex+1] - (kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][gdex+1] * OH * Dt)$

else

$S_SVOCwave[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave[index][svoc_dex][gdex+1] + (1.075 * kOH3 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * S_SVOCwave[index][svoc_dex+1][gdex] * OH * Dt) - (kOH3 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave[index][svoc_dex][gdex+1] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_HOA[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][gdex+1] + (1.075 * kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex+1][gdex] * OH * Dt) - (kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_HOA[index][svoc_dex][gdex+1] * OH * Dt)$

$S_SVOCwave_CIOA[index+1][svoc_dex][gdex+1] = S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][gdex+1] + (1.075 * kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex+1]) * S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex+1][gdex] * OH * Dt) - (kOH5 * (1-PC_ROBwave[index][svoc_dex]) * S_SVOCwave_CIOA[index][svoc_dex][gdex+1] * OH * Dt)$

endif

Endfor

Endfor

matrixop/o $S_SVOCtot = \text{sumbeams}(S_SVOCwave)$

matrixop/o $S_SVOCtot_HOA = \text{sumbeams}(S_SVOCwave_HOA)$

matrixop/o $S_SVOCtot_CIOA = \text{sumbeams}(S_SVOCwave_CIOA)$

variable jdex

jdex = -1

Do

//Zhao measurements

jdex += 1

variable PC_SVOC = PCitwave[jdex][0] * SVOctot_rot[index+1][0] + PCitwave[jdex][1] * SVOctot_rot[index+1][1] + PCitwave[jdex][2] * SVOctot_rot[index+1][2] + PCitwave[jdex][3] * SVOctot_rot[index+1][3] + PCitwave[jdex][4] * SVOctot_rot[index+1][4]

variable PC_aroSVOC = PCitwave[jdex][0] * aroSVOctot_rot[index+1][0] + PCitwave[jdex][1] * aroSVOctot_rot[index+1][1] + PCitwave[jdex][2] * aroSVOctot_rot[index+1][2] + PCitwave[jdex][3] * aroSVOctot_rot[index+1][3] + PCitwave[jdex][4] * aroSVOctot_rot[index+1][4]

variable PC_bioSVOC = PCitwave[jdex][0] * bioSVOctot_rot[index+1][0] + PCitwave[jdex][1] * bioSVOctot_rot[index+1][1] + PCitwave[jdex][2] * bioSVOctot_rot[index+1][2] + PCitwave[jdex][3] * bioSVOctot_rot[index+1][3] + PCitwave[jdex][4] * bioSVOctot_rot[index+1][4]

variable PC_Sp_SVOC = PCitwave[jdex][0] * Sp_SVOctot_rot[index+1][0] + PCitwave[jdex][1] * Sp_SVOctot_rot[index+1][1] + PCitwave[jdex][2] * Sp_SVOctot_rot[index+1][2] + PCitwave[jdex][3] * Sp_SVOctot_rot[index+1][3] + PCitwave[jdex][4] * Sp_SVOctot_rot[index+1][4]

variable PC_Unsp_SVOC = PCitwave[jdex][0] * Unsp_SVOctot_rot[index+1][0] + PCitwave[jdex][1] * Unsp_SVOctot_rot[index+1][1] + PCitwave[jdex][2] * Unsp_SVOctot_rot[index+1][2] + PCitwave[jdex][3] * Unsp_SVOctot_rot[index+1][3] + PCitwave[jdex][4] * Unsp_SVOctot_rot[index+1][4]

variable PCO_4 = PCit_ROBwave[jdex][0] * S_SVOctot[index+1][0] + PCit_ROBwave[jdex][1] * S_SVOctot[index+1][1] + PCit_ROBwave[jdex][2] * S_SVOctot[index+1][2] + PCit_ROBwave[jdex][3] * S_SVOctot[index+1][3] + PCit_ROBwave[jdex][4] * S_SVOctot[index+1][4]

//Worton POA distribution

variable PCO_4_HOA = PCit_ROBwave[jdex][0] * S_SVOctot_HOA[index+1][0] + PCit_ROBwave[jdex][1] * S_SVOctot_HOA[index+1][1] + PCit_ROBwave[jdex][2] * S_SVOctot_HOA[index+1][2] + PCit_ROBwave[jdex][3] * S_SVOctot_HOA[index+1][3] + PCit_ROBwave[jdex][4] * S_SVOctot_HOA[index+1][4]

variable PCO_4_CIOA = PCit_ROBwave[jdex][0] * S_SVOctot_CIOA[index+1][0] + PCit_ROBwave[jdex][1] * S_SVOctot_CIOA[index+1][1] + PCit_ROBwave[jdex][2] * S_SVOctot_CIOA[index+1][2] + PCit_ROBwave[jdex][3] * S_SVOctot_CIOA[index+1][3] + PCit_ROBwave[jdex][4] * S_SVOctot_CIOA[index+1][4]

//Zhao measurements

wave SOAitwave

SOAitwave[jdex+1] = PC_SVOC + PC_aroSVOC + PC_bioSVOC + PC_Sp_SVOC + PC_Unsp_SVOC + PCO_4 + PCO_4_HOA + PCO_4_CIOA + BGOA

wave SOAit_VOCwave

SOAit_VOCwave[jdex+1] = PC_SVOC

wave SOAit_S_AroVOCwave

SOAit_S_AroVOCwave[jdex+1] = PC_aroSVOC

wave SOAit_BioVOCwave

SOAit_BioVOCwave[jdex+1] = PC_bioSVOC

```
wave SOAit_Sp_IVOCwave
SOAit_Sp_IVOCwave[jdex+1] = PC_Sp_SVOC
```

```
wave SOAit_Unsp_IVOCwave
SOAit_Unsp_IVOCwave[jdex+1] = PC_Unsp_SVOC
```

```
wave SOAit_P_SVOCwave
SOAit_P_SVOCwave[jdex+1] = PC0_4
```

```
wave SOAit_P_SVOCwave_HOA
SOAit_P_SVOCwave_HOA[jdex+1] = PC0_4_HOA
```

```
wave SOAit_P_SVOCwave_CIOA
SOAit_P_SVOCwave_CIOA[jdex+1] = PC0_4_CIOA
```

```
variable PCit_dex
PCit_dex = 0
For (PCit_dex = 0; PCit_dex < (5); PCit_dex+=1)
```

```
PCitwave[jdex+1][PCit_dex] = 1/(1 + C_Temp[index+1][PCit_dex]/SOAitwave[jdex+1])
PCit_ROBwave[jdex+1][PCit_dex] = 1/(1 + C_Temp_ROB[index+1][PCit_dex]/SOAitwave[jdex+1])
```

```
Endfor
```

```
Errorwaveit[jdex+1] = ABS((SOAitwave[jdex+1] - SOAitwave[jdex])/SOAitwave[jdex])
```

```
While (ABS((SOAitwave[jdex+1] - SOAitwave[jdex])/SOAitwave[jdex]) > 0.05)
```

```
SOA_VOCwave[index+1] = SOAit_VOCwave[jdex+1]
SOA_S_AroVOCwave[index+1] = SOAit_S_AroVOCwave[jdex+1]
SOA_BioVOCwave[index+1] = SOAit_BioVOCwave[jdex+1]
SOA_Sp_IVOCwave[index+1] = SOAit_Sp_IVOCwave[jdex+1]
SOA_Unsp_IVOCwave[index+1] = SOAit_Unsp_IVOCwave[jdex+1]
SOA_P_SVOCwave[index+1] = SOAit_P_SVOCwave[jdex+1]
SOA_P_SVOCwave_HOA[index+1] = SOAit_P_SVOCwave_HOA[jdex+1]
SOA_P_SVOCwave_CIOA[index+1] = SOAit_P_SVOCwave_CIOA[jdex+1]
```

```
variable PC_dex
PC_dex = 0
For (PC_dex = 0; PC_dex < (5); PC_dex+=1)
```

```
PCwave[index+1][PC_dex] = PCitwave[jdex+1][PC_dex]
PC_ROBwave[index+1][PC_dex] = PCit_ROBwave[jdex+1][PC_dex]
```

```
Endfor
```

```
Errorwave[index+1] = Errorwaveit[jdex+1]
```

```
SOAwave[index+1] = SOAitwave[jdex+1]
SOAit_VOCwave[jdex+2,niteration-1] = NaN
SOAit_S_AroVOCwave[jdex+2,niteration-1] = NaN
SOAit_BioVOCwave[jdex+2,niteration-1] = NaN
```

```

SOAit_Sp_IVOCwave[jdex+2,niteration-1] = NaN
SOAit_Unsp_IVOCwave[jdex+2,niteration-1] = NaN
SOAit_P_SVOCwave[jdex+2,niteration-1] = NaN
SOAit_P_SVOCwave_HOA[jdex+2,niteration-1] = NaN
SOAit_P_SVOCwave_CIOA[jdex+2,niteration-1] = NaN
SOAitwave[jdex+2,niteration-1] = NaN

variable PCfinal_dex
PCfinal_dex = 0
For (PCfinal_dex = 0; PCfinal_dex < (5); PCfinal_dex+=1)

PCitwave[jdex+2,niteration-1][PCfinal_dex] = NaN
PCit_ROBwave[jdex+2,niteration-1][PCfinal_dex] = NaN

Endfor

Errorwaveit[jdex+2,niteration-1] = NaN

make/o/n = (tstep) SOA_COwave
SOA_COwave[index+1] = SOAwave[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_VOC_COwave
SOA_VOC_COwave[index+1] = SOA_VOCwave[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_S_AroVOC_COwave
SOA_S_AroVOC_COwave[index+1] = SOA_S_AroVOCwave[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_BioVOC_COwave
SOA_BioVOC_COwave[index+1] = SOA_BioVOCwave[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_Sp_IVOC_COwave
SOA_Sp_IVOC_COwave[index+1] = SOA_Sp_IVOCwave[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_Unsp_IVOC_COwave
SOA_Unsp_IVOC_COwave[index+1] = SOA_Unsp_IVOCwave[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_P_SVOC_COwave
SOA_P_SVOC_COwave[index+1] = SOA_P_SVOCwave[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_P_SVOC_COwave_HOA
SOA_P_SVOC_COwave_HOA[index+1] = SOA_P_SVOCwave_HOA[index+1]/CO

make/o/n = (tstep) SOA_P_SVOC_COwave_CIOA
SOA_P_SVOC_COwave_CIOA[index+1] = SOA_P_SVOCwave_CIOA[index+1]/CO

Endfor

End

```

4.1.2 Function *ROB_initialization*

Function *ROB_initialization* (*BG*, *POAr*, *distribution*, *distribution_HOA*, *CO_ROB*, *Temp*)

variable *BG*

variable *POAr*

wave *distribution*

wave *distribution_HOA*

variable *CO_ROB*

wave *Temp*

variable *POAemp*

POAemp = *POAr* * *CO_ROB*

Clausius_Clapeyron_ROB (*Temp*)

wave *C_Temp_ROB*

make/o/n = (*niteration*, 5) *PCwave_ROBin* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *PCwave_ROBin_HOA* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *PCwave_ROBin_CIOA* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *P_SVOctot* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *P_SVOctot_HOA* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *P_SVOctot_CIOA* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *P_SVOCpart* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *P_SVOCpart_HOA* = *NaN*

make/o/n = (*niteration*, 5) *P_SVOCpart_CIOA* = *NaN*

variable *PC_ROB_idex*

PC_ROB_idex = 0

For (*PC_ROB_idex* = 0; *PC_ROB_idex* < (5); *PC_ROB_idex* += 1)

PCwave_ROBin[0][*PC_ROB_idex*] = 1/(1 + *C_Temp_ROB*[0][*PC_ROB_idex*]/(*BG* + (*POAemp*)))

PCwave_ROBin_HOA[0][*PC_ROB_idex*] = 1/(1 + *C_Temp_ROB*[0][*PC_ROB_idex*]/(*BG* + (*POAemp*)))

PCwave_ROBin_CIOA[0][*PC_ROB_idex*] = 1/(1 + *C_Temp_ROB*[0][*PC_ROB_idex*]/(*BG* + (*POAemp*)))

P_SVOctot[0][*PC_ROB_idex*] = *POAemp* * *distribution*[*PC_ROB_idex*]

P_SVOctot_HOA[0][*PC_ROB_idex*] = *POAemp* * 0.49 * *distribution_HOA*[*PC_ROB_idex*]

P_SVOctot_CIOA[0][*PC_ROB_idex*] = *POAemp* * 0.51 * *distribution*[*PC_ROB_idex*]

P_SVOCpart[0][*PC_ROB_idex*] = *P_SVOctot*[0][*PC_ROB_idex*] * *PCwave_ROBin*[0][*PC_ROB_idex*]

P_SVOCpart_HOA[0][*PC_ROB_idex*] = *P_SVOctot_HOA*[0][*PC_ROB_idex*] *

PCwave_ROBin_HOA[0][*PC_ROB_idex*]

```
P_SVOCPart_CIOA[0][PC_ROB_idex] = P_SVOctot_CIOA[0][PC_ROB_idex] *  
PCwave_ROBin_CIOA[0][PC_ROB_idex]
```

```
Endfor
```

```
variable wdex
```

```
wdex = -1
```

```
Do
```

```
wdex += 1
```

```
variable ps_idex
```

```
ps_idex = 0
```

```
For (ps_idex = 0; ps_idex < (5); ps_idex+=1)
```

```
P_SVOctot[wdex+1][ps_idex] = P_SVOctot[wdex][ps_idex] * 1.01
```

```
P_SVOCPart[wdex+1][ps_idex] = P_SVOctot[wdex+1][ps_idex] * PCwave_ROBin[wdex+1][ps_idex]
```

```
Endfor
```

```
matrixop/o P_SVOCPsum = sumrows (P_SVOCPart)
```

```
While (ABS((POAemp - P_SVOCPsum[wdex+1])/POAemp) > 0.02)
```

```
variable udex
```

```
udex = -1
```

```
Do
```

```
udex += 1
```

```
variable ps_HOAidex
```

```
ps_HOAidex = 0
```

```
For (ps_HOAidex = 0; ps_HOAidex < (5); ps_HOAidex+=1)
```

```
P_SVOctot_HOA[udex+1][ps_HOAidex] = P_SVOctot_HOA[udex][ps_HOAidex] * 1.01
```

```
P_SVOCPart_HOA[udex+1][ps_HOAidex] = P_SVOctot_HOA[udex+1][ps_HOAidex] *  
PCwave_ROBin_HOA[udex+1][ps_HOAidex]
```

```
Endfor
```

```
matrixop/o P_SVOCPsum_HOA = sumrows (P_SVOCPart_HOA)
```

```
While (ABS(((POAemp * 0.49) - P_SVOCPsum_HOA[udex+1])/(POAemp * 0.49)) > 0.02)
```

```
variable vdex
```

```
vdex = -1
```

```
Do
```

```
vdex += 1
```

```
variable ps_CIOAidex
```

ps_CIOAidex = 0

For (*ps_CIOAidex* = 0; *ps_CIOAidex* < (5); *ps_CIOAidex* += 1)

P_SVOctot_CIOA[*vdex*+1][*ps_CIOAidex*] = *P_SVOctot_CIOA*[*vdex*][*ps_CIOAidex*] * 1.01

P_SVOcpart_CIOA[*vdex*+1][*ps_CIOAidex*] = *P_SVOctot_CIOA*[*vdex*+1][*ps_CIOAidex*] *
PCwave_ROBin_CIOA[*vdex*+1][*ps_CIOAidex*]

Endfor

matrixop/o *P_SVOcpsum_CIOA* = *sumrows* (*P_SVOcpart_CIOA*)

While (*ABS*((*POAemp* * 0.51) - *P_SVOcpsum_CIOA*[*vdex*+1]) / (*POAemp* * 0.51)) > 0.02)

matrixop/o *P_SVOctsum* = *sumrows* (*P_SVOctot*)

matrixop/o *P_SVOctsum_HOA* = *sumrows* (*P_SVOctot_HOA*)

matrixop/o *P_SVOctsum_CIOA* = *sumrows* (*P_SVOctot_CIOA*)

make/o/n = (5) *P_SVOcfinal*

make/o/n = (5) *P_SVOcfinal_HOA*

make/o/n = (5) *P_SVOcfinal_CIOA*

variable *ps_dex*

ps_dex = 0

For (*ps_dex* = 0; *ps_dex* < (5); *ps_dex* += 1)

P_SVOcfinal[*ps_dex*] = *P_SVOctot*[*wdex*+1][*ps_dex*]

P_SVOcfinal_HOA[*ps_dex*] = *P_SVOctot_HOA*[*udex*+1][*ps_dex*]

P_SVOcfinal_CIOA[*ps_dex*] = *P_SVOctot_CIOA*[*vdex*+1][*ps_dex*]

Endfor

End

4.1.3 *Function Clausius_Clapeyron*

Function *Clausius_Clapeyron* (*Temp*)

Wave *Temp*

make/o/n = (*tstep*, 5) *C_Temp*

wave *eff_sat_concwave*

variable *c_dex*

c_dex = 0

For (*c_dex* = 0; *c_dex* < (5); *c_dex* += 1)

```
C_Temp[][c_dex] = eff_sat_concwave[c_dex] * (298/Temp[p]) * exp(((dH * 1000)/R)*((1/298) - (1/Temp[p])))
```

```
Endfor
```

```
End
```

4.1.4 Function Clausius_Clapeyron_ROB

```
Function Clausius_Clapeyron_ROB (Temp)
```

```
wave Temp
```

```
make/o/n = (tstep, 5) C_Temp_ROB
```

```
wave eff_sat_conc_ROBwave
```

```
wave dH_ROB_wave
```

```
variable c_ROB_dex
```

```
c_ROB_dex = 0
```

```
For (c_ROB_dex = 0; c_ROB_dex < (5); c_ROB_dex+=1)
```

```
C_Temp_ROB[][c_ROB_dex] = eff_sat_conc_ROBwave[c_ROB_dex] * (298/Temp[p]) *  
exp(((dH_ROB_wave[c_ROB_dex] * 1000)/R)*((1/298) - (1/Temp[p])))
```

```
Endfor
```

```
End
```