



HAL
open science

Development of semi-explicit chemical mechanisms for modeling secondary organic aerosol formation from sesquiterpenes

Zhizhao Wang, Florian Couvidat, Karine Sartelet

► **To cite this version:**

Zhizhao Wang, Florian Couvidat, Karine Sartelet. Development of semi-explicit chemical mechanisms for modeling secondary organic aerosol formation from sesquiterpenes. 3ème. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2022), May 2022, Paris, France. 10.25576/ASFERA-CFA2022-27984 . ineris-03976022

HAL Id: ineris-03976022

<https://ineris.hal.science/ineris-03976022>

Submitted on 18 Apr 2023

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

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

DÉVELOPPEMENT DE MÉCANISMES CHIMIQUES SEMI-EXPLICITES POUR LA MODÉLISATION DE LA FORMATION D'AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES DES SESQUITERPÈNES

Z. Wang^{*1,2}, F. Couvidat² et K. Sartelet¹

¹Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique (CEREA), École des Ponts ParisTech, 77455 Marne la Vallée, France

²Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS), 60550 Verneuil-en-Halatte, France

*Courriel de l'orateur : zhizhao.wang@enpc.fr

TITLE

Development of semi-explicit chemical mechanisms for modeling secondary organic aerosol formation from sesquiterpenes

RESUME

Cet article présente deux schémas chimiques semi-explicites pour simuler la formation et le vieillissement des aérosols organiques secondaires biogènes (AOS) des bêta-caryophyllène (BCARY) dans des modèles de qualité de l'air à grande échelle. Les mécanismes sont créés à l'aide du GENerator of Reduced Organic Aerosol Mechanisms (GENOA) à partir de la réduction du schéma de dégradation BCARY du Master Chemical Mechanism (MCM v3.3.1) quasi-explicite. Comparé au mécanisme MCM de référence, le mécanisme semi-explicite méc. I (méc. II) réduit le nombre de composés d'aérosol de 356 à 14 (10) avec une erreur moyenne de 2% (4%) sur les concentrations d'aérosols organiques.

ABSTRACT

This paper presents two semi-explicit chemical mechanisms for simulating the formation and aging of secondary organic aerosols (SOA) from Beta-caryophyllene (BCARY) in large-scale air-quality models. The mechanisms are reduced by the GENerator of Reduced Organic Aerosol Mechanisms (GENOA) from the BCARY degradation mechanism of the near-explicit Master Chemical Mechanism (MCM v3.3.1). Compared to the MCM mechanism, the reduced schemes mech. I (mech. II) reduces the number of aerosols from 356 to 14 (10) with an average error of 2% (4%) on organic aerosol concentrations.

MOTS-CLÉS : sesquiterpène, aérosol organique secondaire, modélisation de la qualité de l'air, mécanisme chimique réduit /
KEYWORDS: sesquiterpene, secondary organic aerosol, air quality modeling, reduced chemical mechanism

1. INTRODUCTION

Les études sur les aérosols organiques secondaires (AOS) et leur formation à partir de composés organiques volatils biogènes (BCOV) font l'objet d'une attention considérable depuis des décennies. Le suivi des relations non linéaires entre l'émission de COVB, la formation et le vieillissement des AOS nécessite une représentation complète de la chimie d'oxydation en phase gazeuse, telle que décrite, par exemple, dans le Master Mechanism (MCM) développé par Jenkin et al (2012) ou le Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A) d'Aumont et al (2005).

En combinant le calcul du partage gaz-particules aux autres processus impliqués dans l'évolution des aérosols (par exemple, le transport), les modèles 3D de qualité de l'air (MQA) régionaux, utilisent généralement des paramétrisations simplifiées de la chimie des COV (par ex, RACM2 par Goliff et al (2013)), l'AOS étant représenté par quelques composés suppléants (par exemple, H₂O par Couvidat et al (2012)) ou par "boîte" de volatilité (par exemple, VBS par Robinson et al (2007)).

Bien qu'économiques en temps de calcul et pratiques, ces paramétrisations ne prennent pas en compte l'ensemble de la complexité des processus physico-chimiques.

C'est pourquoi le GENerator of Reduced Organic Aerosol Mechanisms (GENOA) a été développé. Cet outil génère des mécanismes semi-explicites personnalisés capables de reproduire avec un coût de calcul acceptable la complexité de la chimie des COV et l'impact de la non-idéalité (influence des interactions entre molécules sur le partage gaz-particule) sur la formation des aérosols.

Cet article présente deux mécanismes chimiques semi-explicites générés par GENOA, qui décrit de manière compacte la dégradation des Sesquiterpènes (SQTs, un des précurseurs des AOSB les plus représentatifs).

Le bêta-caryophyllène (BCARY), sesquiterpène le plus émis et le plus abondant dans l'atmosphère, est choisi pour représenter l'ensemble des SQT. Son schéma chimique de dégradation est décrit par le mécanisme quasi explicite de MCM v3.3.1 (voir le site web : <http://mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.3.1>), et il est utilisé comme référence pour la réduction. Le schéma réduit est ensuite intégré dans le modèle de boîte 0D SSH-aerosol de Sartelet et al (2020) pour simuler la concentration d'AOS. Le mécanisme réduit est ensuite évalué par comparaison au MCM sur un grand nombre de localisations en Europe.

2. MÉCANISMES CHIMIQUES SEMI-EXPLICITES DU SESQUITERPÈNE - AOS

Pour mettre en place un schéma chimique réduit, GENOA répète la recherche de réduction potentielle par un protocole prédéfini avec évaluation des performances sur une série de conditions atmosphériques représentatives et prédéfinies. Comme le nombre de réactions/espèces diminue progressivement au cours du processus de réduction, GENOA peut fournir une série de mécanismes chimiques réduits de différentes tailles selon la précision choisie par l'utilisateur.

Pour une utilisation en modélisation 3D, deux mécanismes semi-explicites avec différents degrés de réduction sont générés par GENOA en fixant la tolérance de l'erreur lors de l'évaluation de la réduction à 6% et 10% respectivement:

- un mécanisme réduit (méc. I) qui préserve une précision globale, mais avec un nombre d'aérosols relativement important.
- l'autre mécanisme (méc. II) a un nombre extrêmement faible de réactions/espèces mais montre une incertitude plus élevée sous certains types de conditions atmosphériques.

Les mécanismes chimiques semi-explicites dénommés sont présentés dans le Tableau 1. Les schémas sont réduits d'au moins 95% par rapport au mécanisme du MCM. Le nombre d'espèces semi-volatiles qui peut condenser sur les particules est réduit de 356 à 14 dans le mécanisme 1 et à 10 dans le mécanisme 2, ce qui indique une réduction considérable du coût de calcul dû au partage gaz-particule.

Tableau 1. Comparaison entre les mécanismes réduits et le mécanisme MCM explicite.

	MCM	Méc. I	Méc. II
Nombre de	Taille du mécanisme (réduction en fraction%) ^a		
Réactions chimiques	1328	56 (96)	33 (98)
Espèces gazeuses	582	31(95)	20 (97)
Espèces semi-volatiles	356	14 (96)	10 (97)
HUM conc. ^b ≥	Moyenne (maximum) Erreur (%) dans l'évaluation		
0.1	-	2.1 (9.7)	4.4 (19.9)
0.01 ^c	-	2.2 (9.1)	3.3 (19.2)
0.001	-	2.0 (9.7)	3.47 (16.8)
0.0001 - A ^d	-	1.9(11.6)	3.8(17.4)
0.0001 - B	-	1.9 (8.0)	3.79 (16.3)
Moyenne	-	2.0	3.8

^a comparé au mécanisme MCM original. ^b appliqué aux conditions avec une concentration moyenne mensuelle minimale d'humulène (HUM Conc.) supérieure ou égale aux valeurs cibles (unité en ppb). Toutes les conditions sont extraites d'une simulation 3D au-dessus de l'Europe continentale sur une période d'un an (2015-2016) à l'aide du modèle multi-échelle de chimie-transport CHIMERE-2017. ^c À l'exception de l'ensemble d'évaluation avec HUM Conc. ≥ 0,1 ppb (2159 conditions), les autres ensembles d'évaluation contiennent 5000 conditions sélectionnées au hasard. ^d Les lettres 'A' et 'B' font référence à deux ensembles différents de conditions avec HUM conc. ≥ 0.0001 ppb. ^e par l'erreur fractionnelle pondérée : la plus grande valeur entre les erreurs fractionnelles simulées le jour 1 (principalement la formation d'AOS) et les jours 2-5 (vieillessement d'AOS).

L'évaluation des mécanismes I et II est effectuée par une série de simulations sur 5 jours avec le modèle d'aérosol 0D SSH-aerosol. Comme l'illustre la figure 1, les concentrations totales d'AOS simulées avec le méc. I et le méc. II présentent une grande ressemblance avec le résultat simulé avec le schéma MCM original, avec des erreurs fractionnelles pondérées moyennes de 3,1 % avec le méc. I et de 4,9 % avec le méc. II Les deux schémas réduits préservent l'essentiel de la chimie du mécanisme explicite.

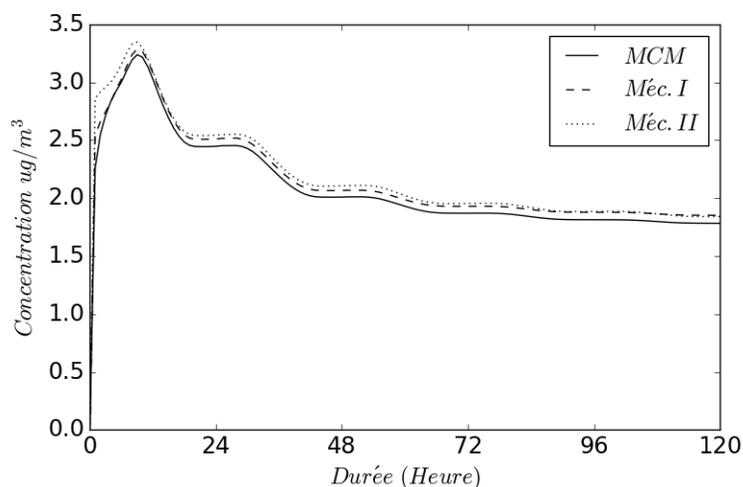


Figure 1. Variation sur 5 jours des concentrations totales d'AOS simulées avec SSH-aerosol au point 57,75 °N, 7,4 °E, en juin. La concentration initiale de SQTs est de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En outre, l'évaluation est effectuée pour cinq ensembles de localisations qui correspondent à différents niveaux d'émissions SQT, comme indiqué dans le tableau 1. En moyenne, les concentrations d'AOS simulées avec le méc. I ont une erreur moyenne de 2%, tandis que celles simulées avec le méc. II ont une erreur moyenne de 3,8%. Dans les deux mécanismes, l'erreur maximale est partout inférieure à 20%.

Pour comparer le méc. I et du méc. II, la Figure 2 illustre les différences entre la valeur absolue de l'erreur entre le méc. I et MCM et la valeur absolue de l'erreur entre le méc. II et MCM pour des localisations où les concentrations de SQT sont élevées (HUM Concs. ≥ 0.1 ppb). Les localisations où la différence est positive/négative sont tracées sur la carte de droite/ gauche de la Figure 2 respectivement. Le méc. I est meilleur que le méc. II dans la majorité des zones à fortes émissions de SQT, en particulier dans le nord de l'Afrique (carte de gauche de la Figure 2), tandis que le méc. II est légèrement meilleur dans le sud de l'Espagne (carte de droite de la Figure 2). Selon les besoins de l'utilisateur, le méc. I et le méc. II peuvent tous deux être appropriés pour la modélisation à grande échelle.

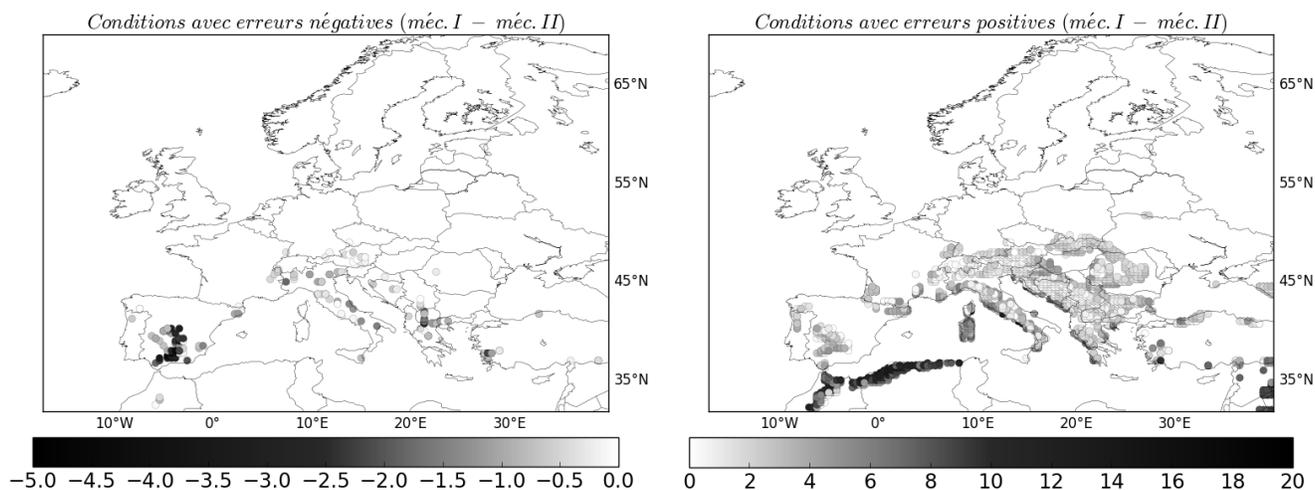


Figure 2. Cartes de la différence entre la valeur absolue de l'erreur entre le méc. I et MCM et la valeur absolue de l'erreur entre le méc. II et MCM (évaluation sur les localisations de concentrations de SQT élevées (conc. HUM $\geq 0,1$ ppb, 2159 localisations au total). Sur la carte de droite, les différences sont positives et donc le mécanisme 1 est meilleur aux localisations répertoriées (2003 localisations au total). Sur la carte de gauche, les différences sont négatives et donc le mécanisme 2 est meilleur aux localisations répertoriées (155 localisations au total).

Les résultats de ce travail suggèrent que les mécanismes semi-explicites générés par GENOA peuvent simuler avec précision la formation et le vieillissement des AOS. Une réduction plus importante du schéma chimique peut rapidement entraîner une diminution de la précision.

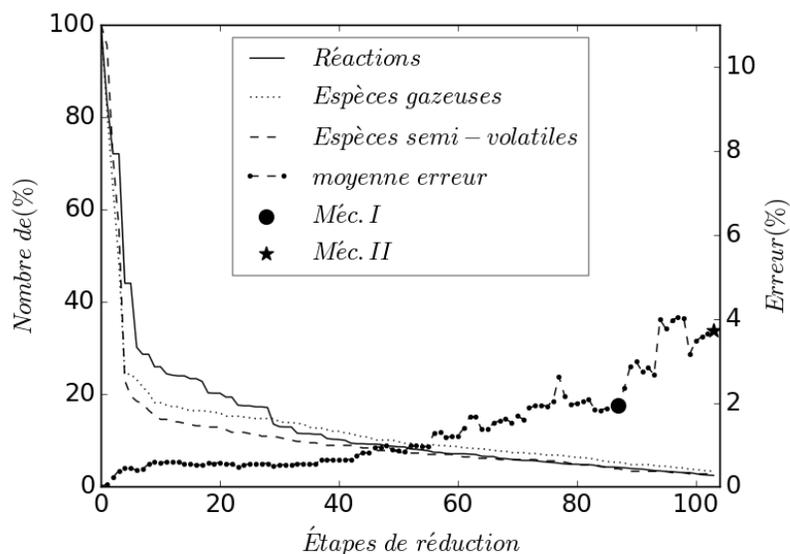


Figure 3. Le processus de réduction dans GENOA qui génère le méc. I et le méc. II

La Figure 3 présente un processus de réduction dans GENOA, dans lequel le méc. I et le méc. II sont générés avec la même configuration mais à des étapes de réduction différentes. Comme l'illustre la Figure, le nombre de réactions/espèces est rapidement réduit pendant les premières étapes de la réduction, avec une augmentation progressive de l'erreur moyenne de l'ensemble de données d'entraînement (un ensemble de neuf conditions atmosphériques utilisées dans la réduction). Dans les dernières étapes de la réduction, même une modification mineure du schéma peut créer une grande imprécision.

Avec GENOA, l'utilisateur peut générer un mécanisme d'AOS réduit et customisé avec une configuration choisie par l'utilisateur. L'utilisateur peut sélectionner le schéma souhaité à partir du processus de réduction en termes de précision et de taille.

Aumont, B., Szopa, S., & Madronich, S. (2005). Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(9), 2497-2517.

Couvidat, F., Debry, E., Sartelet, K., & Seigneur, C. (2012). A hydrophilic/hydrophobic organic (H₂O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D10).

Goliff, W. S., Stockwell, W. R., & Lawson, C. V. (2013). The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2. *Atmospheric Environment*, 68, 174-185.

Jenkin, M. E., Wyche, K. P., Evans, C. J., Carr, T., Monks, P. S., Alfarra, M. R., ... & Rickard, A. R. (2012). Development and chamber evaluation of the MCM v3. 2 degradation scheme for β -caryophyllene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(11), 5275-5308.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., ... & Pandis, S. N. (2007). Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315(5816), 1259-1262.

Sartelet, K., Couvidat, F., Wang, Z., Flageul, C., & Kim, Y. (2020). SSH-Aerosol v1. 1: A Modular Box Model to Simulate the Evolution of Primary and Secondary Aerosols. *Atmosphere*, 11(5), 525.