

# MODÉLISATION DE LA COMPOSITION MOLÉCULAIRE DES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES DU BENZÈNE, TOLUÈNE, PHÉNOL ET CRÉSOL

A. Le Bayon<sup>1\*</sup>, A. Ojala<sup>2</sup>, S. Iyer<sup>2</sup>, Z. Wang<sup>3</sup>, V. Lannuque<sup>4</sup>, F. Couvidat<sup>4</sup>, R. Ciuraru<sup>5</sup> et K. Sartelet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CERE, ENPC et EDF R1&D, Institut Polytechnique de Paris, Île-de-France, France

<sup>2</sup> Aerosol Physics Laboratory, Université de Tampere, 33720 Tampere, Finlande

<sup>3</sup> College of Engineering Center for Environmental Research and Technology, University of California, USA

<sup>4</sup> Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Verneuil-en-Halatte, 60550, France

<sup>5</sup> ECOSYS, INRAE, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, Palaiseau, France

\*Courriel de l'orateur : aurelien.le-bayon@enpc.fr

## TITLE

**Modelling the molecular composition of secondary organic aerosols from benzene, toluene, phenol and cresol**

## ABSTRACT

Recent experimental studies have identified new pathways for the oxidation of aromatic compounds. In this work, quasi-explicit mechanisms for benzene and toluene are developed based on these reactions, detailing the composition of secondary organic aerosols formed by these precursors. Simulations conducted using these mechanisms highlight the decisive role of autoxidation processes in the formation of low-volatility species, a process insufficiently represented in current models. The reduction of quasi-explicit mechanisms allows for a detailed representation of the composition of the particulate matter in large-scale 3D simulations.

## RESUME

De récentes études expérimentales identifient de nouvelles voies d'oxydation des composés aromatiques. Dans ce travail, des mécanismes quasi-explicites du benzène et du toluène sont développés à partir de ces réactions, permettant d'explicitement la composition des aérosols organiques secondaires formés par ces précurseurs. Les simulations réalisées à l'aide de ces mécanismes soulignent le rôle déterminant des processus d'autoxydation dans la formation d'espèces de faible volatilité, processus peu représentés dans les modèles actuels. La réduction des mécanismes quasi-explicites permet une représentation détaillée de la composition des particules dans les simulations 3D menées à grande échelle.

**KEYWORDS** : atmospheric oxidation, aromatic compounds, quasi-explicit mechanisms / **MOTS-CLES** : oxydation atmosphérique, composés aromatiques, mécanismes quasi-explicites.

## 1. INTRODUCTION

Dans l'atmosphère, l'oxydation des composés organiques volatils (COV) conduit à la formation d'espèces fonctionnalisées, caractérisées par une masse molaire importante et une pression de vapeur saturante plus faible que leurs précurseurs. Du fait de leur faible volatilité, ces composés peuvent participer à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS), dont les impacts sur la santé et sur l'environnement sont multiples.

Les composés aromatiques représentent une fraction importante des émissions de COV d'origine anthropique, aussi bien en milieu urbain qu'en milieu rural. Parmi eux, le benzène et le toluène sont associés aux émissions du trafic routier, du chauffage au bois et du tabagisme. Leurs dérivés hydroxylés, le phénol et le crésol, sont fortement émis par le chauffage au bois ainsi que par certaines pratiques agricoles, en particulier lors de l'épandage de produits résiduels organiques (PRO) pour la fertilisation des sols.

La formation d'AOS à partir de ces composés est un enjeu essentiel dans la compréhension des processus physico-chimiques des aérosols atmosphériques. Par ailleurs, une meilleure compréhension de la composition des AOS permettrait de mieux évaluer leurs impacts sanitaires ainsi que des conséquences des pratiques émettrices de COVs susceptibles de conduire à leur formation.

## 2. DÉVELOPPEMENT DES SCHÉMAS D'OXYDATION QUASI-EXPLICITES

L'oxydation des COVs peut être représentée numériquement grâce à des mécanismes décrivant les différentes voies réactionnelles possibles pour un précurseur donné. Les schémas d'oxydation du toluène et du benzène ont été améliorés afin de mieux représenter les composés de faible volatilité et la formation des AOS.

## 2.1. Schéma quasi-explicite du toluène

Le schéma réactionnel du toluène développé par Lannuque *et al.* (2023) développé à partir du Master Chemical Mechanism v3.3.1 (MCM) a été enrichi par la formation de diols géminaux et de leurs produits d'oxydation. Cette nouvelle voie réactionnelle a été mise en évidence dans une étude thermocinétique basée sur des calculs de chimie quantique (Ojala *et al.*, 2025). L'oxydation de ces diols forme des peroxy radicaux bicycliques, dont le réarrangement mène à la production rapide de composés à chaîne ouverte susceptibles de s'autoxyder et de partitionner vers la phase particulaire.

## 2.2. Schéma quasi-explicite du benzène

Le schéma quasi-explicite du benzène est établi à partir du schéma du MCM auquel sont ajoutées plusieurs voies d'oxydation identifiées dans la littérature. Parmi elles, l'autoxydation des alkoxy et peroxy radicaux menant à la formation de dimères très peu volatils ainsi que la multi-hydroxylation du benzène et la formation de quinones. De la même manière que pour le mécanisme du toluène, la formation déterminée par des calculs de chimie quantique des diols géminaux et des produits d'autoxydation en résultant est intégrée au schéma quasi-explicite.

## 3. COMPARAISON AUX DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Afin d'attester leur validité, les schémas quasi-explicites développés précédemment sont implémentés dans SSH-aerosol (Sartelet *et al.*, 2025), modèle de boîte représentant les processus physico-chimiques des aérosols atmosphériques. La formation d'AOS à partir des précurseurs est comparée à des résultats expérimentaux en chambre de simulation atmosphérique extraits de la littérature.

### 3.1. Toluène

La formation d'AOS à partir du toluène est observée par Lannuque *et al.* (2023) au cours d'expérimentations en réacteur de type *flow tube*. Des particules de sulfate d'ammonium sont introduites dans la chambre ainsi que du toluène et du nitrite d'isopropyle, dont la photolyse génère les ions hydroxyles nécessaires à l'oxydation du précurseur.

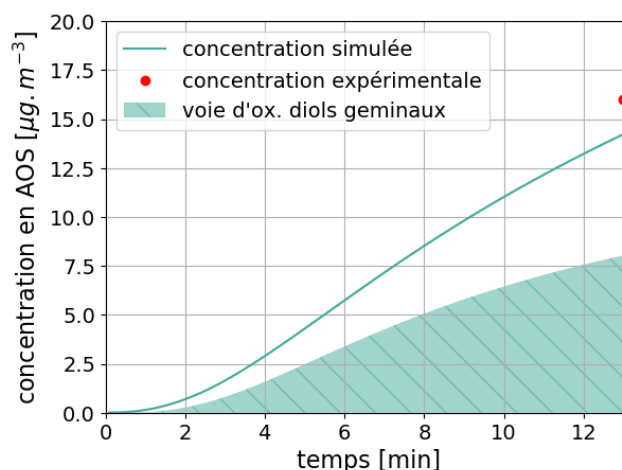


Figure 1 : Comparaison entre la concentration en AOS issus du toluène (Lannuque *et al.*, 2023) et la concentration simulée.

La comparaison entre résultats expérimentaux et simulation (Fig. 1) montre que le schéma quasi-explicite développé précédemment reproduit de manière satisfaisante la formation d'AOS dans les conditions expérimentales considérées. La majeure partie de la matière organique formée lors de l'oxydation du toluène provient de la voie d'oxydation des diols géminaux.

### 3.2. Benzène

De manière analogue, les résultats expérimentaux obtenus par Choi *et al.* (2024) lors d'expériences en chambre de simulation atmosphérique sont reproduits en utilisant le schéma quasi-explicite du benzène. Dans les expériences 9 et 10, le benzène est introduit dans la chambre en présence de NO<sub>x</sub> et de HONO. L'oxydation du phénol est étudiée dans les expériences 1 et 2, uniquement en présence de NO<sub>x</sub>. Aucun aérosol n'est initialement présent dans la chambre.

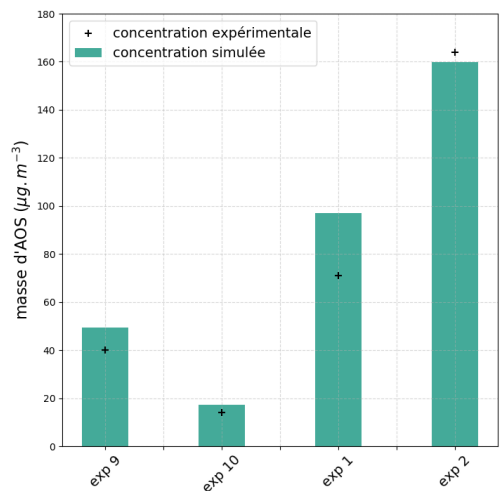


Figure 2 : Comparaison entre les concentrations en AOS issus du benzène et du phénol (Choi et al., 2024) et les concentrations simulées.

Les concentrations simulées à partir du schéma quasi-explicite reproduisent de manière satisfaisante la quantité d'AOS obtenue expérimentalement à partir du benzène (Fig. 2). La composition des AOS à l'issue des simulations présente une forte dépendance vis-à-vis des conditions initiales. De basses concentrations en NOx favorisent l'autoxydation tandis que la multi hydroxylation et ses dérivés nitrogénés sont plus représentés lorsque les concentrations en NOx sont élevées. De la même manière que pour l'oxydation du toluène, la voie réactionnelle formant des diols géminaux contribue de manière importante à la formation d'AOS.

4. RÉDUCTION DES SCHÉMAS QUASI-EXPLICITES

En raison de la grande complexité des mécanismes quasi-explicites, leur implémentation dans les modèles de chimie-transport 3D est impossible. L'algorithme de réduction GENOA développé par Wang *et al.* (2022) a pour but de réduire la taille des mécanismes d'oxydation tout en conservant leur précision en matière de formation des aérosols pour différentes conditions chimiques et atmosphériques, rendant ainsi accessible le détail de la composition des AOS dans les simulations 3D. Les schémas réduits sont entraînés et testés sur un ensemble de conditions atmosphériques représentatives du territoire européen. L'erreur tolérée entre les schémas quasi-explicites et réduits est contrôlée par l'utilisateur, permettant de générer des schémas plus ou moins concis en fonction de l'usage.

La réduction du mécanisme développé aboutit à un schéma dont la taille représente moins de 2% de sa taille originale et présentant une erreur moyenne de 7% par rapport au mécanisme quasi-explicite. Le schéma réduit est utilisé pour conduire des simulations 0D (boite) à différents endroits de la région Île-de-France (milieux rural et urbain, Fig. 3), permettant d'identifier les espèces majoritaires constituant les AOS issus du benzène selon les environnements.

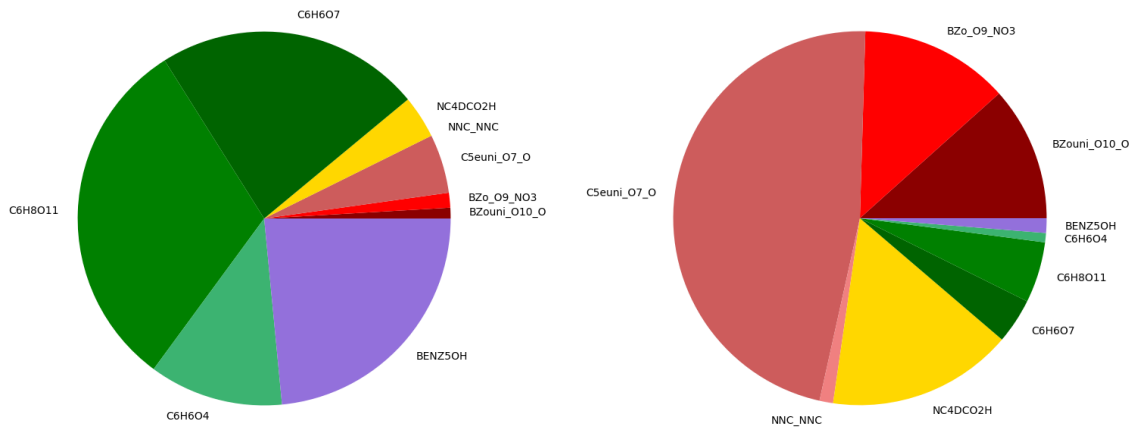


Figure 3 : Composition des AOS issus de l'oxydation du benzène. Conditions atmosphériques caractéristiques du milieu rural (à gauche) et urbain (à droite)

A concentrations initiales égales de benzène ( $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), les concentrations en AOS simulées en milieu urbain sont plus importantes qu'en milieu rural, atteignant respectivement  $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En milieu urbain, les espèces issues de l'oxydation des diols géminaux ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$  et  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{11}$ ) sont majoritaires, représentant 65,5% de la matière organique particulaire (Fig. 3). A l'inverse, ces espèces ne représentent que 10% des concentrations en AOS en milieu rural. Dans cet environnement, les espèces majoritaires sont issues de l'autoxydation des alkoxy et peroxy radicaux, voie réactionnelle favorable en conditions de faibles concentrations en  $\text{NO}_x$  constituant 73% de la matière organique formée.

## 5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les mécanismes quasi-explicites et réduits développés dans le cadre de ces travaux permettent d'améliorer significativement la représentation des composés d'oxydation du benzène, du toluène, du crésol et phénol. L'intégration des voies de multi-hydroxylation et d'autoxydation permet d'expliquer la formation de nombreuses espèces de faible volatilité, participant à la formation d'AOS. Détailler la chimie de ces COV permettra de mieux quantifier les contributions de diverses pratiques anthropiques, notamment le chauffage au bois et l'épandage de produits résiduels organiques, à la formation d'aérosols secondaires.

La prise en compte détaillée d'un large ensemble de voies réactionnelles offre une description fine de la sensibilité de la formation d'AOS aux conditions environnementales. Cette approche permet de souligner les différences de dynamiques dans des environnements contrastés, permettant d'établir des cartes de concentration fiables. Par ailleurs, la représentation exhaustive des voies d'oxydation limite la dépendance aux variations temporelles des concentrations en oxydants, offrant une meilleure capacité à simuler l'évolution future des niveaux d'AOS.

## RÉFÉRENCES ET REMERCIEMENTS

- Choi, J., Jang, M., and Blau, S. (2024) Dual roles of the inorganic aqueous phase on secondary organic aerosol growth from benzene and phenol, *Atmos. Chem. Phys.*, 24, 6567–6582.
- Lannuque, V., D'Anna, B., Kostenidou, E., Couvidat, F., Martinez-Valiente, A., Eichler, P., Wisthaler, A., Müller, M., Temime-Roussel, B., Valorso, R., and Sartelet, K. (2023) Gas-particle partitioning of toluene oxidation products: An experimental and modeling study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 23(24), 15537-15560.
- Ojala, A., Siddharth, I., Le Bayon, A., Kumar, A., Vinkvist, N., Savolainen, A., Kervinen, A., Sartelet, K. and Rissanen, M. (2025). Secondary organic aerosol formation from sequential oxidation of toluene and cresols.
- Sartelet, K., Wang, Z., Kim, Y., Lannuque, V., and Couvidat, F.: Advanced modeling of gas chemistry and aerosol dynamics with SSH-aerosol v2.0, EGUsphere [preprint], <https://doi.org/10.5194/egusphere-2025-2191>, 2025.
- Wang, Z., Couvidat, F., and Sartelet, K. (2022) GENerator of reduced Organic Aerosol mechanism (GENOA v1.0): an automatic generation tool of semi-explicit mechanisms, *Geosci. Model Dev.*, 15, 8957–8982.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du projet SOFORA (ANR-21-CE01-0019).

Les auteurs remercient les équipes de J. Choi et M. Yang (University of Florida) pour la mise à disposition des données météorologiques des expérimentations en chambre.