

# THÈSE

Présentée à l'Université Paris 7 – Denis Diderot  
U.F.R. de Chimie

Pour l'obtention du diplôme du Docteur en Science

Par

**Nicolas MAURIN**

## **Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire issu de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène : étude expérimentale en atmosphère simulée et analyse chimique**

Thèse dirigée par Jean-François Doussin et Émilie Perraudin

Soutenue le 14 février 2013

Commission d'examen

P. Coll	Professeur à l'Université Paris Diderot – Paris 7	Président
A. Mellouki	Directeur de recherche à l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement d'Orléans	Rapporteur
M. Legrand	Directeur de recherche à l'Université Joseph Fourier de Grenoble	Rapporteur
J.-F. Müller	Professeur à l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique	Examineur
A. Monod	Professeur à l'Université de Provence	Examinatrice
J.-F. Doussin	Professeur à l'Université Paris Est Créteil	Directeur de thèse
E. Perraudin	Maître de conférences à l'Université de Bordeaux 1	Co-directrice de thèse
S. Bouallala	Ingénieur à l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie	Invitée



# Remerciements

Je tiens avant tout à remercier mes directeurs de thèse Jean-François Doussin et Emilie Perraudin pour m'avoir donné la chance de travailler sur un sujet aussi passionnant, pour leur nombreux conseils et tout ce que j'ai pu apprendre au cours de cette thèse.

Je remercie Jean-Marie Flaud et Gilles Bergametti directeur successif du LISA qui m'ont permis de réaliser ma thèse.

Je remercie aussi tous les membres du jury qui ont examiné ce travail. Patrice Coll qui en a été le président, Wahid Mellouki et Michel Legrand qui ont été rapporteurs, Jean-François Müller et Anne Monod qui ont été examinateurs ainsi que Souad Boulala qui a suivi ce travail pour l'ADEME.

Je remercie également les membres du département technique pour leur aide et leurs conseils, Edouard Pangui, Marc David, Murielle Jérôme, Sébastien Moralez, Servanne Chevallier et Sylvain Triquet.

Je remercie Marie Camredon et Richard Valorso pour m'avoir permis d'enrichir ce travail grâce à la modélisation.

Je remercie aussi Hélène Budzinsky et son équipe qui m'ont permis d'utiliser leurs outils d'analyse. Merci à Patrick Pardon pour son aide précieuse. Et merci à un autre bordelais, Tibaut, pour les bons moments que nous avons passé ensemble qui m'ont permis de relâcher un peu la pression pendant mes séjours à Bordeaux.

D'une manière générale, merci à toute l'équipe MEREIA et les autres que j'ai eu le plaisir de cotoyer au cours de ma thèse.

Audrey, Méganne, Pascaline, Lola, Léna, Caroline et Olivier pour nos longues soirées qui ont égayés ma thèse. Arnaud, Adla, Joelle, Junnan, Killian, Arnaud, Warda, Férial, Vincent Pascal et Anne pour les pauses ou les moments de convivialité que nous avons partagé ainsi que les verres que nous avons bu ensemble, pour ce dernier point j'ajoute également les étudiants de modélisation dans leur ensemble.

Aurélie, Aline, Yasmine et Agnès pour leur bonne humeur.

Bénédicte pour son aide et pour me permettre de rester encore un peu dans l'équipe.

Je remercie chaleureusement Cyrielle Denjean et Jamila, toujours là pour m'encourager lorsque j'étais face à une montagne de données à traiter, et pour tous ces excellents moments passés ensemble aussi bien dans le travail que dans la détente.

Un merci pour les docteurs et doctorants d'HFR qui sont une source intarissable d'anecdotes, de joyeux et d'aigris.

Je remercie aussi toute ma famille pour m'avoir soutenue pendant toutes ces années, ma sœur, mon père, ma mère pour la lecture et la correction de ce manuscrit. Mon frère, pour toutes ces longues heures passées au téléphone, son écoute et ses conseils.

Je veux également remercier Clémentine, ma plus grande source de motivation qui m'a aidé à faire ce travail.



# Table des matières

Liste des figures.....	7
Liste des tableaux.....	13
Liste des abréviations.....	14
Introduction .....	17
<b>1 Contexte scientifique .....</b>	<b>19</b>
1.1 L'aérosol troposphérique.....	19
1.1.1 Sources et puits .....	20
1.1.2 Impacts de l'aérosol.....	27
1.1.3 Composition chimique de l'aérosol .....	36
1.2 L'aérosol organique secondaire .....	37
1.2.1 Les précurseurs d'AOS .....	39
1.2.2 Formation d'aérosol organique secondaire .....	42
1.2.3 Vieillessement et réactivité .....	47
1.2.4 Modélisation de l'AOS .....	54
1.2.5 Problématique .....	56
<b>2 Matériel et méthode .....</b>	<b>61</b>
2.1 La chambre de simulation .....	61
2.1.1 Les différentes caractéristiques.....	61
2.1.2 La chambre de simulation CESAM .....	64
2.2 Choix du système étudié et principes des expériences .....	67
2.3 Instrumentation et protocoles analytiques .....	69
2.3.1 Description physique de la phase gazeuse .....	69
2.3.2 Description chimique de la phase gazeuse.....	70
2.3.3 Description physique de la phase particulaire .....	72
2.3.4 Description chimique de la phase particulaire .....	75
2.4 Prélèvement de particules .....	83
2.4.1 Préparation des filtres et montage expérimental .....	83
2.4.2 Minimisation des artefacts dus à l'ozone .....	85
2.4.3 Efficacité de transmission du dénudeur pour les particules. ....	86
2.4.4 Efficacité de capture des particules organiques par le filtre en fibre de verre .....	88
2.4.5 Efficacité de piégeage du dénudeur des COV.....	90
2.5 Evolution et mise au point de la SFE-GC-MS.....	93
2.5.1 Caractérisation de la nouvelle configuration de la SFE-GC-MS .....	93
2.5.2 Intercomparaison de techniques d'analyse de l'AOS .....	96
2.6 Traitement des données .....	102
2.6.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	102
2.6.2 Détermination de la masse de particules .....	102
2.6.3 Dilution .....	103
2.7 Protocole général des expériences .....	106
2.7.1 Protocoles d'introduction des réactifs .....	106
2.7.2 Génération de nuages.....	109
2.8 Conclusion .....	111
<b>3 Formation et vieillissement de l'AOS issu de l'ozonolyse de l'<math>\alpha</math>-pinène .....</b>	<b>113</b>
3.1 Etude de la formation de l'AOS.....	114
3.1.1 Mode opératoire.....	115
3.1.2 Rendement de formation .....	118
3.1.3 Réactivité avec le radical OH .....	125

3.1.4	Composition chimique de l'AOS .....	126
3.1.5	Identification des composants de l'AOS .....	130
3.1.6	Mécanismes réactionnels .....	145
3.1.7	Caractérisation quantitative à l'échelle moléculaire .....	156
3.1.8	Conclusion.....	170
3.2	Etude du vieillissement de l'AOS .....	171
3.2.1	Vieillissement de l'AOS en présence d'un excès ozone.....	172
3.2.2	Vieillissement de l'AOS en présence d'irradiation.....	180
3.2.3	Vieillissement de l'AOS en présence d'un nuage .....	191
3.2.4	Vieillissement de l'AOS en présence de particules de sulfate d'ammonium .....	199
3.2.5	Masse totale d'aérosol quantifiée .....	207
<b>Conclusions et perspectives.....</b>		<b>210</b>
<b>Bibliographie .....</b>		<b>215</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>233</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b>	Représentation de la distribution granulométrique de l'aérosol exprimée en nombre (d'après Finlayson-Pitts, 2000). .....	20
<b>Figure 2.</b>	Formation d'aérosol par pétillage (Lewis et Schwartz, 2004). .....	22
<b>Figure 3.</b>	Formation d'aérosol par sandblasting (Ravi et al., 2011). .....	23
<b>Figure 4.</b>	Analyse par chromatographie à deux dimensions d'un aérosol urbain prélevé à Ealing (Royaume-Unis) d'après Hamilton et al. (2004). .....	24
<b>Figure 5.</b>	Formation des particules par émission directe ou à partir de COV.....	25
<b>Figure 6.</b>	Photographies prises à Pékin (Chine) illustrant la réduction de visibilité en période de pollution (Emery, 2009). .....	27
<b>Figure 7.</b>	Bilan d'énergie dans l'atmosphère terrestre (en $W.m^{-2}$ ) (Delmas et al., 2005). .....	30
<b>Figure 8.</b>	Evolution du paramètre d'hygroscopicité $K_{org}$ et du facteur de grossissement hygroscopique correspondant GF en fonction du degré d'oxydation des molécules organiques pour des particules créées en chambre de simulation et pour des particules mesurées sur le terrain (Jimenez et al., 2009). .....	32
<b>Figure 9.</b>	Schéma du système respiratoire humain .....	34
<b>Figure 10.</b>	Concentrations massiques ( $\mu g/m^3$ ) et fractions massiques des différents composants de la fraction fine de l'aérosol mesurées par AMS (Jimenez et al., 2009). .....	36
<b>Figure 11.</b>	Structure de différents terpènes émis dans l'atmosphère par la végétation. ....	41
<b>Figure 12.</b>	Illustration de la formation de nouvelles particules par nucléation et de leur croissance par condensation et par coagulation (Delmas et al., 2005). .....	44
<b>Figure 13.</b>	Réaction de l' $\alpha$ -pinène avec l'ozone (Winterhalter et al., 2003). .....	45
<b>Figure 14.</b>	Réaction de l' $\alpha$ -pinène avec OH (Winterhalter et al., 2003). .....	46
<b>Figure 15.</b>	Spectres de masse par désorption/ionisation laser assistée par une matrice (MALDI-MS) de l'AOS formé à partir de l' $\alpha$ -pinène (Kalberer et al., 2006). .....	48
<b>Figure 16.</b>	Représentation des trois types de réaction pour l'espèce de génération « n » : fragmentation, fonctionnalisation et oligomérisation. Traduit de Jimenez et al. (2009). .....	49
<b>Figure 17.</b>	Voie de production et d'évolution chimique possible pour la matière organique particulaire secondaire telle que rassemblées par Hallquist et al, 2009. ....	50
<b>Figure 18.</b>	Rapports des quantités d'AOS mesurées et modélisées suivant différents modèles en fonction de l'âge photochimique de l'AOS (Hodzic et al., 2010). .....	54
<b>Figure 19.</b>	Vue de la chambre de simulation atmosphérique CESAM située au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques à l'Université Paris Est Créteil. ....	64

<b>Figure 20.</b>	Concentration d'aérosol et distribution en masse durant une expérience de génération d'AOS dans CESAM à partir de l'ozonolyse de 100 ppbv de sabinène (Wang et al., 2011).....	65
<b>Figure 21.</b>	Comparaison de spectres d'irradiation (Wang et al., 2011).....	66
<b>Figure 22.</b>	Principe des différentes expériences de vieillissement de l'AOS. ....	68
<b>Figure 23.</b>	Compteur optique de particules.(Delmas et al., 2005). ....	72
<b>Figure 24.</b>	Principe de fonctionnement du DMA (Manuel TSI 3080). ....	73
<b>Figure 25.</b>	Compteur de noyaux de condensation (TSI™, modèle 3010). ....	74
<b>Figure 26.</b>	Schéma de l'instrument SFE-GC-MS. ....	76
<b>Figure 27.</b>	Réaction de dérivation des composés hydroxylés par la BSTFA (Knapp, 1979). ....	77
<b>Figure 28.</b>	Schéma détaillé de l'injecteur. ....	78
<b>Figure 29.</b>	Signal de l'étalon interne par injection de solution mère ou par dépôt de solution sur un filtre.....	82
<b>Figure 30.</b>	Schéma d'un dénudeur constitué de plusieurs feuilles de charbon actif (en pointillés) insérées dans une structure en aluminium. Le flux d'air est représenté par la flèche verte.....	84
<b>Figure 31.</b>	Schéma du système de prélèvement.....	85
<b>Figure 32.</b>	Fraction d'ozone retenue sur le filtre en fibre de verre et efficacité de l'adsorption d'ozone par le dénudeur. L'incertitude est égale à $2\sigma$ calculé à partir de 3 mesures. ....	85
<b>Figure 33.</b>	Transmission des particules de sulfate d'ammonium par le dénudeur calculée à partir des mesures effectuées par SMPS. ....	86
<b>Figure 34.</b>	Transmission du dénudeur pour des particules de sulfate d'ammonium par le dénudeur à partir des mesures effectuées avec le compteur optique Welas.....	87
<b>Figure 35.</b>	Transmission des particules d'AOS en masse et en nombre calculée à partir des mesures effectuées par SMPS.....	88
<b>Figure 36.</b>	Transmission des particules d'AOS en masse et en nombre calculée à partir des mesures effectuées avec le compteur optique Welas.....	88
<b>Figure 37.</b>	Efficacité du filtre en masse et en nombre sur les particules d'AOS calculée à partir des mesures effectuées par SMPS.....	89
<b>Figure 38.</b>	Efficacité du filtre en masse et en nombre sur les particules d'AOS calculée à partir des mesures effectuées avec le compteur optique Welas.....	89
<b>Figure 39.</b>	Régressions linéaires réalisées à partir des prélèvements d' $\alpha$ -pinène à différentes concentrations, à partir des analyses en sélection d'ions et en courant ionique total.....	91
<b>Figure 40.</b>	Efficacité de piégeage d' $\alpha$ -pinène en fonction du débit de prélèvement avec un et deux dénudeurs en série.....	92
<b>Figure 41.</b>	Liste des composés étalons utilisés pour caractériser la deuxième version de la SFE-GC-MS.....	94
<b>Figure 42.</b>	Exemple d'analyse du mélange d'étalons de l' $\alpha$ -pinène. ....	95

<b>Figure 43.</b>	Exemple de chromatogramme obtenu par SFE-GC-MS pour l'analyse d'un filtre contenant des particules issues de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène généré dans CESAM.....	98
<b>Figure 44.</b>	Correction de la dilution en utilisant l'équation de correction. Les points représentent les mesures SMPS et le trait plein représente la concentration corrigée. ....	105
<b>Figure 45.</b>	Principe d'injection de particules de sulfate d'ammonium dans la chambre de simulation.....	107
<b>Figure 46.</b>	Exemple d'introduction de particules de sulfate d'ammonium dans CESAM.....	108
<b>Figure 47.</b>	Expérience de génération de nuage. (Wang et al., 2011). ....	110
<b>Figure 48.</b>	Expérience de 28/01/2011. ....	116
<b>Figure 49.</b>	Analyse des particules prélevées lors de la formation de l'AOS dans l'expérience du 28/01/2011 par SFE-GC-MS en impact électronique. ....	117
<b>Figure 50.</b>	Analyse des particules prélevées lors de la formation de l'AOS dans l'expérience du 28/01/2011 par UPLC-MS.....	118
<b>Figure 51.</b>	Courbe de croissance des particules en fonction de la quantité de précurseur consommée pour les expériences réalisées dans CESAM. ....	120
<b>Figure 52.</b>	Courbe de rendement d'AOS pour les expériences effectuées dans CESAM .....	122
<b>Figure 53.</b>	Comparaison de la courbe de croissance obtenue dans CESAM avec deux produits et sept produits avec d'autres expériences d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène publiées dans la littérature.....	124
<b>Figure 54.</b>	Quantité d' $\alpha$ -pinène consommée par OH et par l'ozone et concentrations des réactifs et des produits formés d'après le modèle MCM dans le cas d'une ozonolyse avec 230 ppbv d' $\alpha$ -pinène.....	125
<b>Figure 55.</b>	Spectre de masse du 1-(2,2,3-triméthylcyclobutyl)ethan-1-one en IE (70 eV). ....	130
<b>Figure 56.</b>	Spectre de masse de l'acide 3-hydroxyglutarique triméthylsilylé en IE (70 eV). ....	131
<b>Figure 57.</b>	Spectre de masse du norpinonaldéhyde en impact électronique (70 eV). ....	131
<b>Figure 58.</b>	Mécanisme de fragmentation proposé du composé $P_{15}^{int}$ . ....	132
<b>Figure 59.</b>	Spectre de masse de l'acide 3-formyl-2,2-diméthylcyclobutane-1-carboxylique triméthylsilylé en ionisation chimique (en haut) et en impact électronique (en bas).....	133
<b>Figure 60.</b>	Spectre $MS^2$ de l'ion 189 en ESI(-) à 10 eV (en haut) et spectre de masse EI de sa structure fonctionnalisée avec le BSTFA (en bas). ....	133
<b>Figure 61.</b>	Spectre de masse du pinonaldéhyde en impact électronique (70 eV).....	134
<b>Figure 62.</b>	Spectre de masse en IE (70eV) de l'acide norpinique triméthylsilylé avec du BSTFA.....	135
<b>Figure 63.</b>	Mécanisme de fragmentation proposé pour l'acide norpinique en impact électronique. ....	135
<b>Figure 64.</b>	Spectre ESI(-) MS/MS des deux ions m/z 169.....	136
<b>Figure 65.</b>	Sélection d'ion pour différents produits d'oxydation détectés dans l'AOS dans notre étude et par Glasius et al (2000). Les ions m/z 169 peuvent être identifiés à partir de l'ordre de rétention des pics. ....	136
<b>Figure 66.</b>	Spectre de masse de l'acide terpénylique triméthylsilylé en EI(+)MS. ....	137
<b>Figure 67.</b>	Spectre ESI(-)MS/MS de l'acide 3-isopropylpentanedioïque .....	138

<b>Figure 68.</b>	Mécanisme de fragmentation proposé pour l'acide 3-isopropylpentanedioïque .....	138
<b>Figure 69.</b>	Spectre de masse ESI(-)MS/MS de l'acide 2-hydroxyterpénylique .....	138
<b>Figure 70.</b>	Fragmentation IE(+)MS du 3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial triméthylsilylé. ..	139
<b>Figure 71.</b>	Spectre de masse ESI(-)MS/MS de l'acide 10-hydroxypinonique.....	140
<b>Figure 72.</b>	Spectre de masse IE(+)MS du composé identifié comme l'acide 3-méthyl-1,2,3-butane-1,2,3-tricarboxylique triméthylsilylé. ....	140
<b>Figure 73.</b>	Mécanisme de fragmentation proposé pour le composé $P_{73}^{int}$ permettant d'expliquer les fragments en impact électronique. ....	141
<b>Figure 74.</b>	Spectre MS <sup>2</sup> de l'ion 189 en ESI(-) à 10 eV obtenu en UPLC-MS. ....	142
<b>Figure 75.</b>	Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 353 <sup>-</sup> détecté dans l'AOS formé dans CESAM.....	142
<b>Figure 76.</b>	Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 357 <sup>-</sup> détecté dans l'AOS formé dans CESAM.....	143
<b>Figure 77.</b>	Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 371 <sup>-</sup> détecté dans l'AOS formé dans CESAM.....	143
<b>Figure 78.</b>	Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 368 <sup>-</sup> détecté dans l'AOS formé dans CESAM.....	144
<b>Figure 79.</b>	Spectre ESI(-)MS/MS de l'acide 2,2-dimethyl-3-(2-oxoethyl)butanedioïque.....	145
<b>Figure 80.</b>	Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits $P_{15}^{bib}$ , $P_{16}^{bib}$ , $P_{25}^{bib}$ , $P_{27}^{et}$ , $P_{42}^{et}$ , détectés dans l'AOS à partir de la voie hydroperoxyde de la dégradation de l'ozonide primaire. .	147
<b>Figure 81.</b>	Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits $P_4^{int}$ , $P_{30}^{int}$ détectés dans l'AOS à partir de la voie hydroperoxyde de la dégradation de l'ozonide primaire.....	149
<b>Figure 82.</b>	Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits $P_{14}^{bib}$ , $P_{24}^{bib}$ détectés dans l'AOS à partir de la voie hydroperoxyde de la dégradation de l'ozonide primaire.....	149
<b>Figure 83.</b>	Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits $P_2^{bib}$ , $P_{14}^{bib}$ , $P_{21}^{bib}$ , $P_{24}^{bib}$ , $P_{36}^{et}$ , $P_{51}^{bib}$ , $P_{55}^{bib}$ , $P_{105}^{bib}$ , détectés dans l'AOS à partir d'un voie ester de la dégradation de l'ozonide primaire.....	150
<b>Figure 84.</b>	Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits $P_{29}^{int}$ , $P_{44}^{bib}$ et $P_{73}^{bib}$ détectés dans l'AOS à partir de la voie impliquant la formation de l' $\alpha$ -campholénal. ....	151
<b>Figure 85.</b>	Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits $P_5^{nist}$ , $P_8^{nist}$ , $P_{22}^{et}$ et $P_{49}^{int}$ détectés dans l'AOS à partir de l'oxydation du précurseur par OH.....	152
<b>Figure 86.</b>	Mécanisme simplifié de la réactivité de l' $\alpha$ -pinène décrit à partir des composés détectés dans l'AOS.....	155
<b>Figure 87.</b>	Concentrations moyennes de 16 composés identifiés et quantifiés par SFE-GC-MS dans l'AOS après sa formation en fonction de leur concentration saturante.....	158
<b>Figure 88.</b>	Part des différents composés identifiés dans la fraction de l'AOS élucidée. ....	159
<b>Figure 89.</b>	Distribution relative des composés quantifiés en fonction de leur concentration de saturation et leur rapport O/C dans l'AOS fraîchement formé dans les expériences à 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène .....	162

<b>Figure 90.</b>	Diagramme de Van Krevelen pour l'AOS formé par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM et à partir des précédentes études Yu et al. (1999), Jaoui et Kamens (2001).....	164
<b>Figure 91.</b>	Comparaison des concentrations mesurées dans l'AOS et des résultats obtenus à partir du modèle GECKO-A pour un aérosol prélevé 20 minutes après le début de la réaction.....	166
<b>Figure 92.</b>	Comparaison des facteurs de concentration dans l'AOS après sa formation, avec 250 ppbv et 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène.....	168
<b>Figure 93.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{21}^{bib}$ , $P_{14}^{bib}$ , $P_{25}^{bib}$ et $P_{42}^{et}$ au cours du vieillissement dans le noir et en présence d'un excès d'ozone.....	173
<b>Figure 94.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_5^{nist}$ , $P_{36}^{bib}$ , $P_{27}^{bib}$ , $P_{44}^{bib}$ et $P_{55}^{et}$ au cours du vieillissement dans le noir et en présence d'un excès d'ozone.....	174
<b>Figure 95.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{96}^{bib}$ , $P_{98}^{bib}$ , $P_{100}^{bib}$ et $P_{101}^{et}$ au cours du vieillissement dans le noir et en présence d'un excès d'ozone.....	176
<b>Figure 96.</b>	Formation de l'hémiacétal $P_{96}^{bib}$ à partir du pinonaldéhyde.....	177
<b>Figure 97.</b>	Formation de l'hémiacétal $P_{100}^{bib}$ à partir de l'acide norpinonique et de l'acide pinonique.....	177
<b>Figure 98.</b>	Mécanismes de formation d'un cétal à partir de l'hémiacétal $P_{96}^{bib}$ .....	178
<b>Figure 99.</b>	Formation de l'ester $P_{96}^{bib}$ à partir de l'acide diaterpénylique et de l'acide pinique.....	178
<b>Figure 100.</b>	Formation de l'ester $P_{101}^{bib}$ à partir de l'acide pinonique et de l'acide hydroxypinonique.....	179
<b>Figure 101.</b>	Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en présence d'un excès d'ozone en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C.....	180
<b>Figure 102.</b>	Mesure de la température, concentration corrigée en ozone, distribution granulométrique des particules, concentration corrigée des prélèvements et de la dilution des gaz mesurés par IRTF et concentration de particules mesurée ainsi que corrigée des prélèvements en fonction du temps pour l'expérience du 02/02/2011.....	182
<b>Figure 103.</b>	Comparaison du vieillissement en présence d'un excès d'ozone dans le noir et en présence de lumière.....	183
<b>Figure 104.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{21}^{bib}$ , $P_{14}^{bib}$ , $P_{25}^{bib}$ et $P_{42}^{et}$ au cours du vieillissement en présence d'irradiation.....	184
<b>Figure 105.</b>	Production d'acide 3-pinalique par photo-oxydation à partir du pinonaldéhyde.....	185
<b>Figure 106.</b>	Formation de la 2-hydroxy-3-pinanone à partir de verbenone en phase gazeuse.....	185
<b>Figure 107.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_2^{bib}$ et $P_5^{nist}$ au cours du vieillissement en présence d'irradiation.....	186
<b>Figure 108.</b>	Formation du 1-(2,2,3-triméthylcyclobutyl)ethan-1-one par photolyse du pinonaldéhyde..	186
<b>Figure 109.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{22}^{et}$ , $P_{36}^{et}$ , $P_{27}^{et}$ , $P_4^{bib}$ et $P_{55}^{bib}$ au cours du vieillissement en présence d'irradiation.....	187

<b>Figure 110.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{96}^{bib}$ , $P_{98}^{bib}$ , $P_{100}^{bib}$ et $P_{101}^{et}$ au cours du vieillissement en présence d'irradiation .....	189
<b>Figure 111.</b>	Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C sans lumière et avec lumière..	190
<b>Figure 112.</b>	Représentation des produits de réaction illustrant les différentes voies de réaction du pinonaldéhyde.....	191
<b>Figure 113.</b>	Mesure de la température, de la pression, la concentration corrigée en ozone, distribution granulométrique des particules, concentrations corrigées des prélèvements et de la dilution des espèces gazeuses mesurées par IRTF et concentration de particules mesurée ainsi que corrigée des prélèvements en fonction du temps pour l'expérience du 09/02/2011.....	192
<b>Figure 114.</b>	Observation des gouttelettes d'eau formées par le pompage de l'air dans la chambre.....	193
<b>Figure 115.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{21}^{bib}$ , $P_{14}^{bib}$ , $P_{25}^{bib}$ et $P_{42}^{et}$ au cours du vieillissement en présence d'irradiation. ....	194
<b>Figure 116.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_4^{bib}$ , $P_{22}^{et}$ , $P_{27}^{et}$ , $P_{36}^{et}$ et $P_{55}^{bib}$ au cours du vieillissement en présence d'humidité de la formation d'un nuage.....	196
<b>Figure 117.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{96}^{bib}$ , $P_{98}^{bib}$ , $P_{100}^{bib}$ et $P_{101}^{et}$ au cours du vieillissement en présence d'humidité de la formation d'un nuage.....	197
<b>Figure 118.</b>	Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C sans formation de nuage et avec formation d'un nuage.....	198
<b>Figure 119.</b>	Mesure de la température, la concentration corrigée en ozone, distribution granulométrique des particules mesurée par SMPS, concentration corrigée des prélèvements et de la dilution des espèces gazeuse mesurées par IRTF, concentration de particules mesurée par SMPS et par Welas ainsi que corrigée des prélèvements en fonction du temps pour l'expérience du 24/03/2011. ....	200
<b>Figure 120.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{14}^{bib}$ , $P_{21}^{bib}$ , $P_{25}^{bib}$ et $P_{42}^{et}$ au cours du vieillissement en présence de particules de sulfate d'ammonium. ....	201
<b>Figure 121.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{22}^{et}$ , $P_{36}^{et}$ , $P_{27}^{et}$ , $P_{44}^{et}$ , $P_4^{bib}$ et $P_{55}^{bib}$ au cours du vieillissement en présence de particules de sulfate d'ammonium. ....	203
<b>Figure 122.</b>	Suivi de la concentration des composés $P_{96}^{bib}$ , $P_{98}^{bib}$ , $P_{100}^{bib}$ et $P_{101}^{bib}$ au cours du vieillissement en présence de particules de sulfate d'ammonium . ....	205
<b>Figure 123.</b>	Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C sans sulfate d'ammonium et avec sulfate d'ammonium. ....	206
<b>Figure 124.</b>	Somme des concentrations des espèces quantifiée en SFE-GC-MS dans les différentes conditions de vieillissement.....	208

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b>	Sources de particules et estimation de leur production en Tg/an dans l'atmosphère (d'après Delmas et al., 2005).....	21
<b>Tableau 2.</b>	Liste des composés identifiés en chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions dans l'AOS issu de la photooxydation du toluène d'après Hamilton et al., 2005.....	38
<b>Tableau 3.</b>	Liste des fragments caractéristiques des molécules fonctionnalisés avec de la BSTFA observables en IE (d'après Yu et al., 1998).....	78
<b>Tableau 4.</b>	Récapitulatif des caractéristiques analytiques de la première configuration de la SFE-GC-MS (Chiappini et al., 2006). ....	94
<b>Tableau 5.</b>	Récapitulatif des performances analytiques de la deuxième configuration de la SFE-GC-MS. ....	96
<b>Tableau 6.</b>	Liste des composés identifiés par les différentes techniques pour tous les filtres échangés. ....	100
<b>Tableau 7.</b>	Composés identifiés et quantifiés présents dans l'AOS issus de l'ozonolyse du méthylstyrène généré par SP en ng/μg d'aérosol. En vert, les concentrations sont en accord, en bleu, en désaccord. ....	101
<b>Tableau 8.</b>	Conditions initiales des expériences d'ozonolyse de l'α-pinène et conditions de vieillissement utilisées dans la chambre de simulation CESAM.....	114
<b>Tableau 9.</b>	Conditions initiales et résultats des expériences d'ozonolyse de l'α-pinène dans CESAM.....	119
<b>Tableau 10.</b>	Paramétrisation de la formation de particules au cours de l'ozonolyse de l'α-pinène dans le noir selon le modèle à 2 produits et à 7 produits. Les valeurs $K_i$ correspondent à $1/C_i^*$ pour le modèle VBS. ....	123
<b>Tableau 11.</b>	Liste des composés du plus léger au plus lourd identifiés après formation de l'AOS provenant de l'ozonolyse de l'α-pinène. La notation en exposant indique la méthode d'identification des composés. « nist » pour les molécules identifiées à l'aide de la bibliothèque NIST, « et » pour les produits identifiés avec des étalons, « bib » pour les produits identifiés à partir de spectres publiés dans la littérature et « int » pour les structures proposées à partir de l'interprétation des spectres de masses (cette notation sera utilisée tout au long du document). ....	127
<b>Tableau 12.</b>	Étalons ou étalons de substitution choisis pour l'étalonnage des composés dans la phase particulaire de l'α-pinène. ....	156
<b>Tableau 13.</b>	Rendements molaires (%) en phase particulaire des composés identifiés en SFE-GC-MS dans l'AOS fraîchement formé par réaction de l'α-pinène avec OH et/ou O <sub>3</sub> .....	160

# Liste des abréviations

AA : Aérosol Absorbant

AMS : Aerosol Mass Spectrometer (Spectromètre de masse pour aérosol)

AOS : Aérosol Organique Secondaire

CCN : Cloud Condensation Nuclei (Noyau de condensation de nuage)

COV : Composé Organique Volatil

COSV : composé Organique Semi-Volatil

CPC : Condensation Particle Counter (Compteur de Particules par Condensation)

CSA : Chambre de Simulation Atmosphérique

DMA : Differential Mobility Analyser (Analyseur à mobilité différentielle)

ESI : ElectroSpray Ionisation (Ionisation électrospray)

GIEC : Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

HOA : Hydrocarbon-like Organic Aerosol (Aérosol organique semblable aux hydrocarbures)

HPLC : High-Performance Liquid Chromatography (Chromatographie liquide haute performance)

HULIS : Humic-Like Substances (Substances ressemblant aux substances humiques)

IE : Impact Electronique

IRTF : InfraRouge à Transformée de Fourier

LV-OOA : Low-Volatil Oxygenated Aerosol (Aérosol organique oxygéné peu volatil)

MALDI : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation (Désorption/Ionisation laser assistée par une matrice)

MBTCA : 3-Methyl-1,2,3-ButaneTricarboxylic Acid

OA : Organic Aerosol (Aérosol organique)

OOA : Oxygenated Organic Aerosol (Aérosol organique oxygéné)

PTR-MS : Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse par transfert de proton)

PM : Particulate Matter (Matière particulaire)

SFE-GC-MS : Extraction au Fluide Supercritique couplée en ligne à la Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer

SV-OOA : Semi-Volatil Oxygenated Aerosol (Aérosol organique oxygéné semi-volatil)

UPLC : Ultra High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie liquide ultra-haute performance).

VBS : Volatility Basis Set





## Introduction

Depuis la révolution industrielle, le développement technologique et la croissance des activités humaines ont laissé leur empreinte dans l'environnement. Les conséquences sur l'atmosphère terrestre sont multiples. Elles s'illustrent à l'échelle globale, à travers la problématique du changement climatique en partie liée à l'émission de gaz à effet de serre. A l'échelle locale, elles se manifestent par la formation de smog dans les localités polluées et par la formation de polluants aux effets néfastes sur la santé humaine et les écosystèmes. Afin d'évaluer l'impact des activités humaines sur l'atmosphère et d'en réduire les effets négatifs, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement des processus de formation et le devenir des polluants atmosphériques. Parmi les nombreux polluants présents dans l'atmosphère, se distinguent les aérosols qui sont des particules liquides ou solides en suspension dans l'atmosphère.

En effet, la pollution atmosphérique ne se limite pas à la présence de polluants gazeux comme les NO<sub>x</sub>, l'ozone ou les gaz à effet de serre. Il est aujourd'hui reconnu que l'aérosol atmosphérique a un impact négatif sur la qualité de l'air. Cet aérosol peut être d'origine anthropique ou naturel, directement émis dans l'atmosphère (aérosol primaire) ou formé à partir de précurseurs gazeux (aérosol secondaire). Concernant les effets néfastes sur la santé, les particules les plus fines sont particulièrement incriminées car elles peuvent pénétrer plus profondément dans le système respiratoire. Dans les zones forestières ou en milieu urbain pollué, ces particules fines sont majoritairement composées de carbone organique dont l'origine peut être en grande partie secondaire. Or, les mécanismes de formation et de vieillissement de l'aérosol organique secondaire (AOS) restent encore mal compris, ce qui rend difficile l'évaluation de son impact sur la qualité de l'air.

Afin de déterminer les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la formation et du vieillissement de l'AOS, il est nécessaire d'avoir une connaissance approfondie de sa composition chimique, au niveau moléculaire, au cours du temps afin d'identifier les différents produits formés. Ces mécanismes réactionnels sont ensuite intégrés dans des modèles afin d'évaluer l'impact de l'AOS sur la qualité de l'air. Cependant, cette stratégie se heurte à de nombreux problèmes. En effet, la composition chimique de l'AOS atmosphérique est très complexe car il est formé à partir de nombreux précurseurs gazeux différents. De plus, il est très difficile de séparer les différents processus de vieillissement à étudier et de contrôler les conditions expérimentales qui sont soumises aux conditions météorologiques. C'est pourquoi l'utilisation d'outils adaptés à l'étude de la formation mais aussi du vieillissement de l'AOS comme les chambres de simulation atmosphérique (CSA) sont indispensables.

L'utilité d'une CSA pour l'étude des aérosols organiques secondaires est double. Elle permet à la fois d'étudier un aérosol organique secondaire simplifié formé à partir d'un précurseur sélectionné dans un environnement maîtrisé. Dans ces conditions, l'analyse de la matière organique secondaire particulaire reste complexe car sa composition chimique recouvre un très large panel de composés dont les propriétés varient fortement en termes de masse moléculaire, fonctionnalité, polarité ou solubilité. Compte tenu de cette complexité, différentes techniques d'analyses complémentaires capables d'identifier au mieux la composition chimique de l'AOS au cours du temps et à l'échelle moléculaire sont utilisées.

Or, si les études en laboratoires ont permis d'améliorer en partie nos connaissances sur la formation de l'AOS, celles-ci restent lacunaires concernant son vieillissement dans l'atmosphère. De ce fait, l'étude en chambre de simulation de la réactivité de l'AOS doit prendre en compte les processus atmosphériques qui sont susceptibles de l'influencer.

Ce travail s'inscrit donc dans une stratégie d'étude de l'AOS dans des conditions simulées et consiste à déterminer les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de sa formation et de son vieillissement. Ces mécanismes ont vocation à être intégrés dans les modèles afin d'améliorer la représentation de l'AOS et de mieux comprendre ses effets. Ainsi, ce manuscrit s'organise en trois parties.

La première partie est dédiée à la présentation du contexte scientifique dans lequel s'inscrit cette étude. La composition chimique et les propriétés physico-chimiques de l'aérosol atmosphérique puis de l'aérosol organique secondaire seront présentées. Nous verrons ensuite l'état de nos connaissances sur les processus chimiques impliqués dans la formation des particules puis nous verrons les différentes conditions de vieillissement atmosphérique qui peuvent influencer la chimie des particules et qui font l'objet de cette étude.

Dans une deuxième partie, les différents instruments utilisés au cours de ce travail feront l'objet de descriptions détaillées et les protocoles visant à simuler le vieillissement de l'AOS seront présentés

La troisième et dernière partie sera consacrée aux résultats de ce travail de thèse. Tout d'abord, l'aérosol sera caractérisé au moment de sa formation pour discuter de la cohérence de ses propriétés et de sa composition chimique avec les précédentes études. Puis, l'évolution de sa composition chimique sous différents types de vieillissement étudiés individuellement sera présentée. Les mécanismes expliquant la formation de chacun des composés seront présentés.

Une synthèse des résultats et les perspectives dégagées par ces travaux concluront ce manuscrit.

# 1 Contexte scientifique

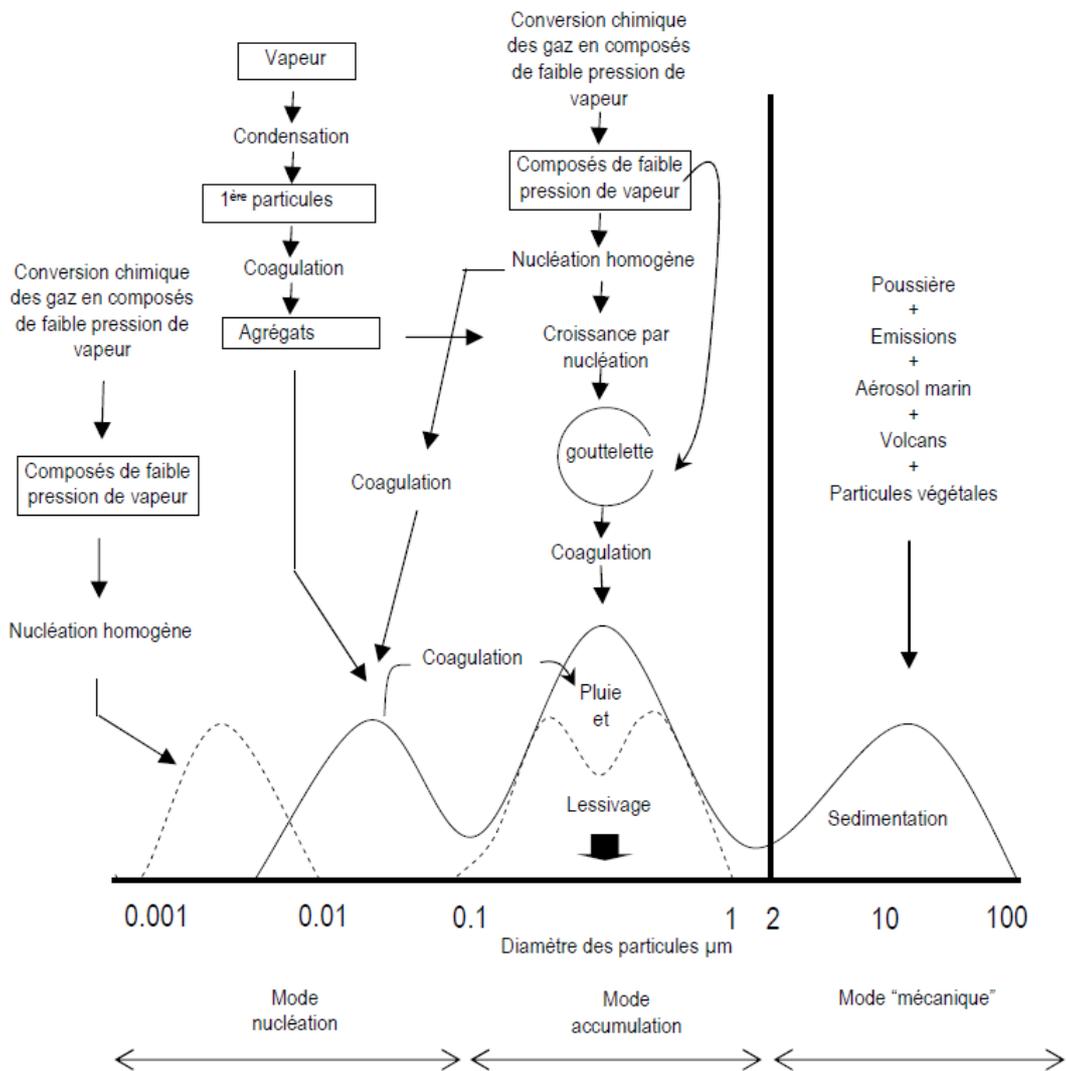
L'atmosphère terrestre peut être considérée, du point de vue du chimiste, comme un grand réacteur contenant de multiples espèces chimiques. Les différents composés gazeux, liquides ou solides qu'elle contient ont une réactivité très variable allant de la quasi-inertie chimique pour les gaz les plus stables dans les conditions troposphériques, à une durée de vie proche de la seconde (ou moins) pour les radicaux. Par ailleurs, les réactivités peuvent être homogènes ou hétérogènes. Ce réacteur est découpé verticalement en plusieurs couches atmosphériques que sont la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l'ionosphère, mais c'est dans la troposphère que se situe la majorité de la masse totale de l'atmosphère. L'ensemble du système chimique atmosphérique est très complexe, et en fonction de leur processus d'émission, de transformation et d'élimination, certains composés peuvent présenter une grande variabilité spatiale et temporelle. Si la chimie en phase gazeuse est relativement bien décrite dans la troposphère, la chimie hétérogène est, elle, moins bien connue.

## 1.1 L'aérosol troposphérique

Le terme « aérosol » englobe la matière particulaire et le milieu gazeux dans lequel elle se trouve en suspension. Les éléments qui composent la matière particulaire de cet aérosol sont des particules liquides ou solides. D'une manière générale, l'aérosol est présent dans l'ensemble de la troposphère et se caractérise par une forte variabilité spatiale et temporelle ainsi que par une forte variabilité de ses propriétés physico-chimiques. Nous verrons que ce sont la prévision de l'occurrence de tout ou une partie de cet aérosol et l'évaluation de ses propriétés et de ses impacts qui motivent la plupart des études scientifiques à son sujet.

Les mesures effectuées à différentes altitudes dans la troposphère montrent que l'aérosol est un mélange de particules de formes, de tailles et de compositions chimiques différentes (Wilson et al., 2002). La Figure 1 est une représentation de la distribution granulométrique de l'aérosol exprimée en nombre. La taille des particules varie de quelques nanomètres à une centaine de micromètre (Jacobson et al., 2000). De façon très caractéristique, on distingue différentes sous-distributions log-normale nommées « modes ». Trois modes principaux se distinguent, ces différents modes font référence à la manière dont les particules sont formées ou évoluent dans l'aérosol. Le mode « nucléation » correspond aux particules de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres. Parmi ces particules, les plus fines sont formées à la suite de la condensation de vapeur et sont dites « ultrafines ». Après formation, ces particules ultrafines peuvent coaguler pour former des particules plus grosses de 10 à 1000 nm, qui peuvent également grossir par condensation de composés gazeux à leur surface. Ces deux mécanismes de coagulation et de condensation forment le mode « accumulation ». Le troisième mode dit « mécanique » n'est pas lié aux précédents et est

constitué de particules de tailles supérieures au micromètre qui sont généralement formées par émission directe tels que les processus d'érosion des sols, d'émission de pollens ou la formation d'embruns.



**Figure 1.** Représentation de la distribution granulométrique de l'aérosol exprimée en nombre (d'après Finlayson-Pitts, 2000).

Si les particules les plus grosses (donc les plus lourdes) constituent la plus grande partie de la masse de la matière particulaire, ce sont les particules ultrafines, inférieures à 0,1 µm, qui représentent la majeure partie du nombre de particules (Finlayson-Pitts, 2000).

### 1.1.1 Sources et puits

Les particules atmosphériques peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Elles peuvent être formées principalement :

- par action mécanique de l'eau, du gel ou du vent sur les roches ou les sols,
- lors de l'émission de pollens, virus ou de débris végétaux,
- par émissions de particules liquides suivi de leur évaporation comme lors de la formation des sels marins,
- par condensation de composés gazeux lors du refroidissement de panaches chauds comme lors des processus de combustion comme les feux de biomasses ou les éruptions volcaniques,
- et enfin, par condensation de produits semi-volatils (non-volatils) produits en phase gazeuse.

Lorsque les particules sont émises directement depuis leurs sources vers l'atmosphère, elles sont dites primaires par opposition aux particules secondaires qui sont formées par condensation ou réaction de composés présents en phase gazeuse. Les composés gazeux sont alors appelés des précurseurs d'aérosol.

Le Tableau 1 présente les différentes sources de particules et leur production annuelle classée suivant leur origine et leur composition. A l'échelle globale, les sources naturelles contribuent majoritairement à l'aérosol atmosphérique par rapport aux sources anthropiques puisque ces dernières ne représentent que 10% du total (Delmas et al., 2005).

**Tableau 1.** Sources de particules et estimation de leur production en Tg/an dans l'atmosphère (d'après Delmas et al., 2005).

Type d'émission	Composition	Origine	Source	Estimation Min. Max. (Tg/an)	
Primaire	Inorganique	Naturelle	Sel de mer	1000-10 000	
			Poussière terrigènes	1000-3000	
			Poussière volcaniques	4-10 000	
	Organique	Naturelle	Anthropique	Poussières industrielles	40-130
				Débris biologique	26-90
		Anthropique	Feux de végétation	45-80	
			Combustion fossile	10-30	
			Combustion fossile	6-8	
Carbone élémentaire	Anthropique	Feux de végétation	5-9		
		Combustion fossile	6-8		
Secondaire	Inorganique	Anthropique	Nitrates	10-20	
			Sulfates	70-220	
		Naturelle	Sulfates	89-200	
			Nitrates	2-8	
	Organique	Anthropique	Matière organique provenant de précurseurs	0,5-2	
		Naturelle	Matière organique provenant de précurseurs	8-40	

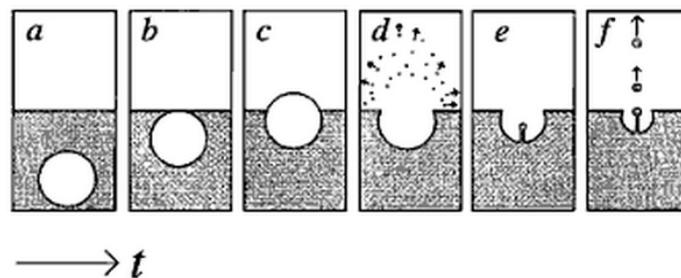
Ainsi, l'aérosol marin et les poussières terrigènes forment la majeure partie de la masse de la matière particulaire. Mais il ne faut pas conclure pour autant que les activités humaines ont une faible incidence sur l'aérosol. En effet, les mesures d'aérosol faites à l'aide d'impacteurs capables de séparer les particules suivant leur diamètre aérodynamique montrent que les particules terrigènes et marines forment des particules de

tailles supérieures à  $2,5 \mu\text{m}$  (Putaud et al., 2004) alors que les particules d'origine anthropique contribuent à la fraction (ultra)fine de l'aérosol (Zheng et al., 2002). La seconde information importante qu'apporte ce tableau est l'incertitude importante liée à ces estimations. Cette incertitude, qui touche aussi bien les sources primaires que les sources secondaires, vient du fait que les flux d'émissions ne sont généralement pas disponibles. A défaut, ils sont souvent estimés à partir de paramètres très indirects comme l'énergie consommée ou les quantités produites, pondérés par un facteur d'émission lié à des indicateurs d'activité.

L'incertitude liée aux flux d'émissions a pour origine la variabilité du facteur d'émission en fonction de l'activité considérée.

- L'aérosol inorganique

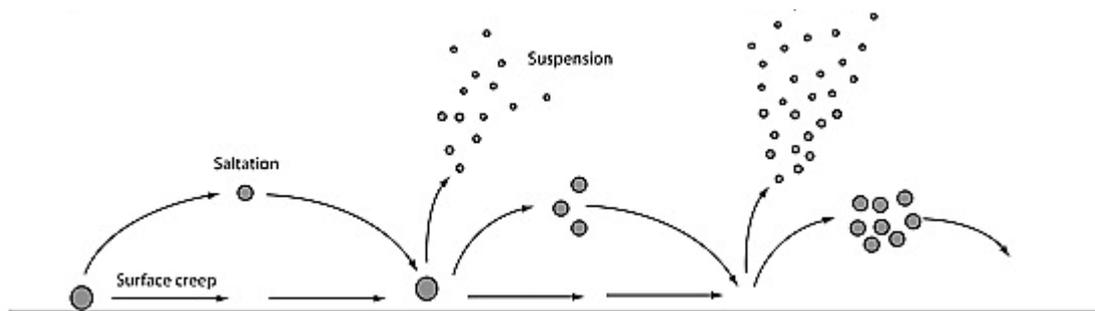
La production d'aérosol sous l'action du vent se fait aussi bien à la surface des océans qu'à celle des continents. Sur les océans, la formation d'aérosol résulte du phénomène de « pétilllement » de l'eau de mer. Sous l'action du vent, la crête des vagues se brise en entraînant dans l'eau des bulles d'air qui, en éclatant à la surface, projettent des micro-gouttelettes d'eau de mer. La Figure 2 illustre l'émission des micro-gouttelettes par pétilllement. Ces micro-gouttelettes schématisées dans les Figure 2.d et 2.f sont alors emportées par le vent, puis desséchées, formant de l'aérosol salin dont la composition chimique est voisine de celle de l'eau de mer. L'aérosol résultant est alors généralement composé de sodium, potassium, magnésium, chlore mais aussi de composés organiques présents à la surface de l'eau (Seinfeld et Pankow, 1997).



**Figure 2.** Formation d'aérosol par pétilllement, a-c) la bulle monte à la surface de l'eau en formant un film à la surface, d) le film éclate en émettant des micro-gouttelettes, e-f) des gouttelettes sont éjectées à partir du centre de la cavité (Lewis et Schwartz, 2004).

Sur les continents, l'action du vent peut soulever des particules minérales. La végétation joue alors un rôle de filtre et limite la mise en suspension des particules. Ainsi, les principales zones d'émission sont les zones désertiques. Les particules les plus grosses (diamètre  $> 2000 \mu\text{m}$ ) roulent au niveau du sol (surface creeping) alors que les particules les plus fines suivent une trajectoire balistique. La chute de ces particules est appelée « saltation » et leurs impacts au niveau du sol est capable de mettre des particules plus fines (diamètres  $< 60\mu\text{m}$ ) en suspension (sandblasting).

Le mécanisme de sandblasting est illustré sur la Figure 3, les particules sont mises en suspension par des collisions entre particules de grandes tailles. L'aérosol formé possède alors une composition chimique proche de celle du sol, il est généralement composé d'argiles, feldspaths, métaux oxydés, quartz...



**Figure 3.** Formation d'aérosol par sandblasting. Sous l'action du vent (de gauche à droite) les particules sont déplacées par saltation et par creeping et émettent des particules par collisions (Ravi et al., 2011).

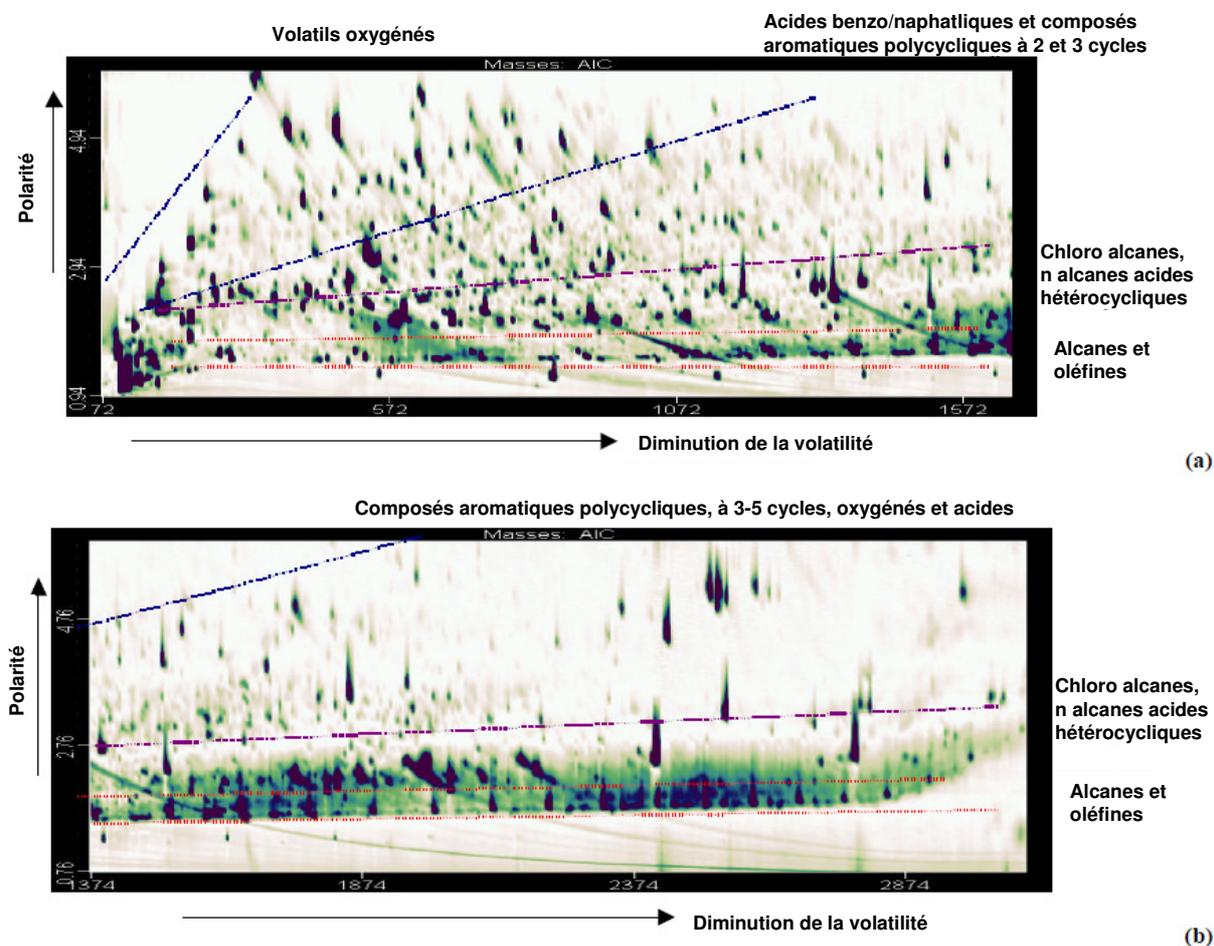
Au sein de la fraction inorganique de l'aérosol, les nitrates comptent parmi les constituants majoritaires (Putaud et al., 2004). Ils sont issus de l'oxydation de composés gazeux azotés en acide nitrique ou en nitrate d'ammonium. Les principales sources de précurseurs sont le trafic routier ou les sols. Concernant l'origine terrigène, l'activité biologique est naturellement émettrice d'azote mais l'utilisation d'engrais azoté induit une modification du facteur d'émission de nitrates.

Les sulfates contribuent également fortement à la fraction inorganique de l'aérosol. Ils sont émis directement par exemple dans les embruns ou formés par l'oxydation de précurseurs soufrés pour former de l'acide sulfurique. Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) est ainsi un précurseur majeur d'aérosol, émis par les volcans ou la combustion de matières fossiles à forte teneur en soufre comme le charbon. Les océans contribuent également à la formation de sulfates par émission d'espèces soufrés réduites telles que le sulfure de dihydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le sulfure de carbonyle (OCS), le méthane thiol (MeSH), le diméthyle sulfure (DMS) et le diméthyle disulfure (DMDS), qui sont ensuite oxydés en  $\text{SO}_2$  puis en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui est rapidement transféré en phase particulaire. Ces précurseurs sont issus de l'activité biologique marine, principalement du phytoplancton. Comme les océans couvrent une large partie de la surface de la Terre et que les sulfates particuliers peuvent affecter le rayonnement solaire et le forçage radiatif (Charlson et al., 1987), les sulfates issues de l'activité biologique sont fortement impliqués dans la régulation du climat. Nous reviendrons sur l'impact des sulfates plus loin dans ce manuscrit (§1.1.2.4).

- L'aérosol carboné

L'aérosol carboné primaire provient principalement des processus de combustion naturels, comme les feux de biomasse ou dus aux activités humaines comme la combustion d'énergies fossiles. Dans des conditions idéales, ces réactions ne produisent que des composés gazeux comme l'eau et le dioxyde de

carbone. Cependant, dans les conditions réelles, la combustion incomplète de matière fossile ou de biomasse conduit à la formation d'autres gaz que le CO<sub>2</sub> tels que de multiples composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (COSV) ainsi qu'à l'émission de particules contenant une proportion importante de suie.

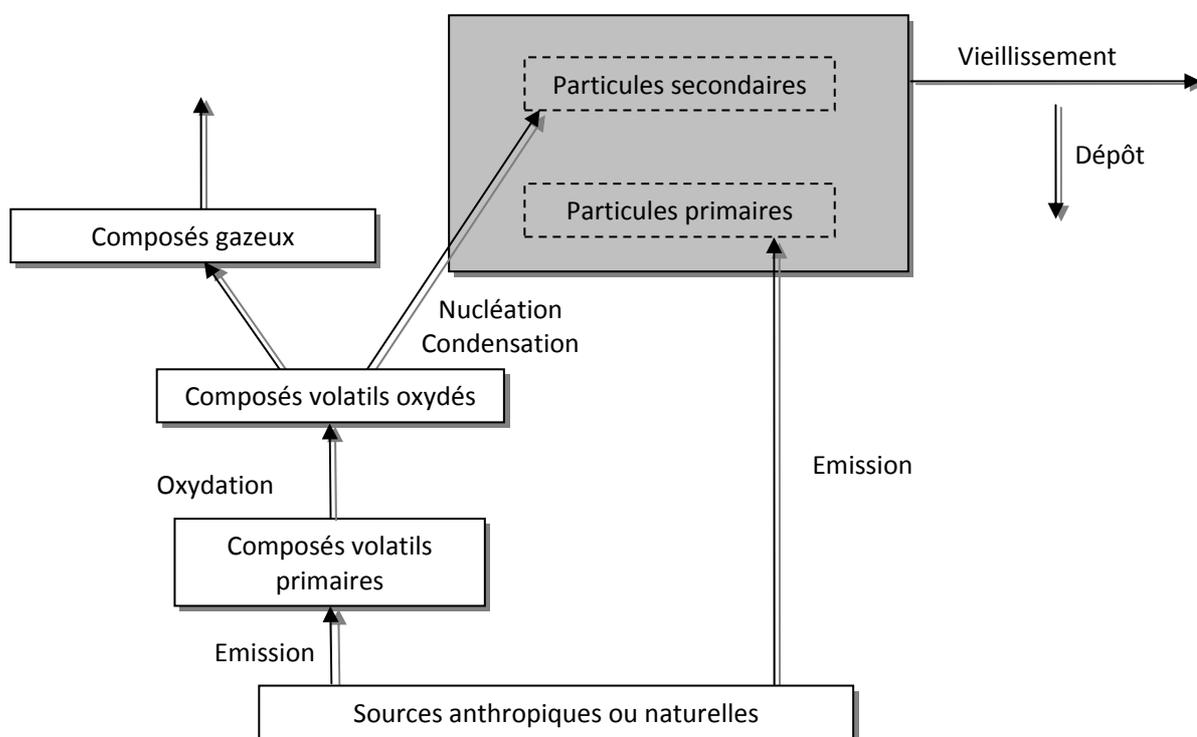


**Figure 4.** Analyse par chromatographie à deux dimensions, en deux parties (a) et (b), d'un aérosol urbain prélevé à Ealing (Royaume-Unis) d'après Hamilton et al. (2004). Les types de composés mesurés sont indiqués à côté des zones délimitées sur les chromatogrammes.

Le carbone organique secondaire est formé par l'oxydation de composés organiques volatils par l'ozone ou le radical OH. Ces particules se distinguent par une composition chimique complexe du fait de la variété des sources de précurseurs.

La Figure 4 représente une analyse de la fraction organique de l'aérosol. La dispersion des taches présentes sur ce chromatogramme montre la quantité et la variété des composés en termes et de polarité et de volatilité (Hamilton et al., 2004), parmi ces molécules, on distingue des composés aromatiques polycycliques, alcanes, acides carboxyliques, hétérocycles, oléfines. La diversité de la composition chimique de la fraction organique sera abordée et commentée de manière plus détaillée dans la suite du manuscrit (§1.2).

L'origine du carbone dans l'aérosol peut être déterminée à partir de traceurs spécifiques. Par exemple, la mesure de concentration de composés polycycliques aromatiques permet de déterminer la fraction de l'aérosol provenant de moteur diesel (Zielinska et al., 2004). D'autres composés organiques issus de la dégradation des biopolymères sont utilisables pour identifier l'aérosol issu de la combustion de la biomasse. Ainsi, on utilise la détection de sucres tel le levoglucosan pour caractériser les feux de biomasse (Simoneit et al., 1999) ou de cellulose pour ce qui est des débris végétaux (Simoneit, 2002). D'autres groupes encore (Szmigielski et al., 2007) cherchent à identifier des traceurs de sources secondaires d'aérosol organique et il est aujourd'hui reconnu que l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA) par exemple pourrait servir de traceur pour l'oxydation des pinènes.



**Figure 5.** Formation des particules par émission directe ou à partir de COV. La matière particulaire résultante (en gris) peut alors être présente sous forme d'un mélange « interne » ou « externe ». L'aérosol subit ensuite des processus de vieillissement ou se dépose.

- Mélange interne/externe

La Figure 5 schématise les différentes voies de formation de l'aérosol et leur devenir dans l'atmosphère. On remarque que différents types de sources et modes de formation d'aérosol coexistent et forment ensemble la matière particulaire. Par conséquent, cette matière particulaire est susceptible de se mélanger de plusieurs manières au sein de l'aérosol.

Parmi les différents mélanges, on distingue :

- le mélange interne où les différentes fractions sont mélangées au sein de particules multicomposées.
- le mélange externe où les différentes fractions sont séparées en des particules distinctes.

Du fait des processus auxquels participe l'aérosol, notamment la coagulation entre particules et la coagulation de semi-volatils sur l'aérosol préexistant, l'hypothèse unique du mélange externe est peu crédible. De plus, les mesures basées sur des méthodes particule par particule en spectrométrie de masse ont montré que le mélange interne avait bien lieu (Murphy et al., 2006; Klems et al., 2012). La condensation de sulfate autour d'une particule de suie conduit à la formation d'une particule de suie entourée d'un film inorganique. Ce phénomène est appelé « coating » et la suie représente le noyau de la particule. Le mélange interne peut être obtenu par dissolution de composés solubles dans une goutte d'eau suivi de son évaporation qui laissera alors une particule bien mélangée (Andreae et al., 1986). Il est aussi envisageable d'avoir un mélange interne multiple. Par exemple en présence de plusieurs fractions solubles mélangeables d'une part avec une fraction insoluble d'autre part. Aussi, du fait de la diversité des particules, le mélange interne unique n'est pas non plus envisageable.

- Puits

Une fois émises dans l'atmosphère, les particules subissent différents processus de vieillissement comme des réactions d'oxydation, des transferts gaz-particule ou peuvent être éliminées par dépôt sec ou humide (Finlayson-Pitts, 2000). L'analyse de la variabilité de la taille des particules dans l'atmosphère montre qu'avant d'être éliminées, les particules peuvent rester en suspension jusqu'à plusieurs dizaines de jours (Balkanski et al., 1993; Williams et al., 2002).

Le dépôt sec, concerne la sédimentation et le dépôt par diffusion sur une surface liquide ou solide. La diffusion brownienne étant plus efficace pour les petites particules, l'efficacité de dépôt est plus importante pour les particules fines que pour les particules d'accumulation. Le dépôt humide consiste en la dissolution ou l'entraînement par impaction de particules dans les gouttes de pluie, de nuage, de brouillard ou de neige. Cette dissolution peut se faire par condensation d'eau autour de la particule (ou par impact de la particule avec une goutte d'eau). La particule est ensuite éliminée par précipitation de la gouttelette. L'hygroscopie d'une particule représente sa capacité à capter l'eau plus ou moins facilement. Ainsi une variabilité de l'efficacité du dépôt humide est observable avec des particules d'hygroscopie différentes dans des conditions humides (Varutbangkul et al., 2006).

Du fait de la variabilité des sources et des processus de vieillissement, l'aérosol se caractérise par une diversité dans sa composition chimique, son état de mélange ainsi que sa distribution spatiale et temporelle.

Par conséquent, les propriétés physiques et chimiques de l'aérosol sont multiples et variables ce qui influence le rôle qu'il peut jouer dans l'atmosphère.

### 1.1.2 Impacts de l'aérosol

Les effets de l'aérosol atmosphérique sont multiples. Ils peuvent affecter la végétation, réduire la visibilité, interagir avec la végétation, dégrader les bâtiments, perturber le cycle de l'eau ou présenter une toxicité pour l'homme. La concentration, la taille, la composition chimique ainsi que les propriétés physiques et chimiques sont des paramètres dont dépendent les impacts de l'aérosol dans l'atmosphère. Mais comme nous l'avons vu, les propriétés de l'aérosol sont variables ce qui rend leurs impacts difficiles à évaluer.

#### 1.1.2.1 Impact sur la visibilité

La dégradation de la visibilité de l'atmosphère est sans doute le signe de la pollution atmosphérique le plus aisé à percevoir directement. Le terme de « visibilité » signifie généralement « distance visible » et représente la plus grande distance à laquelle un objet de grande dimension et de couleur noire peut être perçu (Ebner, 2005). Une estimation de la visibilité peut être faite à partir de la couleur et de la luminosité du ciel. La visibilité est réduite, d'une part, à cause de l'absorption et de la diffusion de la lumière par les gaz et, d'autre part, en raison de la présence des particules.

La Figure 6 représente deux photographies prises pendant, et après, un épisode de pollution à Pékin (Chine). On remarque une nette diminution de la visibilité lors la période de pollution durant laquelle les immeubles lointains ne sont plus observables. Ainsi la forte concentration en particule dans l'atmosphère se traduit souvent par un réduction de la visibilité (Wu et al., 2005).



**Figure 6.** Photographies prises à Pékin (Chine). La photo de gauche montre le smog réduisant la visibilité et la photo de droite présente la même vue après l'épisode de pollution (Emery, 2009).

La description de la diffusion dépend de la taille des particules. Pour des particules très petites par rapport à la longueur d'onde, on parle de diffusion moléculaire. La théorie a été développée par Lord Rayleigh en 1881 (Pandis, 1998) et montre que, pour une pression de surface de 1013 hPa, l'intensité diffusée pour une radiation de longueur d'onde  $\lambda$  s'écrit :

$$\delta_{\lambda}^{dif} \approx \frac{0,01}{\lambda^4} \quad (\text{Équation 1})$$

On remarque que la diffusion moléculaire est plus efficace pour les petites longueurs d'onde. La description de la diffusion des particules dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde a été théorisée par Gustav Mie. Dans la théorie de Mie (Mie, 1908), la détermination de l'intensité diffusée prend en compte l'indice de réfraction complexe (où  $n = n_r - in_i$ ) de la particule. La composition chimique de l'aérosol dont dépend cet indice de réfraction, devient donc un paramètre important dans l'efficacité de la diffusion. Enfin, le comportement optique d'une particule de diamètre supérieur à la longueur d'onde est décrit par l'optique géométrique. La particule peut donc réfléchir, réfracter ou diffracter un rayon la rencontrant. Ainsi, l'indice de réfraction et donc la composition chimique est un paramètre influençant la diffusion à plusieurs titres.

Le phénomène d'absorption se traduit par une conversion du rayonnement en chaleur ou en énergie de réaction. Du fait de leurs propriétés d'absorption, cette interaction concerne principalement les particules carbonées de type carbone-suie et les particules désertiques. Notons que les molécules organiques peuvent aussi absorber le rayonnement à des longueurs d'ondes variables suivant les fonctions chimiques jouant le rôle de chromophores présents dans la structure des composés (Delmas et al., 2005).

Enfin, on peut montrer que la réduction de l'intensité lumineuse d'un rayonnement visible  $I$  par l'aérosol sur une distance  $x$  s'écrit suivant la loi de Beer-Lambert (Pandis, 1998) :

$$I(x) = I_0 e^{-\sigma_{ext} x} \quad (\text{Équation 2})$$

où  $\sigma_{ext}$  est le coefficient d'extinction caractérisant l'efficacité avec laquelle l'aérosol absorbe et/ou diffuse la lumière. Ce coefficient est composé d'un terme lié à la diffusion  $\sigma_{dif}$  et d'un terme lié à l'absorption  $\sigma_{abs}$  tel que  $\sigma_{ext} = \sigma_{dif} + \sigma_{abs}$ . Ainsi l'extinction du rayonnement est dépendante de la taille des particules et de leur composition chimique. On remarque que, du fait de la conversion du rayonnement en énergie de réactivité, cela peut induire des réactions chimiques modifiant la composition de la fraction organique et donc ses propriétés. Il apparaît donc important d'identifier ces nouveaux types de composés formés.

### **1.1.2.2 Impact sur les écosystèmes**

La végétation est également influencée par l'aérosol atmosphérique. Les particules interagissent avec la végétation de diverses manières.

Avec la grande surface de son feuillage et sa forte présence sur le territoire, la végétation est particulièrement efficace pour capter les particules présentes dans l'atmosphère quelle que soit leur taille (Zitouni, 2002). En effet, comme il a été expliqué dans la description des puits de l'aérosol, les grosses particules peuvent se déposer à la surface des plantes par sédimentation tandis que les particules plus fines peuvent recouvrir les feuilles par diffusion ou par impaction. Ainsi des études par microscopie de la surface de feuilles exposées aux particules ont mis en évidence la capacité des particules à obstruer les stomates des plantes (Burkhardt et al., 2001). Il pourrait en résulter une perturbation des échanges gazeux entre la plante et l'atmosphère et par conséquent la perturbation du développement de la plante mais l'influence réelle de ce phénomène est peu documentée pour le moment. Enfin, des mesures sur le terrain ont montré que les particules les plus corrosives, comme celles rejetées par les cimenteries, peuvent avoir un impact direct sur les plantes en diminuant leur croissance (Mandre et al., 1999).

Une autre conséquence indirecte des particules sur la végétation est la modification des caractéristiques du sol à travers la modification du cycle des pluies due à l'impact climatique indirect des particules qui sera expliqué en détail dans la partie §1.1.2.4 (Ramanathan et al., 2001). Les particules peuvent aussi se déposer au sol ou dans l'eau et modifier ses propriétés nutritionnelles. Par exemple, le fer contenu dans l'aérosol d'origine terrigène aura un rôle de nutriment pour le développement d'algues et la présence de certains composés organiques modifient la solubilité du fer en formant des complexes organiques comme les oxalates (Paris et al., 2011).

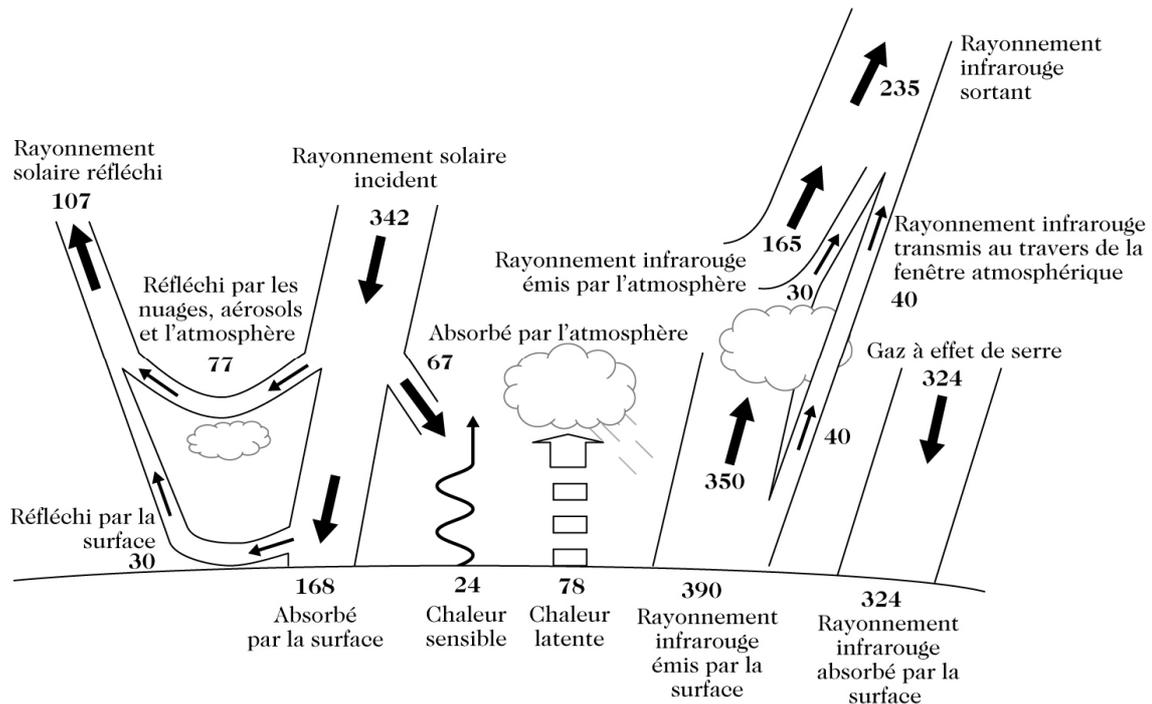
### **1.1.2.3 Impact sur le bâtiment**

En zone urbaine, l'aérosol atmosphérique est une source de dégradation du patrimoine bâti. Les particules peuvent se déposer à la surface des bâtiments, par sédimentation ou par impaction et former une couche noire au fil du temps par l'action du SO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère sur la matière organique déposée (Sabbioni et al., 2001; Sabbioni et al., 2002). Cet effet est particulièrement visible sur les anciens bâtiments qui n'ont pas été restaurés. Mais suite à l'évolution de la réglementation en France, les quantités de cendres volantes et de SO<sub>2</sub> ont largement diminuées en milieu urbain, cette altération des bâtiments est donc beaucoup plus faible aujourd'hui mais elle est remplacée par la formation de pellicules brunâtres lisses et compactes formées par des NO<sub>x</sub> et des suies (Lefèvre et Ausset, 2004). Les verres des bâtiments peuvent également être altérés par le dépôt des particules. Cela entraîne une diminution de la transparence du matériau, ce mécanisme est appelé « soiling ».

Les conséquences sur les matériaux de la pollution particulaire se traduisent par la réduction de la durée de vie des matériaux, entraînant la nécessité d'effectuer un remplacement prématuré et des nettoyages plus fréquents augmentant le prix de l'entretien.

#### 1.1.2.4 Impact climatique

Lorsqu'on parle d'impact sur le climat, il s'agit de la participation de l'aérosol atmosphérique au bilan radiatif terrestre. La Figure 7 illustre la complexité du bilan radiatif terrestre.



**Figure 7.** Bilan d'énergie dans l'atmosphère terrestre (en  $W \cdot m^{-2}$ ). Les flèches représentent les flux d'énergies provenant du soleil ou de la Terre (Delmas et al., 2005).

On remarque que les interactions entre le rayonnement et l'atmosphère sont nombreuses et, qu'entre autre, l'aérosol et les nuages participent au bilan radiatif en réfléchissant et en absorbant les rayons lumineux. Ainsi, l'aérosol peut influencer le bilan radiatif terrestre, soit de manière directe en interagissant avec le rayonnement, soit de manière indirecte en influençant la formation des nuages.

- Impact climatique direct

Comme il a été montré précédemment, les particules peuvent absorber ou diffuser le rayonnement solaire. La diffusion a donc pour effet de refroidir l'atmosphère (forçage négatif).

L'absorption du rayonnement des particules conduit, à l'inverse, à un réchauffement local de l'atmosphère (forçage positif), il est principalement exercé par le carbone élémentaire et les particules

désertiques (Andreae, 2001). Il y a également un autre paramètre à prendre en compte pour calculer le forçage radiatif. En effet, la valeur du forçage radiatif calculée pour une même quantité de particules de suies peut varier entre 0.27 et 0.78  $W.m^{-2}$  si on considère un mélange externe ou interne respectivement avec la matière particulaire (Sportisse, 2007). Il apparaît donc important de prendre en compte les conditions de vieillissement qui seraient capable de changer le type de mélange de l'aérosol comme la formation de gouttelettes d'eau autour de l'aérosol suivi de leur évaporation (processus qui sera décrit avec l'impact climatique indirect).

Cette capacité à participer à la fois au forçage positif et au forçage négatif montre à quel point l'étude de l'impact direct de l'aérosol est difficile. Néanmoins, le forçage radiatif des différentes fractions d'aérosol (sulfate, nitrate, carbone élémentaire ou organique et poussière minérale) a fait et encore l'objet de nombreuses études (Roberts et Jones, 2004; Chung et al., 2006; Koch et al., 2007; Unger et al., 2008) et il en ressort que l'effet direct de l'aérosol est principalement refroidissant avec une valeur de  $-0,5 W.m^{-2}$  d'après les modèles numériques (Bauer et Menon, 2012).

- Impact climatique indirect

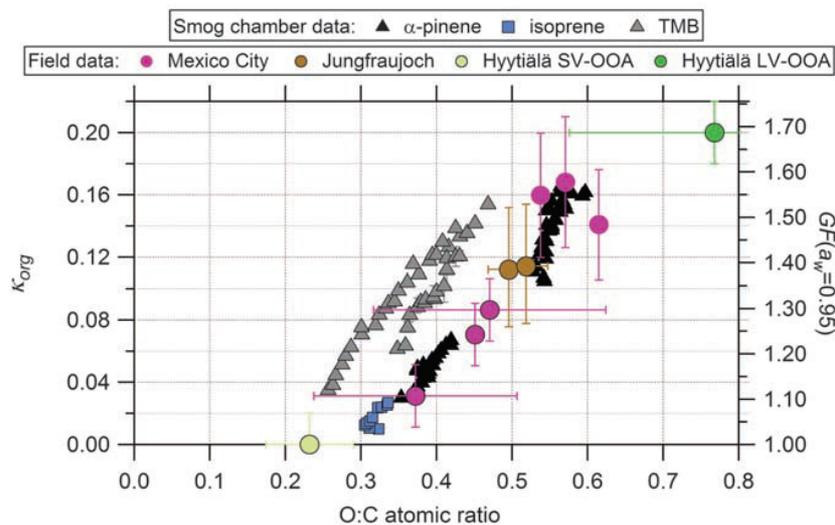
Les effets indirects de l'aérosol sur le climat sont dus à des mécanismes perturbant la formation ou la durée de vie des nuages. En effet, comme le montre la Figure 7, les nuages participent localement au forçage radiatif en modifiant l'albédo de l'atmosphère. Ainsi l'altération des nuages a un impact sur le bilan radiatif terrestre. Or, l'aérosol peut agir sur les nuages de plusieurs manières.

Ces interactions se font grâce à la capacité de l'aérosol à jouer le rôle de noyau de condensation de nuage aussi appelé « cloud condensation nuclei » (CCN). En effet, la quantité d'eau condensée à la surface d'une particule dépend de l'humidité relative ambiante. Les sels inorganiques, comme les sulfates, les nitrates, les sels d'ammonium et de sodium ainsi que certaines molécules organiques comme les acides carboxyliques peuvent facilement intégrer de l'eau dans leur structure (Kaufman et Tanre, 1994). Lorsque l'humidité relative augmente, la particule part d'un état sec puis passe par un état où la solution formée par l'eau et les composés dissous est en équilibre thermodynamique les composés en phase gazeuse. A cette humidité où l'équilibre est atteint, la particule devient une solution aqueuse saturée, c'est le « point de déliquescence ». Ainsi, la pression de vapeur nécessaire pour avoir une gouttelette d'une solution saline est inférieure à la pression de vapeur saturante ( $RH < 100\%$ ). Ce phénomène est appelé « l'effet Raoult ». Si l'humidité relative augmente encore, le volume d'eau de la goutte augmente aussi. Si l'humidité relative diminue, l'eau présente dans la molécule s'évapore et peut redonner un cristal, ce dernier phénomène correspond au « point d'efflorescence » (généralement inférieur au point de déliquescence).

Quand l'humidité relative est de 100%, la masse d'air est saturée, mais cette pression de vapeur saturante correspond à une surface plane. L'effet de courbure à la surface d'une particule a tendance à diminuer les liaisons entre les molécules d'eau. Par conséquent la formation de gouttelette d'eau par nucléation homogène nécessite une pression de vapeur beaucoup plus grande. Ce phénomène est appelé « l'effet Kelvin ». Ainsi, la condensation de l'eau dans l'atmosphère se fait sur un support (une particule qui joue le rôle de noyau de condensation) ce qui abaisse la pression de vapeur nécessaire pour former une gouttelette. Le passage de l'état d'équilibre de la gouttelette à l'état de croissance hygroscopique est appelé « activation des particules ». L'activation et l'accroissement des gouttelettes de nuage sont décrites par l'équation de Köhler combinant l'effet Kelvin et l'effet Raoult :

$$\frac{P_a}{P_{sat}} = \exp \left[ \frac{2 M_e \sigma}{RT r_g \rho_e} - \frac{\nu \Phi \epsilon M_e \rho_s r_p^3}{M_s \rho_e (r_g^3 - r_p^3)} \right] \quad (\text{Équation 3})$$

où le rapport de saturation,  $P_A$  sur  $P_{sat}$  dépend du rayon de la particule de CCN  $r_p$ , du rayon de la gouttelette  $r_g$ , de la fraction volumique soluble dans le CCN  $\epsilon$ , du nombre d'ion présent  $\nu$ , des masses moléculaires de l'eau et de la fraction soluble respectivement  $M_e$  et  $M_s$  et leur densité  $\rho_e$  et  $\rho_s$ , d'un coefficient de dissolution  $\Phi$  (égal à 1 pour une dissolution complète), de la constante des gaz parfait  $R$ , la température  $T$ , et la tension de surface  $\sigma$ .



**Figure 8.** Evolution du paramètre d'hygroscopicité  $K_{org}$  (à gauche) et du facteur de grossissement hygroscopique correspondant  $GF$  (à droite) en fonction du degré d'oxydation des molécules organiques pour des particules créées en chambre de simulation (smog chamber data) et pour des particules mesurées sur le terrain (Field data) (Jimenez et al., 2009).

Cette équation complexe indique que l'activation des particules à une sursaturation donnée est dépendante de la taille des particules ainsi que de leur composition chimique. Plus l'aérosol est gros et plus sa

fraction soluble est grande, plus la sursaturation nécessaire à son activation est basse (Delmas et al., 2005). La Figure 8 illustre l'influence de la composition chimique sur la capacité des particules à grossir en présence d'eau. On remarque clairement que lorsque l'état d'oxydation des molécules (telle que traduit par le rapport oxygène-sur-carbone noté O/C) la capacité qu'ont les particules à grossir en captant de l'eau qui est définie par un facteur de grossissement  $\kappa$  augmente. Le paramètre O/C représente le nombre d'atomes d'oxygène par rapport au nombre d'atomes de carbone dans une molécule, or nous avons vu que les molécules présentes dans la fraction organique peuvent être fortement fonctionnalisées.

Ainsi, une part de la modification de l'albédo provient de la modification du nombre de particules pouvant jouer le rôle de CCN ou de leur composition chimique. Lorsque la concentration en particules augmente, il y a un plus grand nombre de noyaux de condensation, donc un plus grand nombre de gouttelettes pouvant interagir avec le rayonnement solaire. Lorsqu'il y a plus de gouttelettes d'eau, la réflectivité du nuage augmente, il y a donc une augmentation de l'albédo ce qui tend à refroidir l'atmosphère (Bauer et Menon, 2012). Un autre effet indirect est la modification du temps de vie des nuages. En effet, quand le nombre de noyaux de condensation de petite taille augmente, la masse d'eau par noyau de condensation diminue ce qui augmente la durée de vie des nuages et rend les précipitations moins fréquentes ce qui perturbe le cycle de l'eau (Ramanathan et al., 2001).

Ce processus de formation de goutte d'eau dans l'atmosphère soulève de nombreuses questions. En effet, jusqu'à présent nous n'avons considéré que la réactivité en phase gazeuse, mais que se passe-t-il lorsque la matière organique et les constituants de l'aérosol tels que les sels inorganiques sont mis en solution comme nous venons de le voir ? Nous avons vu §1.1.1 que les espèces organiques présentes dans l'aérosol peuvent être très fonctionnalisées et donc potentiellement réactives en phase aqueuse. Ainsi, le fait que la composition chimique de l'aérosol puisse être influencée au cours de son séjour doit donc être envisagé afin de caractériser correctement ses propriétés.

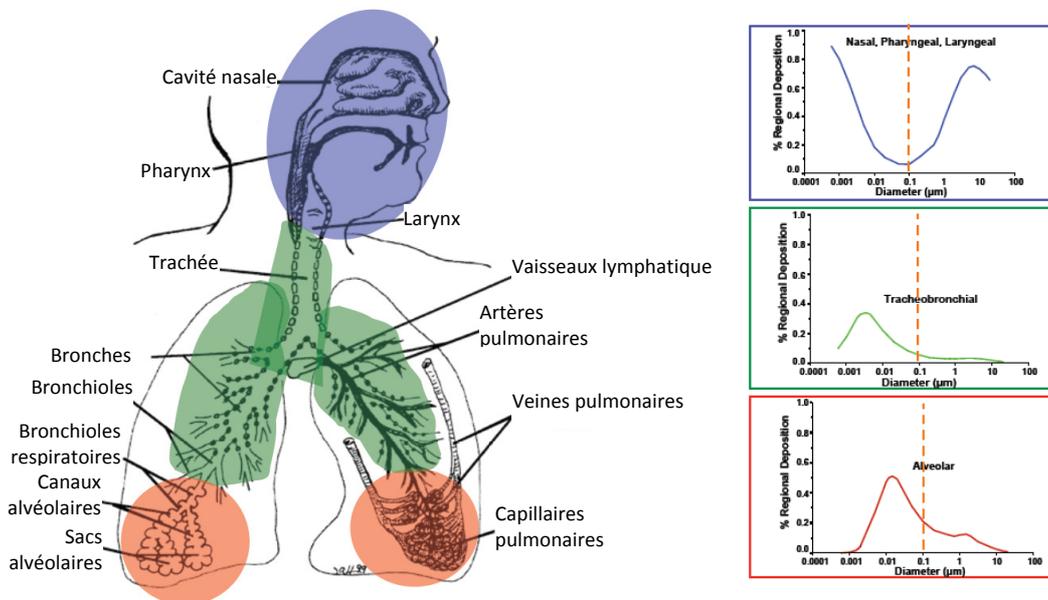
L'aérosol absorbant peut perturber la formation de nuage et leur temps de vie de plusieurs manières du fait de son effet « réchauffant ». En outre, en augmentant la température localement dans les nuages, il peut participer à l'évaporation des gouttes d'eau. Aussi le réchauffement de l'atmosphère conduit à une modification des gradients de température et donc à une perturbation de la formation des nuages (Koch et Del Genio, 2010).

Enfin, l'effet indirect global de l'aérosol sur le forçage radiatif a été estimé à  $-0,1\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  d'après les modèles (Bauer et Menon, 2012). L'aérosol serait donc principalement refroidissant avec un effet total de  $-0,6\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  en considérant les effets directs et indirects mais des incertitudes importantes persistent du fait de

la difficulté à modéliser les propriétés optiques et l'hygroscopiques, et leur évolution au cours du temps de l'aérosol et à prendre en compte les rétroactions du climat.

### 1.1.2.5 Impact sur la santé

Plusieurs études épidémiologiques ont déjà mis en évidence une corrélation entre l'exposition aux particules et l'augmentation de la mortalité ou de morbidité chez l'homme (Dockery et al., 1993; Pope, 1996; Peters et al., 1997; Wichmann, 2000; Penttinen et al., 2001; Pope et Dockery, 2006). Les particules peuvent aussi provoquer une augmentation des maladies respiratoires, des maladies chroniques et cardiovasculaires et la réduction des capacités pulmonaires (Harrison et Yin, 2000; Davidson et al., 2005; Franck et al., 2011; Slezakova et al., 2011).



**Figure 9.** Schéma du système respiratoire humain, les trois zones de dépôt des particules sont mises en valeur par différentes couleurs. En rouge, la zone alvéolaire, en vert, la zone trachéobronchiale (regroupant la trachée et les bronches) et en bleu, la cavité nasale et le larynx. (D'après Oberdörster et al., 2004). Les graphiques à droite représentent le taux de dépôt dans les zones colorées.

Un des mécanismes qui rend les particules toxiques est leur capacité à jouer le rôle de vecteur de composés toxiques dans l'organisme. Ce phénomène est fortement dépendant de la taille des particules car il est directement lié à la capacité des particules à traverser les voies respiratoires du fait des différentes barrières que possède le corps humain pour les filtrer. Le système respiratoire est schématisé sur la Figure 9. Les taux de dépôt indiqués à droite montre qu'environ 90% des particules avec un diamètre d'environ 1 nm se déposent dans la cavité nasale et le pharynx (Swift et al., 1992; Cheng et al., 1996), les 10% restant se

déposent dans la zone trachéobronchiale et presque aucune dans la région alvéolaire. Les particules dont le diamètre est compris entre 5 et 10 nm se répartissent dans la même région avec une efficacité de 20 à 30%. Au dessus de 20 nm, 50% des particules se répartissent dans la région alvéolaire et 10% dans la cavité nasale, le pharynx et les bronches (ICRP, 1994). Ainsi, chacune de ces trois régions sont les cibles de différents types de particules.

L'étude de l'impact des particules se fait généralement par deux approches différentes :

- Soit en analysant une exposition à court terme, sur quelques heures, en regardant la concentration moyenne pondérée par le temps d'exposition.
- Soit, à plus long terme, en prenant en compte l'exposition cumulée pendant plusieurs années. L'exposition cumulée à long terme se calcule en retenant une exposition moyenne pour un groupe de personnes et en multipliant par le nombre d'années.

Les effets à court terme de l'exposition aux particules se traduisent par des exacerbations de symptômes comme la baisse de la fonction respiratoire (Roemer et al., 2000). En terme de mortalité, une corrélation entre la visibilité optique liée aux particules et la mort des nourrissons a été mise en évidence à Taiwan (Knobel et al., 1995). En France, lors d'une hausse journalière de la concentration en particules dans l'air, il y a une hausse des hospitalisations pour asthme (+1%) et pour cause respiratoire (+3%) (Desqueyroux et Momas, 1999).

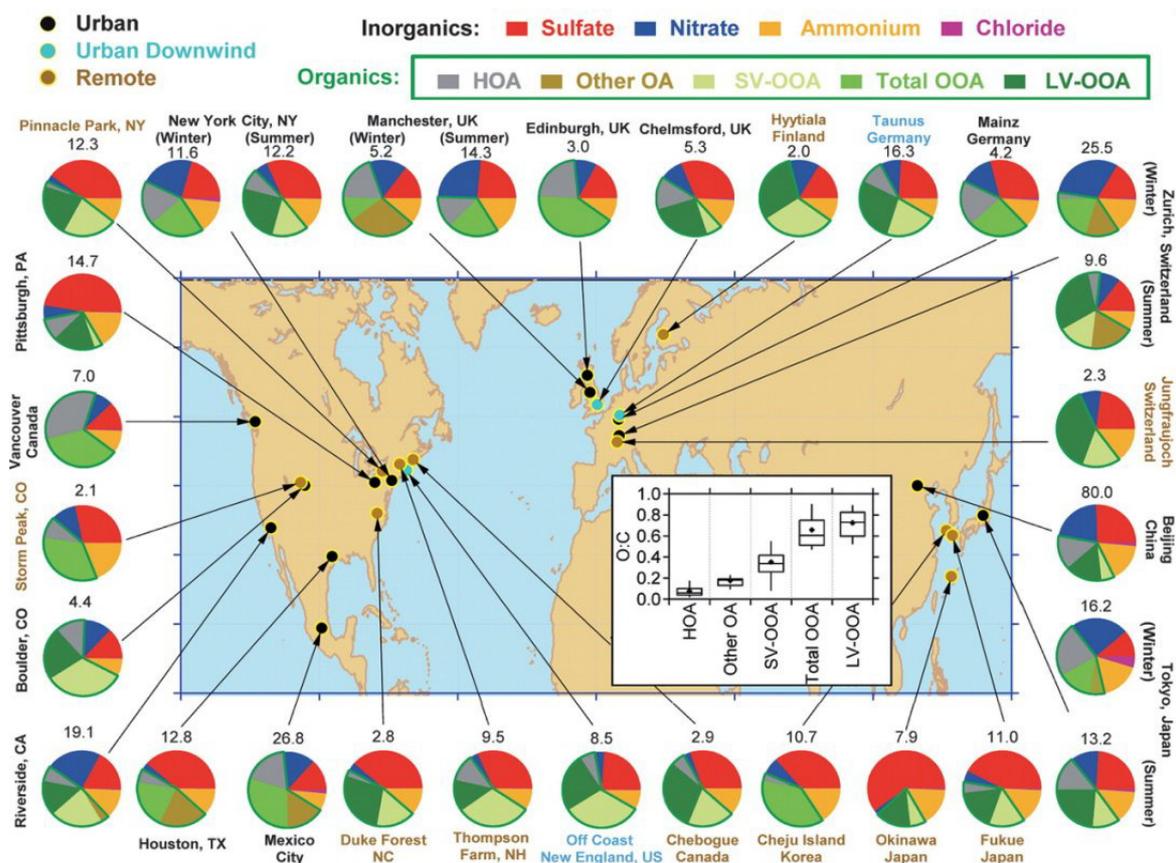
Ainsi, les effets toxiques des particules et leur mode de pénétration dans le corps semble assez bien connus. Cependant, certains mécanismes liant la concentration en particules avec les maladies cardiovasculaires sont encore mal connus. En effet, les organes ne sont pas directement exposés à la matière particulaire et les processus de dissolution de cette matière particulaire demeurent encore mal décrits (Oberdörster et al., 2004). Nous pouvons toutefois remarquer que les composés présents dans l'aérosol, comme l'acide sulfurique, les métaux lourds et certains composés organiques sont toxiques à haute dose. De plus certains composés comme les hydrocarbures polycycliques aromatiques sont connus pour leur toxicité même à faible dose sur le long terme (Wu et al., 2009), il est donc légitime de se demander ce qu'il en est pour les très nombreux autres composés organiques présents dans l'aérosol.

Malgré l'importance des impacts qui viennent d'être présentés et le nombre croissant d'études concernant l'aérosol, ses impacts sont aujourd'hui mal quantifiés et entachés d'incertitudes notamment au niveau climatique (Kiehl, 2007). Cette incertitude est en partie liée au manque d'information sur la composition chimique de l'aérosol. En effet, nous avons vu en décrivant ces différents impacts que la taille des particules et leur composition chimique sont des paramètres critiques. De fait, leur prédiction et leur évaluation apparaissent comme indispensables pour estimer l'effet de l'aérosol sur la visibilité, le climat, la santé ou les écosystèmes. Aussi, nous avons vu que l'aérosol (en particulier la fraction soluble) est susceptible

d'être lui-même influencé et modifié au cours de son séjour dans l'atmosphère, en participant à la formation de gouttelettes par exemple. Il devient donc primordial de mieux caractériser la composition chimique de l'aérosol durant sa formation mais aussi de documenter la manière dont cette composition peut évoluer au cours du temps.

### 1.1.3 Composition chimique de l'aérosol

La variété des sources d'aérosol ainsi que la complexité des processus formant l'aérosol et le modifiant au cours de son devenir atmosphérique induisent une grande diversité dans la composition chimique de la phase particulaire. Elle peut être décomposée en plusieurs fractions principales (pouvant être d'origine primaire ou secondaire). On distingue donc la matière inorganique (sulfates, nitrates, silicates, métaux, sels), la matière organique et le carbone élémentaire. Des mesures de l'aérosol atmosphérique à travers l'Europe et durant toute l'année ont montré que la matière organique pourrait représenter entre 20 et 50% de la masse totale de la fraction fine de l'aérosol ambiant (Putaud et al., 2004).



**Figure 10.** Concentrations massiques ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et fractions massiques des différents composants de la fraction fine de l'aérosol mesurées par AMS dans différentes villes à travers l'hémisphère nord (Jimenez et al., 2009). Les rapports O/C attribuables à chacune des fractions de l'aérosol organique OA, HOA, SV-OOA et LV-OOA sont représentés dans l'encadré.

Dans les particules fines, le plus grand contributeur de la fraction organique sont les composés d'origine secondaire qui représentent jusqu'à 70% de sa masse (Turpin et al., 1995; Murphy et al., 2006; See et al., 2007; Docherty et al., 2008; Lewandowski et al., 2008; Stone et al., 2009; Williams et al., 2010). La Figure 10 illustre la variabilité de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique ainsi que la forte présence de matière organique dans les particules fines. Cette matière organique peut être séparée en plusieurs fractions qui sont l'Hydrocarbon-like OA (HOA), le Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (SV-OOA) et le Low-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (LV-OOA) en lien avec l'analyse par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) plus ou moins oxygénées et les niveaux d'oxygénation des ions fragments caractéristiques sont utilisés comme indicateur du caractère secondaire de la matière organique analysée. Ce dernier point sera détaillé précisément dans la partie 1.2.

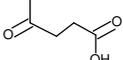
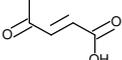
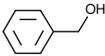
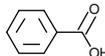
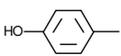
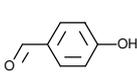
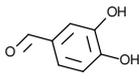
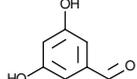
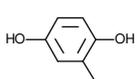
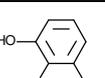
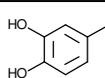
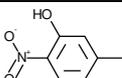
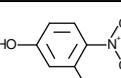
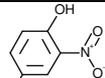
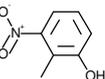
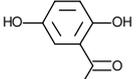
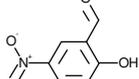
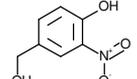
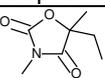
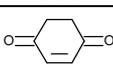
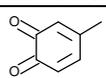
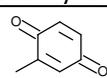
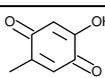
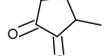
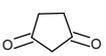
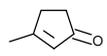
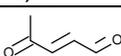
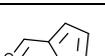
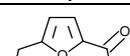
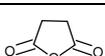
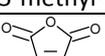
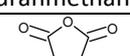
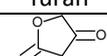
Ce fractionnement de l'aérosol organique en plusieurs sous-fractions à partir d'indicateurs « globaux » ou « macroscopiques » tels que le rapport O/C ou l'abondance du fragment  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ) dans la matière organique résulte de la difficulté expérimentale posée par la mesure des composés organiques à l'échelle moléculaire. Mais si ces méthodes permettent d'approcher les propriétés de l'AOS, elles ne fournissent que des indicateurs moyens qui ne reflètent pas la diversité et la complexité réelle de l'aérosol. Elles ne permettent ni d'avoir accès à la composition chimique moléculaire, ni de comprendre son évolution, ni de mettre en évidence la réactivité pouvant expliquer l'évolution de ses propriétés. Dans ces conditions, il apparaît donc nécessaire de décrire l'AOS à travers sa composition chimique à l'échelle moléculaire et la réactivité associée comme une approche à la fois complémentaire et incontournable (Kanakidou et al., 2005).

## 1.2 L'aérosol organique secondaire

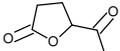
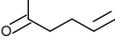
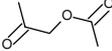
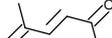
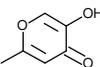
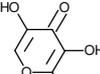
Les composés organiques volatils (COV) émis dans l'atmosphère par l'homme ou le milieu naturel peuvent réagir avec les espèces oxydantes  $\text{O}_3$ , OH et  $\text{NO}_3$ , qui y sont présentes. Ces réactions sont susceptibles de former des composés semi-volatils possédant une pression de vapeur saturante assez faible pour condenser en phase particulaire ou sur des particules préexistantes (Finlayson-Pitts, 2000).

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions de l'AOS formé à partir d'un seul précurseur organique (le toluène) aboutit à la formation de plusieurs dizaines de composés identifiables. Le Tableau 2 regroupe les différents composés identifiés dans la phase particulaire, on remarque la présence de nombreux groupes fonctionnels différents (aldéhyde, alcool, cétone, acide carboxylique, aromatique ...), de composés multifonctionnels et que ces composés ont des masses moléculaires variables.

**Tableau 2.** Liste des composés identifiés en chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions dans l'AOS issu de la photooxydation du toluène d'après Hamilton et al., 2005.

				
Glyoxylic acid	Acetic acid	4-Oxo-pentanoic acid	4-Oxo-2-pentenoic acid	Benzaldehyde
				
Benzyl alcohol	Benzoic acid	Phenol	2-methyl-phenol	4-methyl-phenol
				
2-hydroxy-benzaldehyde	4-hydroxy-benzaldehyde	3,4-dihydroxy-benzaldehyde	3,5-dihydroxy-benzaldehyde	2-methyl-1,4-benzenediol
				
3-methyl-1,2-benzenediol	4-methyl-1,2-benzenediol	5-methyl-2-nitrophenol	3-methyl-4-nitrophenol	4-methyl-2-nitrophenol
				
2-methyl-3-nitrophenol	2,5-dihydroxybenzoic acid	2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde	4-hydroxy-3-nitrobenzyl alcohol	Oxazole, 4,5-dimethyl-
				
Paramethadione	1,4-Cyclohex-2-enedione	5-methyl-o-benzoquinone	2-methyl-p-benzoquinone	2-hydroxy-5-methyl-p-benzoquinone
				
2-Cyclopentene-1,4-dione	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	1,3-Cyclopentanedione	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	Glyoxal
				
4-oxo-2-pental	2,3-dihydro-1,4-dioxin	2,3-dihydro-5,6-dimethyldioxin	Furan, 2-methyl-	Furfural
				
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5-Acetyl-2-furanmethanol	2-acetyl-5-methyl-furan	2,5-Furandione, dihydro-
				
2,5-Furandione	2,5-Furandione, 3-methyl	2,5-Furandione, dihydro-3-methyl-	2,4(3H,5H)-Furandione, 3-methyl-	2(5H)-Furanone
				
Butyrolactone	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	2(5H)-Furanone, 3-methyl-	Dihydro-2(3H)-furanone, 5-methylene	4-Methyl-5H-furan-2-one

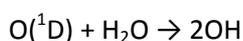
**Tableau 2 (Suite) :** Liste des composés identifiés en chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions dans l'AOS issu de la photooxydation du toluène d'après Hamilton et al. (2005).

				
4-Methyl-5H-furan-2-one	3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-	3-acetyl-dihydro-2(3H)-furanone	2-Propanone, 1-hydroxy-
				
2-Propenal, 2-methyl-	2-Butanone, 3-hydroxy-	5-Hexen-2-one	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	2-Butenal, 2-methyl-, (E)-
				
2,3-Pentanedione	2-Butenal, (E)-	3-Penten-2-one	3-Hexene-2,5-dione	3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one
				
5-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	3,5-dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	5,6-dihydro-4-methyl-2H-pyran-2-one		

L'aérosol atmosphérique étant formé à partir de la réaction de nombreux précurseurs organiques, sa composition chimique est d'autant plus complexe. D'après les modèles de réactivité, le nombre d'espèces présentes dans les particules en fonction du nombre d'atomes de carbone de précurseurs suit une croissance logarithmique (Aumont et al., 2005). En effet, des mesures d'aérosol en milieu urbain en Californie ont mis en évidence la présence de composés avec des groupements sulfate d'ester (Surratt et al., 2007a) dont le mécanisme de formation ne peut pas s'expliquer à partir de la simple réaction d'un précurseur organique avec un oxydant en phase gazeuse. Des expériences en chambre de simulation ont aussi mis en évidence la présence de composés avec une chaîne carbonée plus longue que le précurseur organique initial (Gao et al., 2004b). Des composés organiques à haut poids moléculaire ont aussi été mis en évidence au cours de mesure de l'AOS sur le terrain (Gelencsér et al., 2002).

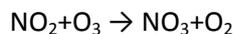
### 1.2.1 Les précurseurs d'AOS

Comme il a été décrit précédemment, l'aérosol organique secondaire est formé par oxydation de précurseurs gazeux. Le radical OH est le principal oxydant durant le jour car il est formé par photooxydation à partir de l'ozone suivant les réactions :

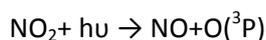
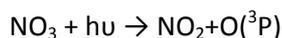


Le taux de formation de radicaux OH est de l'ordre de  $10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>. Il peut également être produit par photolyse des composés organiques oxygénés tel que les aldéhydes et les peroxydes, ou par la photolyse de d'HONO.

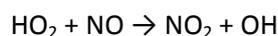
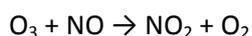
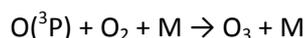
Le radical nitrate est formé par l'oxydation de NO<sub>2</sub> par l'ozone :



Cet oxydant agit principalement la nuit car il est rapidement photolysé durant le jour pour former NO.



Les radicaux OH et NO<sub>3</sub> réagissent avec les COV par addition ou par arrachement. Enfin, l'ozone troposphérique est formé par la photolyse de NO<sub>2</sub> et aussi détruit par l'action de NO suivant les réactions :



L'ozone réagit principalement par addition sur une double liaison carbone-carbone d'un précurseur qui conduit à une rupture de la liaison et à l'apparition de fonctions oxydées. Ainsi, ces différents oxydants peuvent réagir avec les précurseurs organiques émis dans l'atmosphère. Ces mécanismes réactionnels seront expliqués en détail dans la partie 1.2.2.

De nombreuses études sur le terrain et en chambre de simulation ont été effectuées afin de déterminer les principaux précurseurs et leurs sources (Grosjean et Seinfeld, 1989; Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999). Il en ressort un grand nombre de composés qui peuvent être classés selon leur origine anthropique ou naturelle.

### 1.2.1.1 Les précurseurs anthropiques

Les précurseurs anthropiques identifiés sont principalement des composés mono-aromatiques (Odum et al., 1997) ainsi que les éthers vinyliques, utilisés comme solvants (Sadezky et al., 2006). La quantité d'AOS d'origine anthropique serait 10 fois moins importante que celle provenant des composés biotiques à l'échelle

globale (Kanakidou et al., 2005). Mais en milieu urbain, ils peuvent représenter jusqu'à 20% à 30% des COV totaux présents dans l'atmosphère (Calvert, 2002).

Les composés tels que les alkylbenzènes peuvent réagir avec le radical OH, pour former des produits de plus faible volatilité pour former une phase particulaire. Le m-xylène, le toluène et le benzène sont donc souvent utilisés comme modèles de l'AOS anthropique (Ng et al., 2007). Ces composés sont émis par les processus de combustion tels que les feux de biomasse ou dans les fumées d'échappement des moteurs.

### 1.2.1.2 Les précurseurs biotiques

La végétation est considérée comme la principale source d'aérosol organique secondaire d'origine naturelle car elle émet une grande quantité de composés organiques volatils tels que l'isoprène, l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le limonène (Bouvier-Brown et al., 2009). Ces composés de la famille des terpènes sont classés suivant leur structure, il y a les hémiterpènes comme l'isoprène ( $C_5H_8$ ) et le 2-méthylbut-3-èn-2-ol ( $C_5H_9OH$ ), les monoterpènes ( $C_{10}H_{16}$ ) et les sesquiterpènes ( $C_{15}H_{24}$ ). Ils représentent plus de 90% des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère (Guenther et al., 1995). Ces composés réagissent rapidement avec les oxydants pour former des particules (Kanakidou et al., 2005).

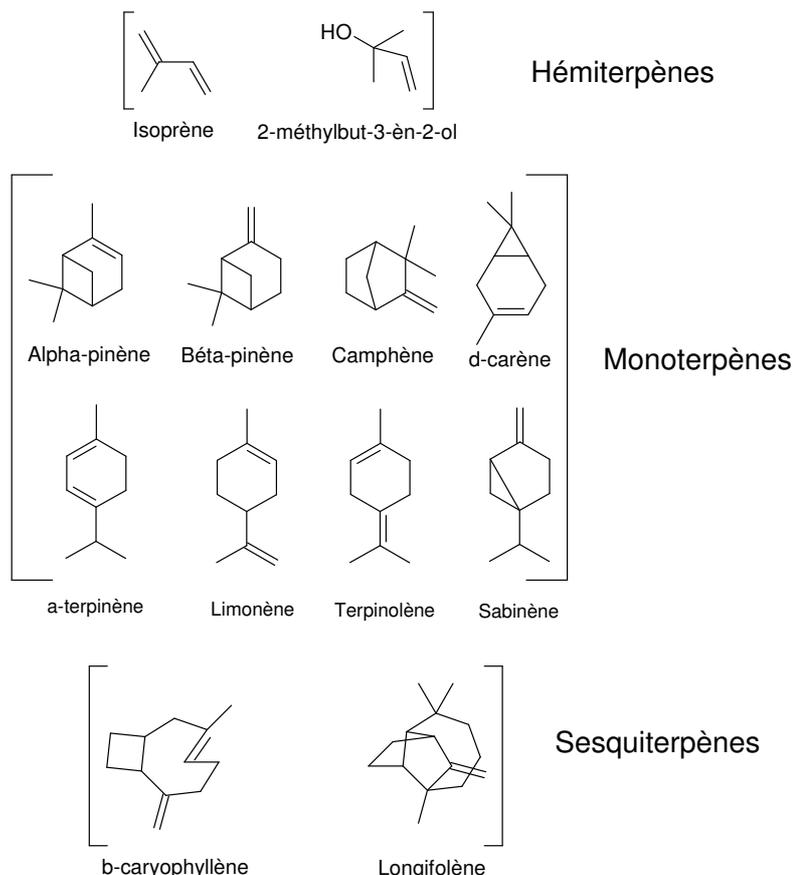


Figure 11. Structure de différents terpènes émis dans l'atmosphère par la végétation.

Ces différents précurseurs biotiques sont présentés sur la Figure 11. On peut remarquer que toutes les molécules ont, au moins, une double liaison carbone-carbone et sont donc particulièrement réactives vis-à-vis des oxydants de l'atmosphère et peuvent former des composés oxydés de faible pression de vapeur saturante.

Les émissions d'isoprène sont estimées à au moins 500 Tg/an et représentent la moitié des émissions de COV d'origine biotique (Guenther et al., 1995). La réaction de l'isoprène avec le radical OH forme du 2-méthyltétrol ou du 2-méthylthreitol (Clements et Seinfeld, 2007), deux molécules qui ont été détectées dans la fraction organique de l'aérosol, ce qui confirme son rôle de précurseur d'AOS. Cependant, comme sa chaîne carbonée est relativement petite, le rendement de formation d'AOS est plus faible pour l'isoprène que pour d'autres terpènes. Néanmoins, la contribution de l'isoprène à la formation de l'AOS est une des questions brûlantes de l'actualité du domaine.

Environ 100 TgC/an de sesquiterpènes sont émis dans l'atmosphère chaque année ce qui représente 10% du bilan global des composés organiques volatils (Ormeño et al., 2010). Bien que les sesquiterpènes puissent facilement former de l'aérosol en raison de leur squelette carboné plus grand et donc la formation de produits très peu volatil (Bonn et Moortgat, 2003; Lee et al., 2006a; Ng et al., 2007), la majorité des études en chambre de simulation sont faites avec des monoterpènes. En effet, l'oxydation des sesquiterpènes produit de grosses molécules organiques qui sont plus difficilement analysables et dont la structure est difficile à déterminer. De plus, les monoterpènes, sont identifiés comme d'importantes sources d'AOS, pouvant contribuer jusqu'à 50% à la masse d'aérosol d'origine biotique (Kanakidou et al., 2005), on les retrouve ainsi parmi les principaux composés étudiés pour comprendre la formation de l'AOS biotique. Parmi ces monoterpènes, l' $\alpha$ -pinène contribue jusqu'à 25% à la masse d'aérosol formé par l'ensemble des terpènes (Kanakidou et al., 2005). C'est pour cette raison que l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène est très souvent utilisée comme système modèle pour représenter la production d'AOS d'origine biotique par les modèles numériques ou en chambre de simulation.

### **1.2.2 Formation d'aérosol organique secondaire**

Les différentes réactions d'oxydation des précurseurs d'AOS se font en phase gazeuse et font intervenir les espèces les plus réactives de l'atmosphère et capable de former des produits de faible volatilité. Nous avons vu qu'il s'agit de  $O_3$ ,  $NO_3$  et OH.

L'efficacité qu'a une réaction à former de l'aérosol est caractérisée par le rendement massique  $Y$  tel que :

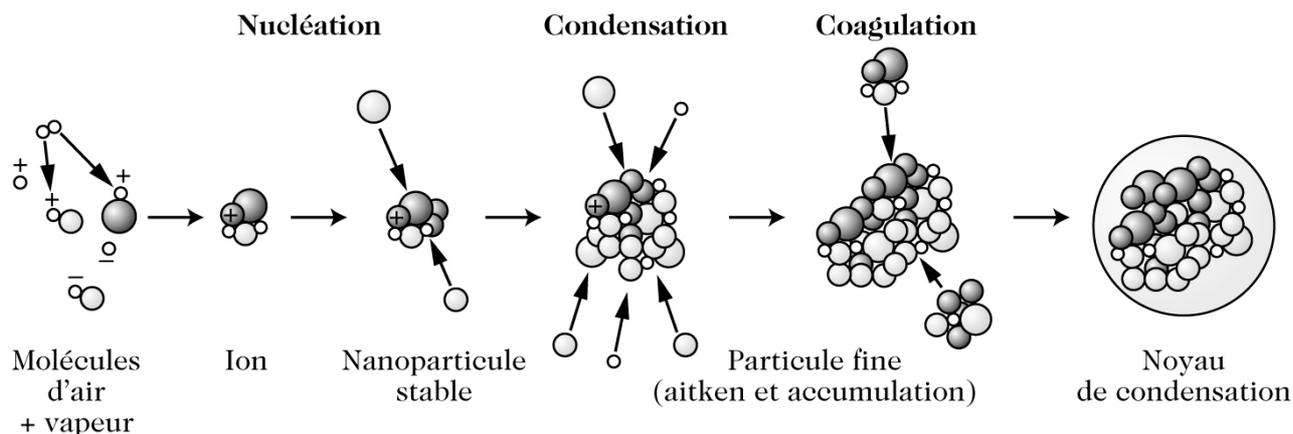
$$Y = \frac{\Delta M_o}{\Delta M_p} \times 100 \quad (\text{Équation 4})$$

où  $\Delta M_p$  est la masse de précurseur ayant réagi et  $\Delta M_o$  la masse de particules formées. Le rendement en aérosol dépend de la nature des produits formés, en effet plus la pression de vapeur saturante des produits formés est faible, plus l'équilibre de partage est déplacé vers la phase condensée. L'apparition ou la modification de fonction chimique au cours de l'oxydation modifie la pression de vapeur saturante de la molécule. La connaissance des produits durant la réaction est donc très importante pour expliquer les rendements de formation des particules. Ainsi, parmi les différentes fonctions chimiques (cétone, aldéhyde, hydroxyle, hydroperoxyde, nitrate, acide carboxylique, acide peroxylique), l'ajout d'une fonction acide carboxylique diminue le plus la pression de vapeur saturante (Kroll et Seinfeld, 2008).

Par ailleurs, la formation de particules se fait donc par nucléation à partir de composés à faible pression de vapeur saturante. Il faut distinguer la nucléation homogène (sans particule préexistante) et la condensation (en présence de particules préexistantes). La nucléation peut faire intervenir une ou plusieurs espèces, on parle alors de nucléation homomoléculaire ou hétéromoléculaire respectivement. Ces processus sont dirigés par les lois de la thermodynamique telle que la loi de Raoult :

$$\frac{P_A}{P_{sat}} = X_A \quad (\text{Équation 5})$$

Où  $P_A$  est la pression de vapeur du composé A,  $P_{sat}$  sa pression de vapeur saturée et  $X_A$  sa fraction molaire. La nucléation homogène s'observe dans des zones relativement « propres » éloignées des sources de pollution comme les forêts boréales (Allan et al., 2006). La nucléation hétérogène fait intervenir  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$  et  $H_2O$ , dont les concentrations requises pour former des particules sont inférieures aux concentrations requises à partir d'un seul de ces composés (Kulmala et al., 2000). Cependant les concentrations atmosphériques sont trop faibles pour permettre la croissance des particules qui s'opère alors par la condensation d'autres composés gazeux (Kulmala et al., 2004). La Figure 12 illustre la formation de ces nouvelles particules et leur mécanisme de croissance. Les particules formées peuvent grossir de deux manières, par condensation, c'est-à-dire le transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante, et par coagulation, c'est-à-dire l'augmentation de la taille des particules par collision. Lorsque les particules peuvent jouer le rôle de CCN, elles grossissent alors ensuite par adsorption d'eau selon les conditions d'humidité.

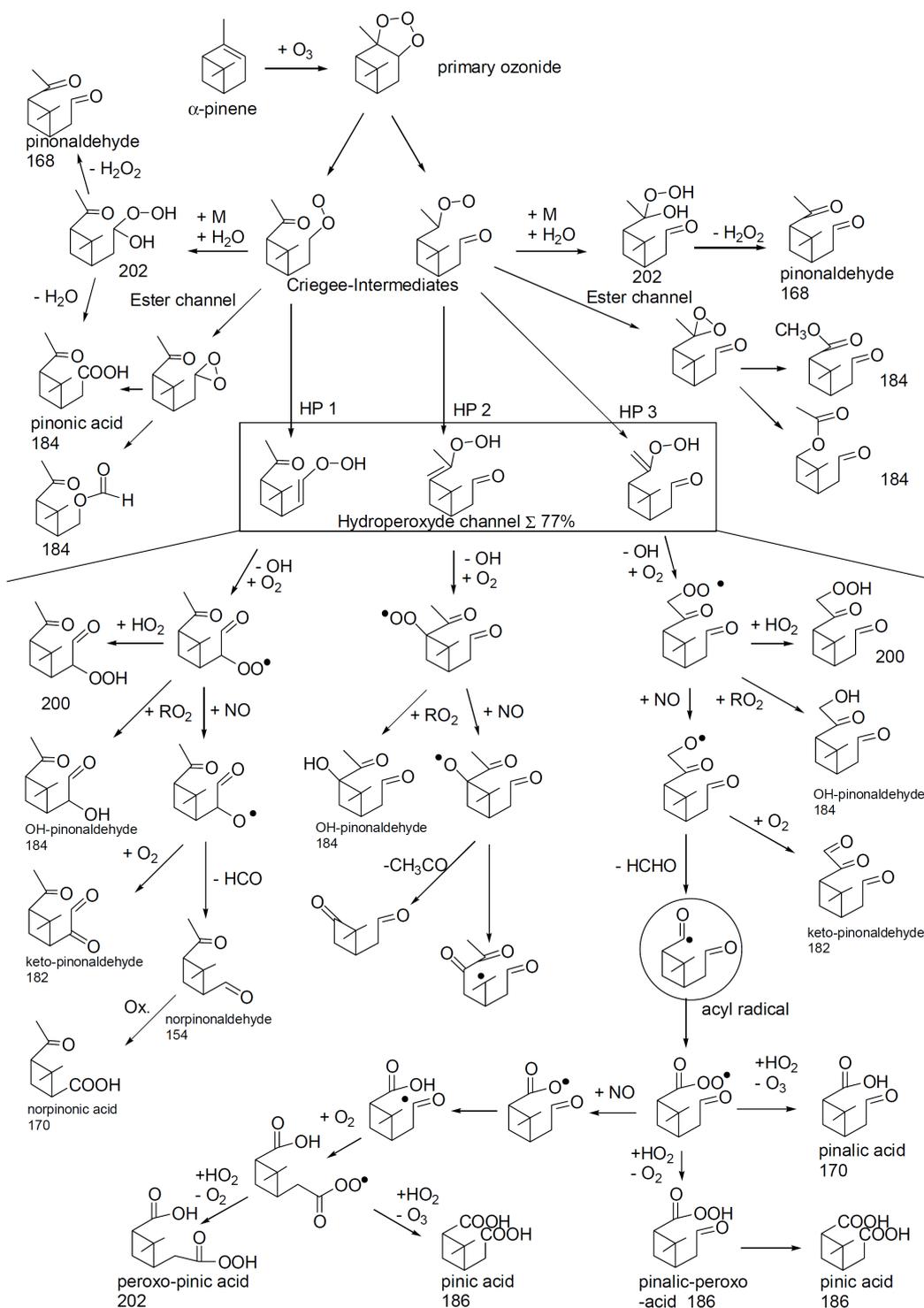


**Figure 12.** Illustration de la formation de nouvelles particules par nucléation et de leur croissance par condensation et par coagulation (Delmas et al., 2005).

### 1.2.2.1 Réaction avec l'ozone

L'ozonolyse est initiée par l'addition d'une molécule d'ozone sur une double liaison carbone-carbone pour former un ozonide primaire instable. Cet ozonide se décompose ensuite pour former des composés carbonylés et un biradical excité dit radical de Criegee. Le mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène proposé par Winterhalter et al., (2003) est illustré sur la Figure 13. Le mécanisme présenté est limité à quelques produits, il permet d'illustrer la complexité de la réactivité des composés.

Le radical de Criegee initial peut se stabiliser par collision et se décomposer suivant différentes voies appelées « hydroperoxyde », « ester » ou « oxygène » sur la Figure 13. Le radical de Criegee stabilisé a été présenté comme un intermédiaire clef dans la formation de l'aérosol secondaire après observation de la diminution de la quantité de particules formées lorsque l'on introduit dans le milieu réactionnel des composés comme l'eau, capables de l'inhiber (Bonn et al., 2002). Le radical de Criegee stabilisé avec les composés comme les cétones ou les aldéhydes peut conduire à la formation d'ozonides secondaires capables d'initier la formation de particules. Les autres composés formés tels que les acides carboxyliques et les aldéhydes pourraient ainsi condenser sur ces particules préexistantes.



**Figure 13.** Réaction de l' $\alpha$ -pinène avec l'ozone (Winterhalter et al., 2003).

Compte tenu de la forte contribution de l' $\alpha$ -pinène à la masse de l'AOS biotique, l'AOS issu de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène est considéré comme un modèle pour reproduire cet AOS biotique. C'est pour cette raison que de très nombreuses études ont été menées à partir de ce système réactionnel (Grosjean et al., 1993; Aschmann et al., 1998; Jaoui et Kamens, 2001; Bonn et Moorgat, 2002; Iinuma et al., 2007a). On peut

également remarquer dans ce mécanisme que la réaction produit des radicaux OH. Cette source d'oxydant est importante et doit être prise en compte car c'est un radical très réactif qui peut réagir à son tour avec d'autres molécules de précurseur ou avec des produits de réaction. Dans certaines études, l'ozonolyse du précurseur est faite en présence de pièges à OH comme d'autres alcènes insaturés plus réactifs ou mis en concentration importante pour concurrencer sa réaction avec le précurseur pour se concentrer uniquement sur les effets de l'ozone (Winterhalter et al., 2000) cependant cette technique est susceptible d'ajouter des nouveaux produits de réaction.

### 1.2.2.2 Réaction avec le radical OH

La Figure 14 représente le mécanisme proposé par Winterhalter et al. (2003) pour expliquer l'oxydation en phase gazeuse de l' $\alpha$ -pinène.

Le radical OH agit soit par addition pour former un radical ROH soit par arrachement d'un hydrogène et former un radical alkyl. Seule l'addition est présentée sur la Figure 14 car c'est la principale voie d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène par OH. Le radical réagit ensuite avec l'oxygène pour former RO<sub>2</sub> sur l'autre carbone de la double liaison. Le nouveau radical forme ensuite du NO<sub>2</sub> en présence de NO puis conduit à la formation de cétone ou d'aldéhyde.

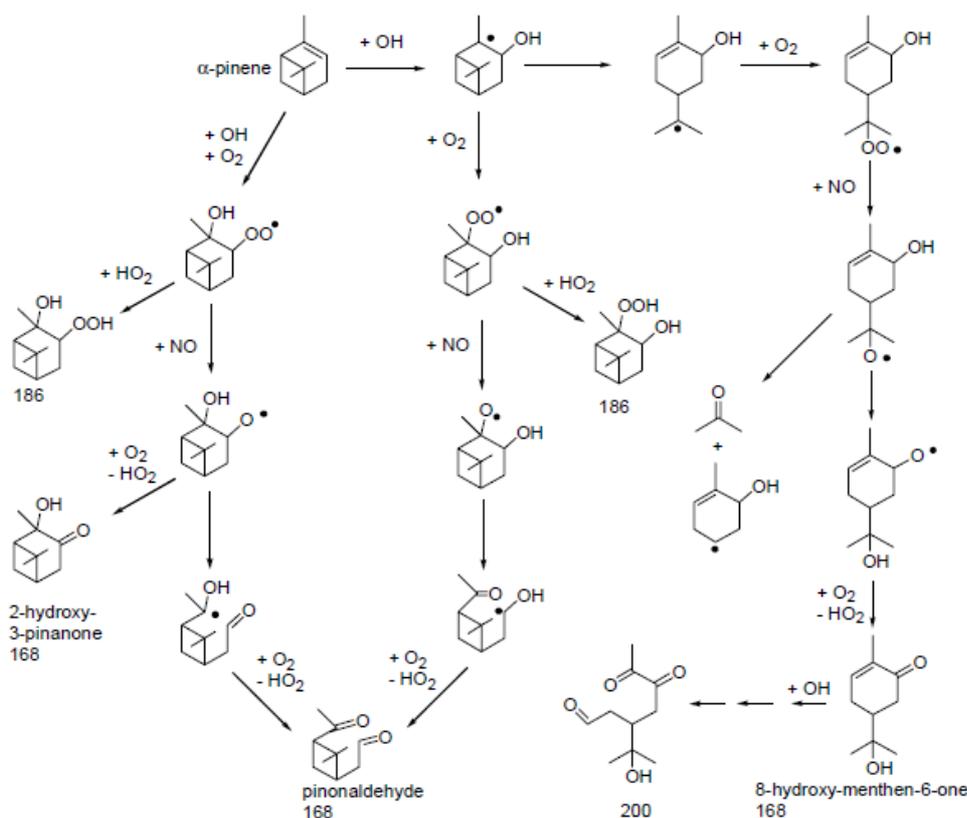


Figure 14. Réaction de l' $\alpha$ -pinène avec OH (Winterhalter et al., 2003).

Généralement, toutes choses égales par ailleurs, la réactivité du radical OH avec les terpènes conduit à des rendements en AOS plus faibles que l'ozonolyse (Bonn et Moorgat, 2002) car les composés formés sont plus volatils les principaux produits formés sont des aldéhydes et non des acides carboxyliques comme avec l'ozone (Larsen et al., 2001). En revanche, le radical OH est efficace pour oxyder certains composés aromatique d'origine anthropique (Johnson et al., 2004) dont l'oxydation par l'ozone est extrêmement lente (voire inexistante) Comme nous l'avons vu avec la photooxydation du toluène (Hamilton et al., 2005) et les composés mesurés présentés dans le Tableau 2, l'oxydation des composés aromatiques mène à la production de composés carbonylés polyfonctionnels. De la même manière qu'avec l' $\alpha$ -pinène, la réaction avec OH se fait soit par arrachement ou par addition d'OH sur le cycle aromatique et peut conduire à son ouverture.

### 1.2.2.3 Réaction avec le radical nitrate

De la même manière qu'OH, le radical  $\text{NO}_3$  peut réagir par arrachement ou par addition sur les terpènes (Bonn et Moorgat, 2002). Si on sait que l'addition d'un groupement  $\text{ONO}_2$ , est efficace pour diminuer la pression de vapeur saturante d'un COV (Kroll et Seinfeld, 2008), la réactivité de  $\text{NO}_3$  avec les terpènes est moins étudiée (Spittler et al., 2006) car contrairement à l'oxydation par OH, le groupement nitrate peut se dégrader pour aboutir à la formation de  $\text{NO}_2$  (Barnes et al., 1990) ce qui explique le faible rendement en AOS de la réaction  $\text{NO}_3 + \alpha$ -pinène (Hallquist et al., 1999)

Ainsi, le radical nitrate peut réagir avec les composés insaturés par addition électrophile sur une double liaison pour donner des époxydes, des composés carbonylés et des nitrates organiques (Finlayson-Pitts, 2000).

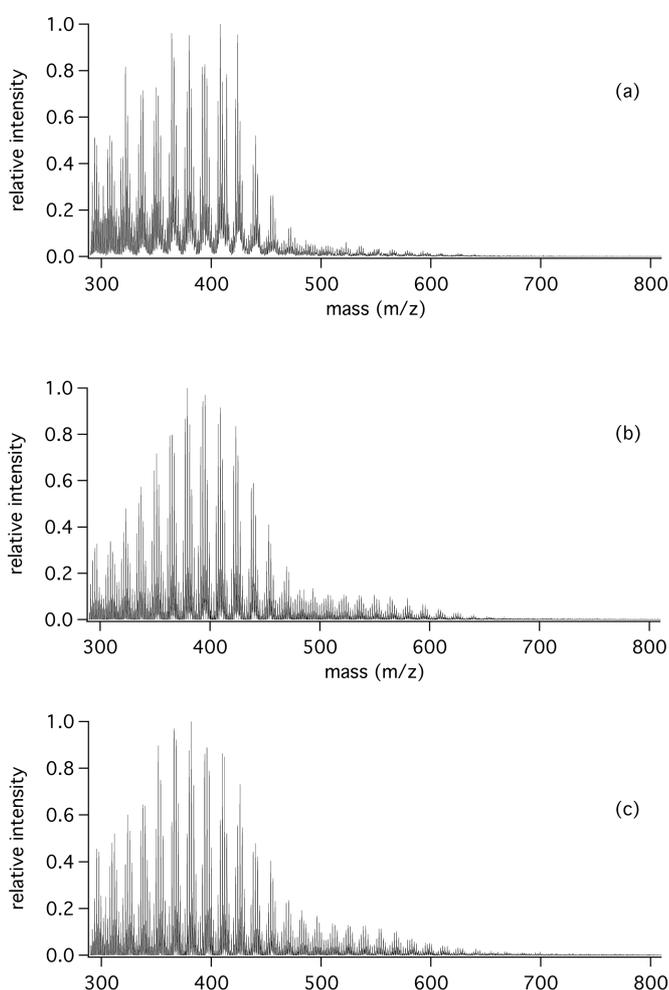
Les mécanismes présentés ci-dessus permettent d'expliquer la présence de molécules de précurseurs oxydés mesurées dans l'AOS par réaction avec les oxydants de l'atmosphère. Cependant, quel est le devenir de ces molécules polyfonctionnelles (donc réactives) au sein de l'aérosol avant l'élimination des particules ? En effet, nous avons vu que la matière particulaire peut être mise en solution ou être en présence de sels inorganiques. Quel est donc le comportement de ces espèces moléculaires ? Quels sont les mécanismes réactionnels pouvant intervenir après la formation de l'AOS ?

### 1.2.3 Vieillessement et réactivité

Nous avons vu dans une précédente partie que la durée vie des particules pouvait être de l'ordre de quelques jours dans la troposphère. Compte tenu du caractère réactif des molécules organiques et de la durée durant laquelle ces composés sont mélangés, il est légitime d'envisager qu'une réactivité puisse s'initier entre ces différents composés. D'autant plus que parmi les molécules détectées dans l'AOS en chambre de

simulation et sur le terrain, certaines ne peuvent être expliquées seulement avec les mécanismes classiques d'oxydation qui ont été décrits juste avant. La détection de ces différentes molécules montre que la formation d'aérosol ne conduit donc pas seulement à des molécules de précurseurs dégradés et la présence de ces différents composés détectés dans l'aérosol organique doit donc être expliquée par des mécanismes réactionnels à partir des composés dont ils sont issus.

De plus, des mesures de particules organiques formées en chambre de simulation indiquent que le nombre de fonctionnalisation des composés mesuré par GCxGC augmente encore bien après la fin de leur formation (Isaacman et al., 2011).



**Figure 15.** Spectres de masse par désorption/ionisation laser assistée par une matrice (MALDI-MS) de l'AOS formé à partir de l' $\alpha$ -pinène après a) 2h, b) 4, 5h et c) 19,5 h (Kalberer et al., 2006).

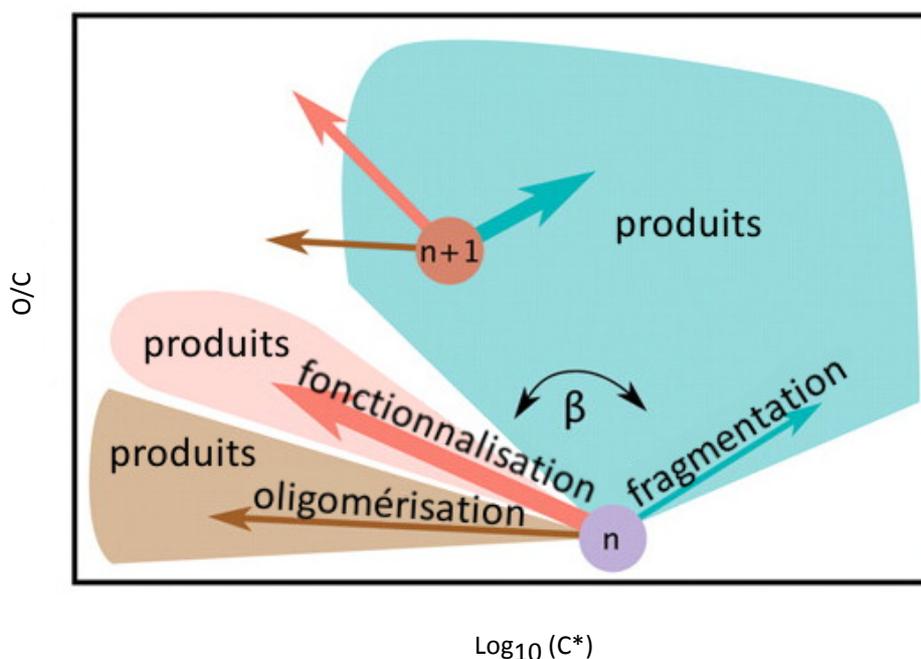
La Figure 15 représente un spectre de masse total d'un aérosol formé à partir d' $\alpha$ -pinène en présence de  $\text{NO}_x$  et d'irradiation UV-visible plusieurs heures après sa formation. On remarque une augmentation au

cours du temps de l'intensité des composés de hautes masses ce qui indique clairement non seulement que la réactivité continue mais aussi qu'elle conduit à une augmentation de la masse des composés.

La détection de ces composés de haut poids moléculaire constitue un tournant très significatif de notre compréhension du réacteur atmosphérique.

- D'un point de vue conceptuel tout d'abord puisque l'on considérait, jusqu'à présent que l'évolution de la matière organique durant son transit atmosphérique consistait essentiellement à la fragmentation de sa chaîne carbonée.
- Du point de vue des impacts ensuite puisque la formation de ces oligomères est de nature à affecter très significativement les propriétés optiques, hygroscopiques, de volatilité, des aérosols considérés.

L'analyse par spectrométrie de masses de ces composés de hautes masses montre que ce sont des composés présentant la structure de terpènes oxydés ( $C_{10}H_{16}O_4$ ,  $C_9H_{14}O_3$  ...) qui pourraient être liés par réaction d'aldolisation et appelés oligomères (Gao et al., 2004a; Gao et al., 2004b).

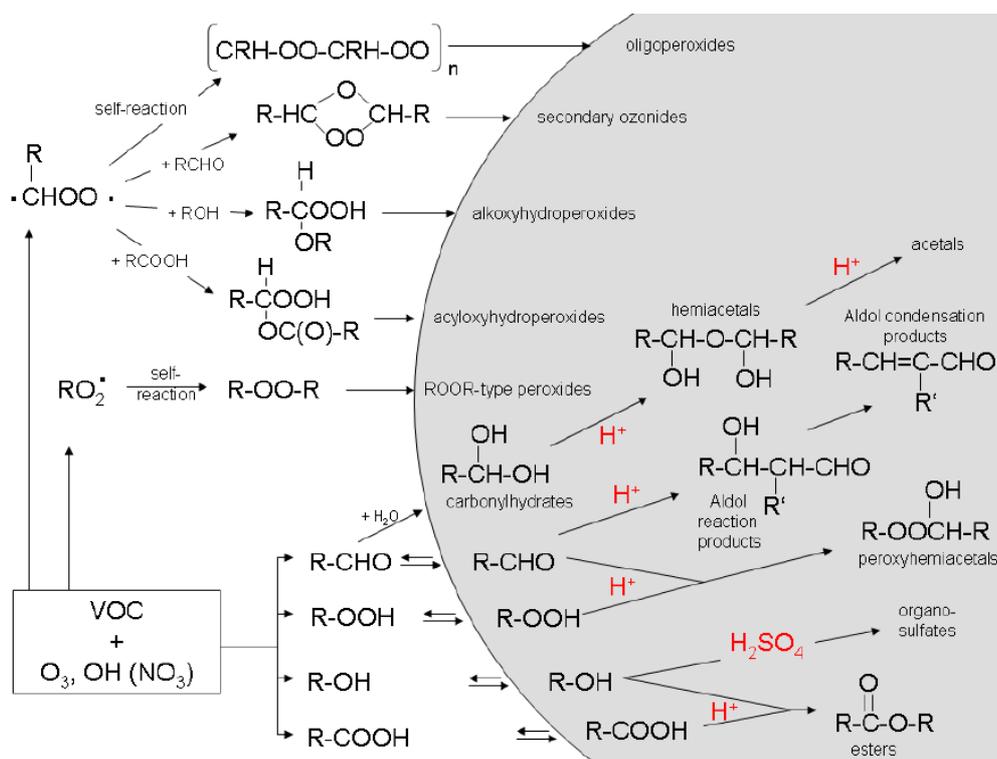


**Figure 16.** Représentation des trois types de réaction pour l'espèce de génération « n » : fragmentation, fonctionnalisation et oligomérisation. Elles peuvent respectivement diminuer le nombre d'atomes de carbone d'une molécule, le maintenir ou l'augmenter. Le rapport entre fragmentation et fonctionnalisation ( $\beta$ ) est crucial car la fonctionnalisation produit des composés peu volatils alors que la fragmentation produit des composés volatils. Traduit de Jimenez et al. (2009).

La Figure 16 représente les trois voies d'évolution de la matière organique dans l'AOS permettant d'expliquer la formation des composés observés sur le terrain. La réactivité d'un produit de génération  $n$  peut

aboutir à la formation d'un produit de génération  $n+1$  soit en cassant sa structure, en augmentant son degré d'oxydation ou en réagissant avec d'autres composés fonctionnalisés pour former des molécules à chaînes carbonées plus longues. Ces dernières réactions dites d'oligomérisation permettraient d'expliquer la présence de molécules de haute masse mesurées en chambre de simulation mais aussi les HULIS (Humic-Like Substances) mis en évidence dans l'AOS ambiant (Graber et Rudich, 2006; Lin et al., 2010) qui sont des macromolécules très fonctionnalisées dont la structure est proche des acides humiques ou fulviques (Zappoli et al., 1999).

Les composés dont la structure comprend un groupement fonctionnel sulfate d'ester ( $\text{OSO}_3\text{H}$ ) ont d'abord été détectés dans l'aérosol ambiant puis ils ont été mis en évidence par analyse en chromatographie ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol avec ionisation électrospray en mode négatif (UPLC(-)ESI-TOFMS) dans l'AOS formé en chambre de simulation par oxydation d' $\alpha$ -pinène en présence de particules de sulfate très acides (Surratt et al., 2008). Leur présence pourrait donc s'expliquer par la réactivité entre les sulfates et les molécules organiques présentes dans l'aérosol.



**Figure 17.** Voie de production et d'évolution chimique possible pour la matière organique particulaire secondaire telle que rassemblées par Hallquist et al, 2009.

Ainsi, la Figure 17 représente les différentes réactions possibles dans l'AOS expliquant, la fonctionnalisation des composés semi-volatils par les radicaux (Atkinson et Arey, 2003), la formation d'aldol et d'hémiacétals (Kroll et al., 2011) ainsi que la formation de sulfates organiques à partir d'acide sulfurique (Surratt et al., 2008).

La prise en compte de ces réactions au cours du vieillissement de l'AOS est importante car elle pourrait modifier la manière dont la matière organique se partage dans les particules. En effet, la présence de réactions en phase particulaire formant des composés très faiblement volatils pourrait favoriser le transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire et ainsi fixer durablement le carbone dans la phase particulaire. Ce type de mécanismes représentés qui ne sont pas dans les modèles actuels pourrait en partie expliquer la sous-estimation de la matière organique particulaire par ceux-ci (Volkamer et al., 2006; Andreani-Aksoyoglu et al., 2008) ainsi que l'effet de certains processus de vieillissement encore mal décrits.

### **1.2.3.1 Influence de la phase aqueuse**

Depuis quelques années déjà, des hypothèses ont été émises sur la possibilité de réaction d'oxydation de composés organiques présents initialement en phase gazeuse, mais solubles dans l'eau ainsi que dans les gouttelettes de nuages.

Par exemple, la formation de polyols tels que le 2-méthyltétrol et l'acide 2,3-dihydroxyméthacrylique peut être expliquée par une oxydation multiphasique en catalyse acide avec le peroxyde d'hydrogène plutôt que par photo-oxydation de l'isoprène (Claeys et al., 2004). Aussi, la formation d'acides carboxyliques à partir d'aldéhydes solubles a été mise en évidence à partir de la formation d'acide oxalique et de composés de hautes masses à partir du glyoxal (Carlton et al., 2007). Dans cette étude, les concentrations d'acide oxalique mesurées sont en accord avec les prévisions d'un modèle incluant des mécanismes de réaction en phase aqueuse. Ainsi, la prise en compte de ces nouvelles voies entraîne une modification des rendements et de la cinétique de formation de composés faiblement volatils observés dans l'AOS.

D'une autre manière, le glyoxal et le méthyl glyoxal sont des composés fortement solubles dans l'eau. En effet, une fois en phase aqueuse, les fonctions aldéhydes du glyoxal peuvent être hydratées pour former un gemdiol fortement soluble et très faiblement volatil. Ainsi, lorsque l'eau s'évapore, la matière organique reste en phase condensée. La modélisation de ces réactions a montré que l'oxydation en phase aqueuse du glyoxal et du méthyl glyoxal pouvait être une étape clé dans la formation d'AOS à partir d'un petit précurseur comme l'isoprène (Ervens et al., 2011). En parallèle, la présence de ces composés comportant des fonctions aldéhydes et hydroxyles en phase aqueuse est propice à la formation d'acétal par attaque nucléophile d'un groupement alcool sur une fonction aldéhyde. Ce mécanisme aboutit à la formation d'oligomères et a été observé en phase condensée par infrarouge à partir de la mesure des bandes d'absorption des groupements carbonylés et des groupements esters (Loeffler et al., 2006). De même, comme ces oligomères sont très faiblement volatils, ils restent en phase condensée après évaporation de l'eau. Ainsi, ce mécanisme pourrait contribuer à déplacer l'équilibre de partage de la matière organique vers la phase particulaire. D'autres études ont montré qu'une réactivité en phase aqueuse pouvait significativement influencer la quantité d'aérosol formée dans le cas d'aérosol hygroscopique (Volkamer et al., 2007).

Par conséquent, l'aérosol peut avoir une réactivité différente en présence d'une phase aqueuse qui conduit à des réactions d'accrétion ou de fonctionnalisation plutôt qu'à des ruptures de liaisons comme en phase gazeuse (Lim et al., 2010). Ainsi, la formation d'AOS en phase aqueuse n'affecterait donc pas seulement les rendements mais aussi la nature des composés formés et les propriétés des particules.

De ce fait, une meilleure compréhension des processus de vieillissement intervenant en présence d'une phase aqueuse est donc incontournable pour mieux comprendre le devenir des AOS dans l'atmosphère.

### 1.2.3.2 Influence du rayonnement solaire

Le vieillissement photochimique fait référence à la fois à l'oxydation par les radicaux OH produits par photolyse et à l'action des rayonnements UV-visible sur la matière organique. La photooxydation de l'aérosol a fait l'objet de nombreuses études, cependant une moins grande attention a été portée aux produits très fortement oxydés dans le cadre de ces études (Rudich et al., 2007).

Pourtant, des études de l'AOS par HTDMA ont montré que la photooxydation de l'aérosol formé en chambre de simulation conduit à une modification de ses propriétés hygroscopiques et de sa volatilité (Salo et al., 2011; Tritscher et al., 2011). Ces observations montrent qu'il peut y avoir une modification de la composition chimique de l'AOS. En effet, une étude de l'aérosol provenant de l'ozonolyse de limonène (Bateman et al., 2011) a montré que l'exposition des particules à la lumière UV conduit à une augmentation du rapport O/C et une diminution du nombre équivalent de double liaison. Une disparition des aldéhydes a également été observée au profit d'une augmentation de la quantité d'acides carboxyliques. La suppression des aldéhydes a été confirmée par mesure UV/Vis, les bandes d'absorption des carbonyles dont l'intensité réduit durant la photolyse des particules. Cette réactivité peut s'expliquer par le fait que l'AOS issu du limonène absorbe les rayonnements inférieurs à 295 nm (Walser et al., 2007).

L'action du radical OH participe également au vieillissement de l'AOS. Comme OH est très réactif, il peut réagir avec les produits d'oxydation en phase gazeuse ou à la surface de l'AOS et peut conduire à une augmentation de composés plus oxydés. Le vieillissement par OH peut donc augmenter la masse d'AOS par formation de composés de plus faible volatilité (Robinson et al., 2007). D'autres études par spectrométrie de masse ont mis en évidence une modification de la composition chimique de l'AOS durant sa photooxydation. Des composés de hauts poids moléculaire ( $m/z > 300$ ) ont été détectés par LDI-MS après plusieurs heures de photolyse du triméthylbenzène (Baltensperger et al., 2005) avec une distribution des pics de masse similaire à celle des polymères ce qui met en évidence la formation d'oligomères. Les réactions photoinduites sont une des possibilités pour expliquer la formation d'oligomères, cependant ils peuvent être observés en chambre de simulation même en absence de lumière.

Lorsque l'aérosol vieillit est plus fonctionnalisé, il possède un plus grand nombre de groupement chromophore, il est donc plus susceptible d'absorber les rayonnements UV/Visible à travers les fonctions

carbonyles et hydroxyles. Il est donc possible que la photolyse joue un rôle important dans le vieillissement. De plus, il pourrait être plus important pour les composés de plus grandes générations qui sont plus oxydés. Ainsi, des expériences de quelques heures ne suffisent pas pour étudier l'AOS et des observations sur de plus grandes durées sont demandées par la communauté (Kroll et Seinfeld, 2008).

### 1.2.3.3 Influence de la fraction inorganique

Des études en chambre de simulation ont montré que la présence de particules préexistantes de sulfate pouvait modifier les rendements de formation d'aérosols (Iinuma et al., 2007b; Surratt et al., 2007b; Surratt et al., 2008; Iinuma et al., 2009). D'autres expériences ont montré que la réactivité au sein de la phase particulaire entre matière organique et inorganique peut conduire à la formation de composés organiques secondaires fonctionnalisés comme des organosulfates. Ce sont des composés organiques présentant un groupement  $\text{OSO}_3\text{H}$ . Ils ont été observés dans de nombreux prélèvements dans des sites urbains et ruraux (Tolocka et Turpin, 2012). Les analyses de l'aérosol prélevé à K-puszta (Hongrie) ont montré que ces composés se trouvent principalement dans l'aérosol submicronique.

Des analyses par HPLC-ESI-MS de particules prélevées sur le terrain et en chambre de simulation ont mis en évidence la présence de multiples organosulfates (Surratt et al., 2007a; Gómez-González et al., 2008). Ainsi, ils participent à la complexification chimique de l'AOS. La formule brute de certains organosulfates a été déterminée de manière exacte par spectrométrie à très haute résolution mais leur concentration et parfois leur structure reste méconnue à cause du manque d'étalons.

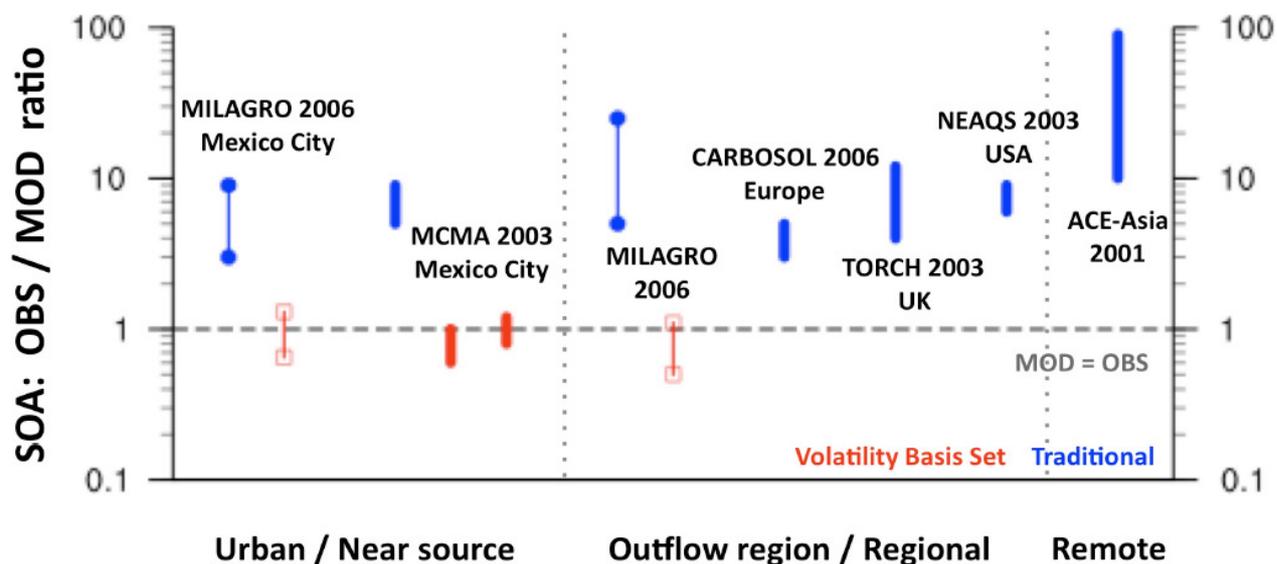
Des analyses par IRTF de l'AOS prélevées sur le terrain ont montré que l'ensemble des organosulfates représente 4% du carbone organique (Hawkins et al., 2010). Dans une autre étude basée sur la mesure de la différence entre le soufre total (organique et sulfate) et les sulfates, la proportion d'organosulfates serait comprise entre 5 et 10% du carbone organique (Tolocka et Turpin, 2012). Par exemple, l'utilisation d'analogues de synthèse pour des mesures quantitatives a montré que la concentration de l'organosulfate formé à partir du 2-méthyltétrol peut varier entre 5 et  $64 \text{ ng/m}^3$  en site urbain (Atlanta, USA) et rural (Yorkville, USA) (Chan et al., 2010b) Enfin, d'après leur structure, certains de ces composés peuvent être amphiphiles. Ils peuvent donc avoir des propriétés tensio-actives et affecter les propriétés de CCN des particules (Nozière et al., 2010).

En conclusion, ces mécanismes de vieillissement montrent que la compréhension de l'évolution de la matière organique au cours du temps doit être mieux documentée car la plupart des mécanismes impliqués sont encore mal compris (Hallquist et al., 2009). Enfin, pour évaluer les quantités de ces nouvelles espèces formées dans l'atmosphère et pouvoir les paramétrer en vue de leur inclusion dans les modèles, il est

nécessaire de connaître leur mécanisme de formation. Ceci ne peut être réalisé que par une analyse des composés présents dans l'AOS et par un suivi dans le temps de leur concentration, au cours des processus de vieillissement précités.

### 1.2.4 Modélisation de l'AOS

Mais, en dépit d'un nombre croissant d'études sur les processus de formation de l'AOS, les modèles basés sur un nombre restreint de composés modèles sous-estiment jusqu'à un facteur 100 les quantités d'AOS formées dans l'atmosphère (Volkamer et al., 2006).



**Figure 18.** Rapports des quantités d'AOS mesurées et modélisées suivant différents modèles Volatility Basis Set (en rouge) et les modèles traditionnels (en bleu) pour différentes études en fonction de l'âge photochimique de l'AOS (Hodzic et al., 2010).

La Figure 18 met en évidence les désaccords entre ces modèles et les mesures de terrain ainsi que l'incertitude qui entoure ces résultats. Dès la formation de l'AOS, la quantité déterminée par les modèles est sous-estimée. Par ailleurs, plus l'AOS vieillit et plus cette erreur augmente. De la même façon, l'incertitude associée à ce rapport augmente avec le vieillissement de l'AOS pour atteindre un ordre de grandeur de différence après plusieurs jours. Des efforts ont été faits pour améliorer ces modèles, en définissant des fractions dans l'AOS à partir de leur rapport O/C (Donahue et al., 2010). Ces améliorations ont diminué l'écart entre les concentrations de particules observées et trouvées par modélisation (représenté en rouge sur la figure 5) mais cela n'a pas comblé les lacunes théoriques qu'il existe sur la réactivité dans l'AOS. En effet, les réactions entre molécules en phase condensée doivent être prises en compte car la réactivité peut continuer

en phase condensée et déplacer l'équilibre de partage entre les différentes phases (Camredon et al., 2010). De plus, les modèles basés seulement sur les équilibres gaz-particules considèrent souvent la matière organique comme définitivement piégée dans l'aérosol négligeant l'évaporation de la matière organique condensée. Aussi, d'autres modèles utilisant une approche explicite pour décrire l'AOS, sous-estiment quant à eux, les quantités d'aérosols modélisés en chambre de simulation. Ces modèles s'appuient sur la connaissance ou à défaut l'estimation par des méthodes de calcul des réactions, de leurs constantes cinétiques, thermodynamiques pour déterminer les produits formés. La quantité d'aérosol formée est ensuite déterminée à partir des constantes thermodynamiques des produits formées (Aumont et al., 2005). Or ces modèles sous-estiment le plus souvent la quantité d'aérosol. Ceci montre que notre connaissance de la chimie n'est pas suffisante pour retrouver les quantités d'AOS observés sur le terrain et qu'il y a donc d'autres processus à prendre en compte.

Enfin, si certains modèles ont montré leur efficacité dans la modélisation de la masse d'AOS formé, la méconnaissance des mécanismes réactionnels et donc de la composition de l'AOS dans les modèles persiste. Il peut en résulter une mauvaise évaluation des impacts liés à ses propriétés. Ceci illustre encore une fois qu'il est nécessaire de décrire les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du vieillissement des particules.

## 1.2.5 Problématique

### 1.2.5.1 Analyse de la composition chimique de l'AOS

Nous avons vu au cours des précédents paragraphes que la connaissance de la composition chimique de l'AOS est un point essentiel dans la compréhension de ces propriétés et de ces impacts. Mais encore, la connaissance de la composition chimique au cours du temps est indispensable pour déterminer les mécanismes réactionnels prenant place dans l'AOS. Compte tenu des contraintes liées à l'analyse de ce mélange complexe, la composition chimique de l'AOS peut être déterminée avec une précision et une sélectivité variable suivant les techniques utilisées. Cette composition peut être décrite à plusieurs niveaux, allant d'une paramétrisation globale moyennant l'ensemble de sa composition chimique à une description moléculaire exhaustive.

- Analyse de l'aérosol au niveau global

Plusieurs paramètres peuvent être utilisés pour caractériser les propriétés de l'AOS en lien avec sa composition chimique. La mesure de sa volatilité ou de son facteur de grossissement à partir d'analyse différentielle de la distribution de l'aérosol (Tritscher et al., 2011) ou la mesure de son niveau d'oxydation O/C par spectrométrie de masse à haute résolution (Aiken et al., 2007) par exemple permettent de déterminer les propriétés des composés constituant l'AOS. Il est ainsi possible de, respectivement, quantifier l'évolution de la fraction de composés volatils, hygroscopique ou fortement oxydé. La composition chimique de l'aérosol peut-être classée suivant plusieurs fractions (HOA, SV-OOA, LV-OOA) à partir des fragments caractéristiques détectés par AMS ce qui permet de décrire la composition de l'AOS dans son ensemble. L'avantage de cette « approche globale » est qu'elle permet de caractériser l'ensemble de la matière organique et que les instruments utilisés pour mesurer ces paramètres possèdent une haute résolution temporelle. Cependant, si cette approche permet de bien visualiser l'influence de processus atmosphériques sur les propriétés de l'aérosol et les principales fractions qui le composent, elle ne donne pas d'information sur la nature exacte des espèces chimiques mises en jeu au cours du vieillissement de l'AOS et ne permet donc pas de connaître les composés et les mécanismes réactionnels intervenant au cours des processus étudiés. Les résultats obtenus par cette approche ne sont donc pas intégrables dans des modèles basés sur des mécanismes explicites.

- Analyse de l'aérosol au niveau fonctionnel

La présence de groupements fonctionnels particuliers peut être quantifiée dans la matière particulaire à partir d'analyses en spectrométrie UV/VIS (Walser et al., 2007) ou par infrarouge à transformée de Fourier (Hawkins et al., 2010). Ces techniques permettent de mesurer la quantité totale d'acide

carboxylique, aldéhyde, cétone, sulfate d'ester, etc. Les informations structurelles apportées sur la nature des composés présents dans l'AOS sont plus détaillées comparées aux paramètres globaux. Les avantages de cette approche sont qu'aucune étape séparative n'est nécessaire, cependant, la mise en solution de l'échantillon peut représenter une étape discriminante pour une partie de la matière suivant le solvant utilisé et seule la surface de la particule est analysée dans le cas d'une analyse sans mise en solution. Cependant, la capacité de l'aérosol à se présenter sous forme d'un noyau entouré par un film de composition chimique différente, peut entraîner un biais dans la détermination de la composition chimique de l'AOS. Aussi, même si la quantification de groupements fonctionnels permet de mettre en évidence des transformations chimiques pour des familles de composés dans l'AOS, certaines réactions sont difficilement observables par cette approche. C'est particulièrement le cas des réactions modifiant le squelette carboné des molécules comme les réactions d'accrétion. Cette approche ne permet donc pas d'étudier les mécanismes réactionnels de manière précise.

- Analyse de l'aérosol au niveau moléculaire

Le couplage de la spectrométrie de masse avec des techniques séparatives telles que la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide permet d'accéder à des composés constituant l'AOS individuellement et d'en déterminer la structure. L'élucidation de la structure des composés et leur quantification au cours du temps permettent de mettre en évidence leur réactivité d'établir les mécanismes réactionnels présents durant le vieillissement de manière explicite. Cependant cette approche nécessite de prélever une quantité de matière plus grande que dans les précédentes méthodes car les différentes molécules sont présentes en très petite quantité. Il peut donc en résulter une fréquence d'échantillonnage plus faible car le temps de prélèvement est plus long. Aussi, les techniques d'extraction utilisées pour solubiliser l'aérosol peuvent présenter une sélectivité vis-à-vis de certains composés suivant leur masse ou leur polarité par exemple. Pour limiter cet effet et éviter la perte d'informations au cours du traitement de l'échantillon, l'AOS doit être analysé avec plusieurs techniques complémentaires dont l'ensemble des composés détectés couvrent un nombre maximum de composés. D'autre part, l'identification des composés détectés peut présenter une difficulté dans cette approche car les informations apportées par la spectrométrie de masse sont parfois difficiles à interpréter. Afin d'aider l'identification des composés, il est possible d'utiliser des bibliothèques de spectre de masse ou d'utiliser des techniques d'ionisation complémentaires telles que l'impact électronique, l'ionisation chimique ou électrospray qui apportent des informations structurelles différentes. De plus, l'emploi de techniques d'analyse à très haute résolution permet aussi d'améliorer l'identification de la formule brute et l'utilisation de réactifs de fonctionnalisation facilite la mise évidence de groupements fonctionnels spécifiques. Enfin, l'inconvénient des techniques basées sur les prélèvements sur filtre est la présence d'artefacts positif et négatif (cf. 2.4) liés à la

modification des équilibres de condensation au cours du prélèvement. Il est donc nécessaire d'optimiser les prélèvements afin de quantifier ces artefacts et de les minimiser.

Ainsi, l'analyse de la composition chimique de l'AOS à un niveau moléculaire par spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie liquide ou gazeuse est le seul moyen de mener à bien une étude mécanistique sur le vieillissement de l'AOS. Dans le même but, la méthodologie utilisée pour former les particules représente également l'approche appropriée dans la stratégie permettant d'étudier le vieillissement.

#### **1.2.5.2 Simulation du vieillissement de l'AOS**

Compte tenu de la complexité de la composition chimique de l'atmosphère réelle et de sa variabilité, il paraît difficile d'effectuer des expériences répétables durant plusieurs heures en n'étudiant qu'un seul processus dans l'aérosol ambiant. En effet, il apparaît difficile de déterminer quels sont exactement les processus responsables de l'évolution des molécules d'intérêt si dans un même temps d'autres processus viennent perturber le système chimique que nous souhaitons étudier. De plus, la variabilité des conditions expérimentales dans l'atmosphère réelle est telle que la reproduction des expériences est difficile.

Ainsi, il est indispensable de travailler dans des conditions maîtrisées pouvant être répétées dans un but de confirmer les mécanismes proposés. De plus, il est nécessaire d'être seulement en présence des processus de vieillissement que nous souhaitons étudier et d'avoir un système en adéquation avec la stratégie analytique utilisée. Dans ces conditions, seules des études en laboratoire peuvent être envisagées.

L'inconvénient est que les outils classiques du laboratoire comme la verrerie avec un faible volume sont souvent accompagnés d'artefacts inhérents à l'impossibilité de se rapprocher des conditions atmosphériques réelles.

L'utilisation d'une chambre de simulation atmosphérique, optimisée pour l'étude de processus multiphasique, peut en revanche permettre l'étude de processus atmosphériques isolés de manière répétable, de pouvoir choisir les réactifs ainsi que les quantités utilisées pour simuler le vieillissement. La maîtrise du système chimique permet également de faciliter la stratégie analytique car les expériences peuvent être dimensionnées en tenant compte des contraintes instrumentales.

#### **1.2.5.3 Objectif de ce travail**

Face au manque de connaissances, concernant les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du vieillissement de l'AOS en présence d'un excès d'ozone, d'irradiation, de la formation d'un nuage et de la présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium et compte tenu des modifications de

propriétés que peuvent induire ces processus, il est nécessaire d'améliorer la compréhension de ces processus pour parvenir à les modéliser et à prévoir leurs effets sur l'AOS et ses différents impacts.

Dans ce but, la stratégie retenue est :

- d'étudier la formation d'AOS en milieu simplifié et contrôlé, donc en chambre de simulation atmosphérique,
- d'étudier des processus de vieillissement en présence d'irradiation, de formation d'un nuage et en présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium par comparaison avec un système de référence,
- de partir d'un précurseur dont la chimie en phase gazeuse est suffisamment bien connue pour permettre son découplage des processus de vieillissement ciblés,
- de construire des mécanismes à partir d'un suivi dans le temps de la composition chimique du milieu réactionnel à l'échelle moléculaire.

Les conditions expérimentales utilisées seront explicitées dans le chapitre 2. Et les mécanismes proposés dans le chapitre 3 ont vocation à être intégrés dans les modèles afin d'améliorer la modélisation de l'AOS et ses propriétés.



## 2 Matériel et méthode

Les objectifs que nous nous sommes donnés visent à la compréhension de la formation et du vieillissement de l'AOS par une analyse au niveau moléculaire de l'AOS au cours du temps avec comme précurseur modèle l' $\alpha$ -pinène et comme réaction de référence l'ozonolyse.

D'après la stratégie choisie, il est nécessaire de réunir une chambre de simulation permettant l'étude du vieillissement des particules en laboratoire ainsi que des techniques analytiques adaptées à l'analyse de la matière organique particulaire.

Pour ces problématiques, il n'existe pas encore de méthodes de référence ou d'instruments commerciaux directement utilisables. C'est particulièrement le cas des chambres de simulation atmosphériques ou des techniques d'analyse de l'AOS qui font l'objet de développements spécifiques. De ce fait, les choix qui ont été faits pour répondre à ces questions sont justifiés en analysant les précédents travaux liés à ces problématiques et en choisissant la méthode répondant au mieux à nos besoins.

L'ensemble des instruments et les protocoles qui ont été utilisés ainsi que leur validation, optimisation et adaptations aux besoins de notre problématique sont donc présentés dans cette deuxième partie.

### 2.1 La chambre de simulation

#### 2.1.1 Les différentes caractéristiques

Les chambres de simulation atmosphérique sont des outils utilisés à la fois pour valider des modèles de chimie atmosphérique et comme outils directs pour étudier les propriétés ou la réactivité des composés spécifiques dans des conditions atmosphériques données (Finlayson-Pitts and Pitts 1986). Ces chambres de simulation atmosphérique peuvent être utilisées pour étudier les processus en phase gazeuse et les processus multiphasiques (Akimoto et al., 1979; Cocker et al., 2001; Wagner et al., 2006; Li et al., 2007; Wang et al., 2011). Cependant, les études de processus multiphasiques doivent être réalisées dans des chambres spécialement élaborées à cet effet car elles possèdent des contraintes supplémentaires par rapport aux études de gaz seuls.

Les CSA peuvent se distinguer suivant plusieurs critères :

- les matériaux de construction,
- la rigidité du réacteur,
- la forme, le volume ou le rapport surface sur volume,
- le domaine de pression et de température utilisables.
- les sources d'irradiation,
- l'implémentation du réacteur à l'intérieur d'un laboratoire ou à l'extérieur.

Le type de paroi est un élément critique pour le choix d'une chambre de simulation car les matériaux disponibles ont des effets différents sur les composés chimiques présents dans le réacteur. Les phénomènes liés à la présence de paroi sont l'adsorption de gaz, l'impaction de particules, l'induction de réactions hétérogènes non voulues ou encore la désorption de composés présents sur les parois. L'existence même des parois ajoute donc des incertitudes aux expériences réalisées en chambre de simulation et leur nature chimique peut les amplifier lorsque ces phénomènes de réactivité ou de transfert aux parois ne sont pas maîtrisés et entrent en compétition avec les processus étudiés. Ainsi l'inertie des parois vis-à-vis du mélange réactionnel est importante dans le choix de la chambre. Il est cependant pratiquement impossible de les annihiler, il faut donc tout au du moins être capable de les quantifier afin d'en confronter l'étendue aux phénomènes étudiés.

En outre, il y a aussi un aspect technique comme la rigidité des parois qui permet de faire varier la pression du système pour simuler des processus atmosphériques comme la formation de nuages. De plus, le fait de pouvoir vider le réacteur par pompage permet d'éliminer des composés adsorbés aux parois et limite donc l'effet mémoire entre deux expériences successives. La capacité d'une chambre à adsorber des particules sur ses parois est également un paramètre qui influence la durée de vie des particules. La durée de vie recherchée doit être au moins supérieure à celle des particules présentes dans l'atmosphère qui est de 1 à 3 jours pour des particules de 20 à 5  $\mu\text{m}$  (Williams et al., 2002)

Il existe 3 types de matériaux principaux pour les parois des CSA.

Elles peuvent être en verre (pyrex, quartz), ce qui a très souvent été utilisé pour l'étude de la cinétique en phase gazeuse (Barnes et al., 1982; Behnke et al., 1988; Doussin et al., 1997). Compte tenu de la fragilité du matériau, le volume de ces chambres est de 1  $\text{m}^3$  maximum. Or, ce volume est trop petit et ne permet pas d'éliminer les interactions entre les particules et les parois.

Les parois peuvent également être en film téflon fluoroéthylène propylène (FEP). La souplesse, la légèreté et le coût de ce matériau par rapport au verre fait que les chambres en téflon ont souvent un volume beaucoup plus grand pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de mètre cube. De plus, ce matériau est très souvent utilisé car il est considéré comme inerte chimiquement. Cette propriété réduit donc les artefacts liés à la réactivité des composés avec les parois sans pour autant les annuler puisque les parois de téflon sont

souvent recouvertes d'un film organique plus ou moins réactif issu des expériences précédentes. Par ailleurs, il est transparent à la lumière entre 290 et 800 nm. Il permet donc d'étudier plus facilement la chimie multiphasique en présence d'irradiation solaire naturelle ou artificielle. Cependant ses propriétés électrostatiques ont tendance à réduire la durée de vie des particules dans le mélange réactionnel (Spicer, 1983; Kelly et al., 1985; Carter et al., 2005).

Enfin, les parois peuvent être faites en métal (inox, aluminium). La rigidité de ces matériaux permet de maintenir un vide poussé dans la chambre de simulation pour effectuer un nettoyage efficace. De plus, l'inertie de l'inox vis-à-vis des particules permet de limiter les pertes de particules aux parois et permet de conserver les particules en suspension pendant plusieurs heures (Akimoto et al., 1979; Wagner et al., 2006; Wang et al., 2011).

Le choix de la source d'irradiation est également un paramètre important pour bien simuler la chimie en présence de lumière. Le rayonnement utilisé en chambre de simulation peut soit directement provenir du soleil, soit provenir d'une source artificielle.

En effet, les chambres de simulation dont les parois sont transparentes à la lumière et exposées au soleil présentent évidemment un spectre d'irradiation idéal du point de vue du réalisme. Cependant ces réacteurs sont soumis aux perturbations météorologiques. Ainsi, il est difficile d'avoir des conditions rigoureusement répétables alors que les chambres utilisant une source de lumière artificielle bénéficient d'un « ensoleillement » répétable à volonté et dont la durée d'irradiation peut s'étendre au-delà de la journée. Plusieurs types de sources peuvent être utilisées (Carter et al., 1995).

- Les tubes à fluorescence UV sont des lampes à basses pressions de mercure enveloppées de composés phosphorescents dont la distribution spectrale est dépendante des composés phosphorescents utilisés comme le fluoroborate de strontium ou le disilicate de baryum. La faible divergence entre le spectre solaire et le spectre d'émission de ces lampes entre 350-430 nm où la majorité des composés absorbent la lumière fait qu'elle peuvent être utilisées pour simuler le rayonnement UV (Laity, 1971). Cependant Au-delà de 430 nm, le spectre d'émission de la lampe n'est plus fidèle au rayonnement solaire.
- Les lampes à UVA peuvent avoir une intensité similaire au rayonnement naturel dans les UV (de 300 à 430 nm) mais le maximum d'émission est trop décalé vers les basses longueurs d'ondes. Aussi seules quelques raies d'émission sont présentes dans le visible.
- Les lampes à incandescence à haute intensité (tungstène halogène) ont un spectre continu de 400 à 800 nm mais n'émettent pas ou très peu en dessous de 400 nm (Carter et al., 1995).
- Les lampes xénon à haute pression sont les seules sources de lumière possédant un spectre d'émission continu de 300 à 800 nm. De plus la forme de ce spectre est similaire au spectre solaire au niveau du sol dans ce domaine spectral. Il y a des raies intenses d'émissions atomiques

mais elles sont moins intenses que dans les autres sources lumineuses (Carter et al., 1995). Et ces lampes émettent également à des longueurs d'ondes inférieures à 290 nm mais cette émission peut être filtrée à l'aide d'un filtre optique (Finlayson-Pitts and Pitts 1986).

Compte tenu des objectifs de cette thèse, la chambre CESAM est parfaitement adaptée à notre étude. Comme nous le verrons ci-dessous, elle présente des caractéristiques qui en font un outil de choix pour l'étude du vieillissement atmosphérique de l'AOS : l'AOS est stable durant plusieurs heures (cf 2.1.2) dans la chambre de simulation ce qui permet d'étudier un vieillissement prolongé, de plus, il est possible de générer des nuages (cf 2.5.2), d'introduire des particules (cf 2.5.1.3), de bénéficier d'une irradiation réaliste (cf 2.1.2).

### 2.1.2 La chambre de simulation CESAM

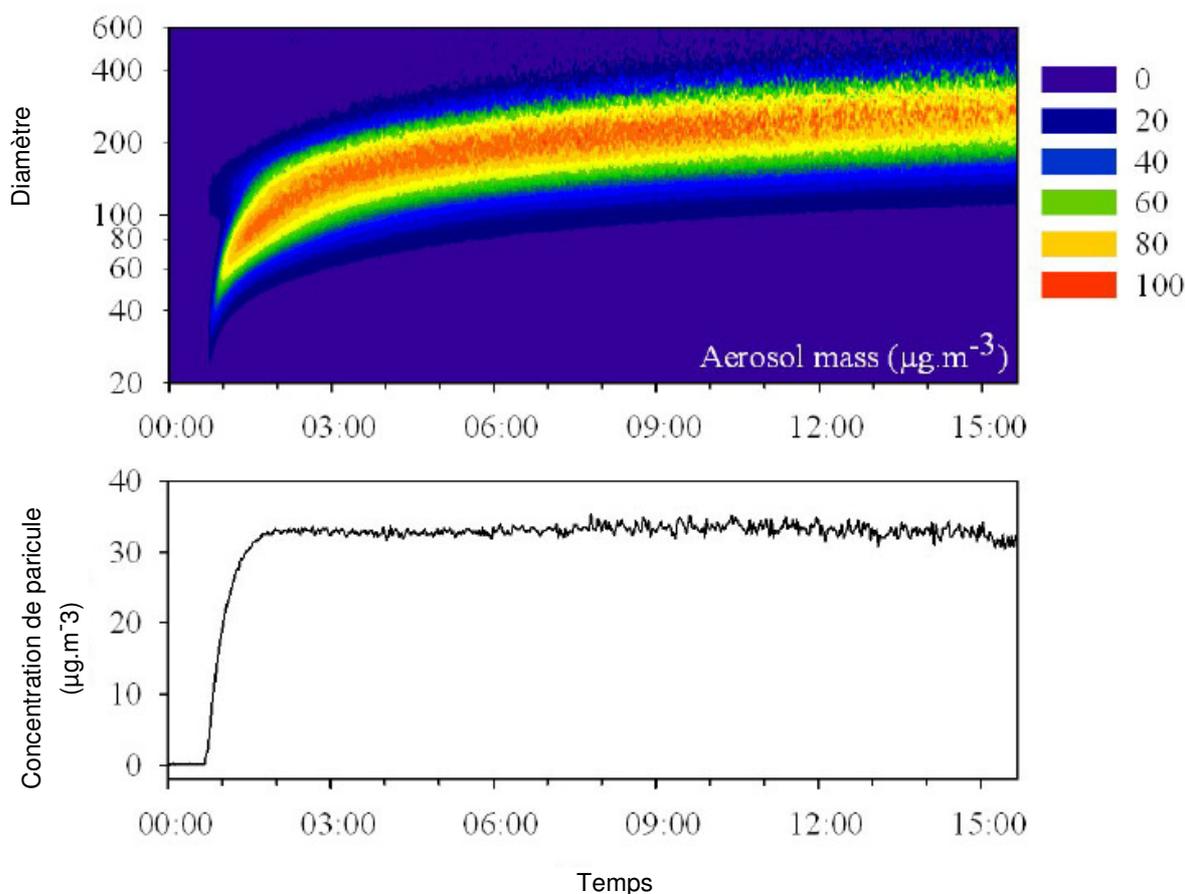
La chambre de simulation CESAM (Chambre de Simulation Expérimentale Atmosphérique Multiphasique) (Wang et al., 2011) a spécialement été conçue pour l'étude de processus multiphasiques. C'est un réacteur de 4,2 m<sup>3</sup> en acier inoxydable qui représente un outil de choix pour l'étude des AOS (Figure 19).



**Figure 19.** Vue de la chambre de simulation atmosphérique CESAM située au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques à l'Université Paris Est Créteil. On distingue, en haut, 3 lampes xénon, à droite, un analyseur infrarouge fixé sur la paroi de la chambre et en bas, les différents analyseurs de la phase gazeuse.

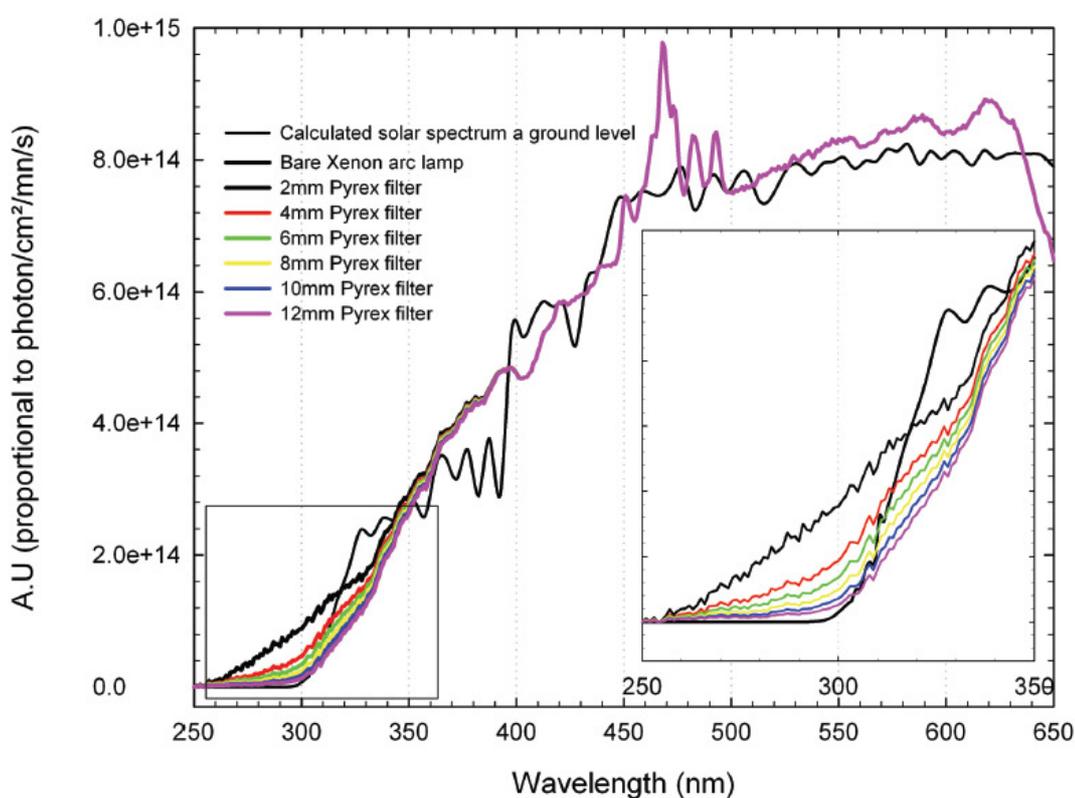
La présence de ports de prélèvement permet l'ajout d'un grand nombre d'outils analytiques permettant de quantifier les espèces présentes dans le milieu réactionnel et d'effectuer des prélèvements de phase gazeuse ou particulaire pour des techniques d'analyses hors ligne. Il est également possible d'y introduire ou d'y générer des oxydants atmosphériques tels que  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$  ou  $\text{OH}$ . Enfin, des particules peuvent y être injectées directement pour ensemercer le milieu réactionnel. La chambre CESAM est également dotée de fonctionnalités plus rares par rapport aux chambres de simulation utilisées dans les autres laboratoires. En effet, comme la chambre est en acier inoxydable, elle est faite de matériaux conducteur et elle est reliée à la terre. Il y a donc très peu d'accumulation de charges électrostatiques. Les forces électrostatiques sont donc négligeables dans le comportement physique des particules. De ce fait, la durée de vie de l'aérosol dans CESAM peut aller jusqu'à 4 jours. Les mesures de la Figure 20 représentent la concentration en particules calculée au cours du temps à partir des mesures effectuées par SMPS.

Aussi, la rigidité des parois permet également d'obtenir un vide poussé (jusqu'à  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar) dans le réacteur pour éliminer les composés susceptibles de rester dans la chambre entre chaque expérience et permet donc de limiter les effets mémoires.



**Figure 20.** Concentration d'aérosol et distribution en masse durant une expérience de génération d'AOS dans CESAM à partir de l'ozonolyse de 100 ppbv de sabinène. En haut : la distribution d'aérosol mesurée par SMPS ; En bas : la concentration massique de particules calculée à partir des mesures SMPS (Wang et al., 2011).

De plus, la conception de la chambre est compatible avec les conditions de vieillissement que nous avons choisies car il est aussi possible d'étudier l'influence de la formation d'un nuage par détente adiabatiques réalisées à une humidité relative élevée du fait de la rigidité des parois. Enfin les lampes à arc de xénon utilisées pour irradier le milieu réactionnel imitent fidèlement le rayonnement solaire grâce à l'emploi de filtre UV ce qui permet d'étudier un vieillissement photochimique réaliste de l'aérosol. Le spectre d'émission des lampes est représenté sur la Figure 21 et peut être comparé au spectre du rayonnement solaire au sol. Le choix de l'épaisseur des filtres en pyrex permet d'ajuster l'intensité du rayonnement en dessous de 350 nm. Des filtres de 8 mm ont été utilisés au durant les expériences.



**Figure 21.** Comparaison de spectres d'irradiation. La courbe noire représente le spectre solaire calculé pour un 21 juin à l'équateur. Les courbes de couleurs représentent le spectre des lampes avec des filtres pyrex de différentes épaisseurs (Wang et al., 2011).

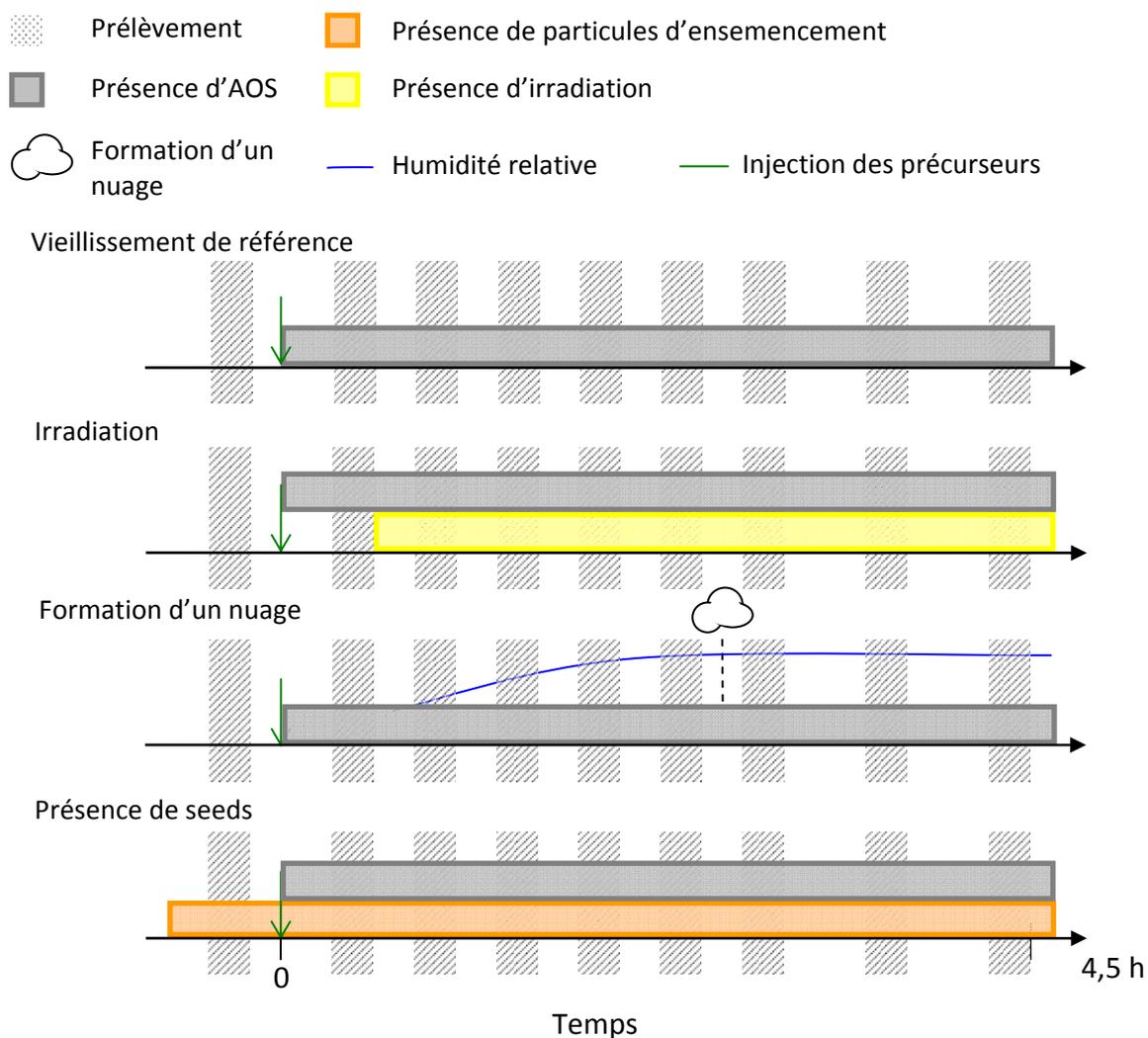
CESAM est donc la chambre de simulation idéale pour mener à bien ce travail et étudier les processus de vieillissement dans les conditions que nous avons choisies.

## 2.2 Choix du système étudié et principes des expériences

Comme il a été montré dans la première partie, l'AOS est principalement d'origine biotique (Kanakidou et al., 2005). L'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, du fait de ses rendements en aérosol organique secondaire, des taux d'émission atmosphérique de ce précurseur et, plus prosaïquement, de la disponibilité commerciale de certains de ses produits d'oxydation, a progressivement acquis le statut de système- modèle pour simuler l'AOS comme en témoigne la richesse de la littérature à son sujet (Glasius et al., 1999; Yu et al., 1999; Cocker et al., 2001; Jaoui et Kamens, 2001; Winterhalter et al., 2003; Jaoui et Kamens, 2003a; Iinuma et al., 2004; Gao et al., 2004a; Jaoui et al., 2005; Claeys et al., 2007; Pinho et al., 2007; Pathak et al., 2007b; Yu et al., 2008; Saathoff et al., 2009). Il s'agit certainement des AOS dont la composition chimique a été le plus investiguée et pour lesquels la diversité des processus de formation a été le plus étudiée. Il constitue donc un point de départ solide pour approfondir la chimie des AOS en se focalisant sur son vieillissement. De plus certaines travaux ont déjà mis en évidence la formation d'oligomères (Gao et al., 2004a) ou des organosulfates (Surratt et al., 2008) dans l'AOS formé par l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène.

C'est pour cette raison que les processus de vieillissements proposés en début de chapitre seront étudiés sur l'AOS formé à partir de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. La concentration de réactif utilisée est de 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène qui correspond environ approximativement à la somme de la concentration en VOC dans une atmosphère moyennement polluée (Shah et Singh, 1988). Afin de faire réagir la totalité du précurseur organique et pour étudier l'effet de la présence d'ozone sur l'AOS, l'ozone est introduit en excès stœchiométrique (5:1). L'AOS est ensuite exposé à différentes conditions de vieillissement. Le principe des expériences est résumé sur la Figure 22. Le système de référence est une exposition à un excès d'ozone pendant plus de 4 heures. Dans le cas du vieillissement en présence de lumière, les lampes sont allumées dès la fin du premier prélèvement d'AOS jusqu'au dernier. Dans le cas du vieillissement avec la formation d'un nuage, de la vapeur d'eau est introduite après le premier prélèvement d'AOS jusqu'à 90% d'humidité relative, puis un nuage est formé par détente. Lors du vieillissement en présence de sulfate d'ammonium, (cf 2.7.1.3) les particules inorganiques sont introduites par nébulisation avant l'introduction des réactifs.

Dans ces expériences, le suivi de la concentration des composés est effectué par une série de prélèvements débutant avant l'introduction du précurseur pour caractériser l'état initial du milieu réactionnel (blanc). Il se poursuit ensuite par 8 prélèvements réalisés dès la formation de l'AOS lorsque la masse d'AOS est stabilisée (soit environ 20 minutes après l'introduction du précurseur) jusqu'à la fin du vieillissement, avec un prélèvement de 10 minutes toutes les 20 minutes pour les 6 premiers prélèvements puis un prélèvement toutes les heures pour les deux derniers prélèvements afin d'avoir un suivi sur une longue durée tout en limitant le nombre total de filtre. La durée de ces prélèvements est contrainte par la masse de particules à prélever afin d'avoir suffisamment de matière à analyser. (cf 2.3.4).



**Figure 22.** Principe des différentes expériences de vieillissement de l’AOS. Les zones pointillées représentent les prélèvements, les zones grises, la formation des particules et leur vieillissement, la zone orange, la présence de particules de sulfate d’ammonium, la zone jaune, la présence d’irradiation, le trait bleu, l’humidité relative, et le nuage, le moment où la détente est effectuée.

Comme les expériences en chambre de simulation sont susceptibles de présenter des artefacts, une seconde série d’expériences a été réalisée. En effet, contrairement à l’atmosphère réelle, le volume de la chambre est limité. De ce fait, les composés gazeux sont susceptibles de s’accumuler jusqu’à atteindre leur concentration de saturation et de condenser (Kroll et Seinfeld, 2008). Afin d’évaluer la présence de ce type d’artefact dans notre étude, la seconde série d’expériences a été réalisée avec des quantités de précurseurs moins élevées. Aussi la durée du vieillissement a été augmentée, de manière à effectuer les prélèvements à un niveau d’avancement identique entre les expériences effectuées à haute concentration et à basse concentration de précurseur. Pour avoir suffisamment de matière à prélever dans ces expériences, 50 ppbv d’ $\alpha$ -pinène ont été utilisés. Aussi, pour avoir le même rapport stœchiométrique entre les deux réactifs

initiaux, 250 ppbv d'ozone ont été utilisés. Ces conditions conduisant à une production d'AOS moindre, le nombre de prélèvements a été diminué pour ne pas trop réduire la quantité de particules dans le réacteur. L'aérosol a donc été prélevé après sa formation, après le début du vieillissement (allumage des lampes, formation du nuage et à des temps identique dans deux autres expériences) et en fin d'expérience seulement. Un prélèvement présent en continu tout au long du vieillissement a été ajouté dans ces expériences de manière à avoir suffisamment de matière pour détecter les espèces formées en très petite quantité. De cette manière, le vieillissement des particules à basse concentration de précurseur a été étudié pendant 22 heures.

## **2.3 Instrumentation et protocoles analytiques**

### **2.3.1 Description physique de la phase gazeuse**

#### **2.3.1.1 Mesure de pression**

Deux baratron® sont connectés à CESAM pour mesurer en continu la pression absolue dans le réacteur. Deux Baratron® de MKS™ (MKS, 622A et MKS, 626A) permettent d'enregistrer la pression de 1 bar à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  bar. Par ailleurs, une jauge de pression Combi Gauge Inficon™ (Sky Hot company) couplée avec un baratron de Combivac® IT23 (Leybold Company) permet d'enregistrer la pression de la chambre de 1,5 à  $1 \cdot 10^{-8}$  bar. Ces dispositifs permettent l'asservissement d'un régulateur de débit massique permettant de maintenir automatiquement la pression constante au cours des expériences malgré les divers prélèvements. Dans nos expériences de l'azote était ainsi continuellement injecté à un débit dit « de compensation » qui est enregistré en permanence. C'est ce débit de compensation qui est ensuite utilisé (cf 2.7.3) lors du traitement des données pour corriger les effets de la dilution sur les concentrations mesurées.

#### **2.3.1.2 Mesure de l'humidité relative et de la température**

Un transmetteur à microprocesseur Vaisala HUMICAP® de HMP234 (Vaisala Oyj, Finlande) est connecté à CESAM pour mesurer la température et l'humidité relative (HR) dans l'enceinte. La jauge a été conçue pour des mesures dans un milieu pressurisé ou sous vide. Sa précision est de 0,1°C à 20°C. Ce capteur est ré-étalonné régulièrement. Il faut cependant remarquer que les indications de température et de pression ont des temps de réponse relativement importants (de l'ordre de 3 minutes) et donc, en cas de changement rapide, comme lors d'une détente destinée à provoquer la formation d'un nuage par exemple, leurs indications peuvent être temporairement erronées.

## 2.3.2 Description chimique de la phase gazeuse

### 2.3.2.1 Mesure par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le développement de la spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) au début des années 70 a permis d'améliorer considérablement la détection des espèces traces atmosphériques. Elle présente de nombreux avantages par rapport à la spectrométrie dispersive comme le fait d'avoir un meilleur rapport signal-sur-bruit, à temps d'observation égale, une meilleure résolution et une plus grande précision en longueur d'onde.

L'IRTF offre une sensibilité permettant de détecter des composés à des concentrations de quelques ppbv, la possibilité d'identifier les différents composés mesurés si leur spectre de référence est connu, une détection 'in-situ' et une grande rapidité d'acquisition. Dans nos conditions, beaucoup d'espèces traces restent indétectables car leurs concentrations sont trop faibles.

Le spectromètre Bruker™ Tensor 37® (BRUKER OPTIK GMBH) est constitué d'un interféromètre stabilisé, d'une séparatrice en KBr, d'un détecteur mercure cadmium tellure (MCT) refroidi à azote liquide, et d'une source globar (IR moyen et IR proche). L'ensemble permet l'acquisition de spectres de 650 à 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectromètre IRTF est posé sur une plateforme rigide solidaire du corps de la chambre au niveau intermédiaire afin de limiter les effets des vibrations provenant du système de pompage, du ventilateur, ainsi que des vibrations provenant du sol. Cette voie d'analyse IRTF comporte une cellule multiréflexion, dite de 'White' (White, 1976) qui permet au faisceau lumineux de traverser plusieurs fois le réacteur, et ainsi d'augmenter le trajet optique afin d'augmenter la sensibilité de la mesure.

Les éléments de base de la cellule multiréflexion sont trois miroirs d'or de haute réflectivité (environ 0,97): un miroir rectangle dit 'de front' ayant une dimension de 0,2x0,4 m et deux miroirs jumeaux sphériques de diamètres de 0,2 m. Ils sont installés face à face sur deux flasques à l'intérieur de la chambre. Les miroirs dans CESAM ont été réglés de manière à avoir 47 point focaux. Le nombre de réflexions du signal permet d'avoir un trajet optique de 192 m dans le réacteur.

L'atténuation d'une lumière incidente après passage dans une cellule de longueur (L) contenant un composé i de concentration ( $C_i$ ) est définie par l'équation suivante (loi de Beer-Lambert) :

$$A_i = \sigma_i * L * C_i = - \ln(T_i) \quad (\text{Équation 6})$$

Où l'absorbance ( $A_i$ ) et la transmittance ( $T_i$ ) sont des grandeurs sans unité. Elle varie selon la nature du milieu et de la longueur d'onde incidente fonction de la concentration (C, en molécule. $\text{cm}^{-3}$ ), de la longueur du trajet optique (L, en cm), et de la faculté des molécules présentes à absorber le rayonnement à la longueur d'onde considérée ( $\sigma$ , en  $\text{cm}^2.\text{molécule}^{-1}$ ). Les sections efficaces  $\sigma$  sont propres à chaque molécule. Il est ainsi possible de déterminer les concentrations inconnues d'un ou plusieurs éléments dans un milieu donné.

Lorsqu'il est utilisé pour détecter des composés à de très faibles concentrations, le détecteur infrarouge peut être une grande source de bruit dans la mesure. En effet, à température ambiante, celui-ci émet naturellement du rayonnement infrarouge qui s'ajoute au signal détecté. Il est possible de réduire la quantité d'infrarouge émis par le détecteur en le refroidissant avec de l'azote liquide. C'est grâce à cette technique qu'il est possible d'atteindre une limite de détection de quelques ppbv.

En outre, une partie de notre voie infrarouge de White d'environ 2 m de longueur se situe à l'extérieur de la chambre. Il s'agit des optiques de transfert. Cette partie est constituée par deux systèmes optiques symétriques, composés de plusieurs miroirs sphériques qui permettent de guider verticalement les faisceaux IR pénétrant dans la chambre à partir de la source du spectromètre et sortant de la chambre pour atteindre finalement le détecteur. Cette partie extérieure est entièrement contenue dans un caisson transparent (Altuglas®). Ce caisson est balayé en continu par de l'azote, obtenu par évaporation d'azote liquide comprimé, avec un débit constant de 120 L.h<sup>-1</sup> environ. Ceci permet de retirer les gaz atmosphériques présents dans la partie externe de CESAM qui pourraient apparaître dans les mesures.

Au cours de ce travail, les spectres infrarouges ont été mesurés de 600 cm<sup>-1</sup> à 5000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 0,5 cm<sup>-1</sup>. L'acquisition continue a été effectuée en enregistrant une moyenne de 100 spectres toutes les 5 minutes.

### **2.3.2.2 Mesure de la concentration d'ozone**

Un analyseur d'ozone commercial (APOA-370, Horiba™) permettant de suivre en continu la concentration d'ozone est connecté à la chambre CESAM. Le principe de cet instrument est de mesurer la concentration d'ozone par absorption en utilisant un faisceau UV non-dispersé. Le temps de réponse de l'APOA-370 est d'une dizaine de secondes. L'analyseur enregistre une mesure toutes les minutes, le débit de prélèvement est de 1 L.min<sup>-1</sup> et la limite de détection est de 500 ppt. Pour obtenir des mesures fiables et réduire les décalages, la calibration automatique du zéro est assurée par l'appareil. La performance de cet analyseur a été confirmée par d'autres mesures effectuées avec un autre analyseur d'ozone commercial (Thermo Environment) dont la mesure se fait également par absorption UV avec un pas de temps de 5 secondes, un débit de prélèvement de 1 L.min<sup>-1</sup> et une limite de détection de 500 ppt.

Il faut remarquer que certains composés présents dans la chambre de simulation sont susceptibles d'absorber dans l'UV, ainsi la présence de ces composés peut produire des interférences dans la mesure de l'ozone. Pour vérifier la présence ou non de composés interférents avec les mesures et pour corriger la concentration mesurée le cas échéant, il est possible de calculer la concentration de l'ozone par infrarouge à transformée de Fourier.

### 2.3.3 Description physique de la phase particulaire

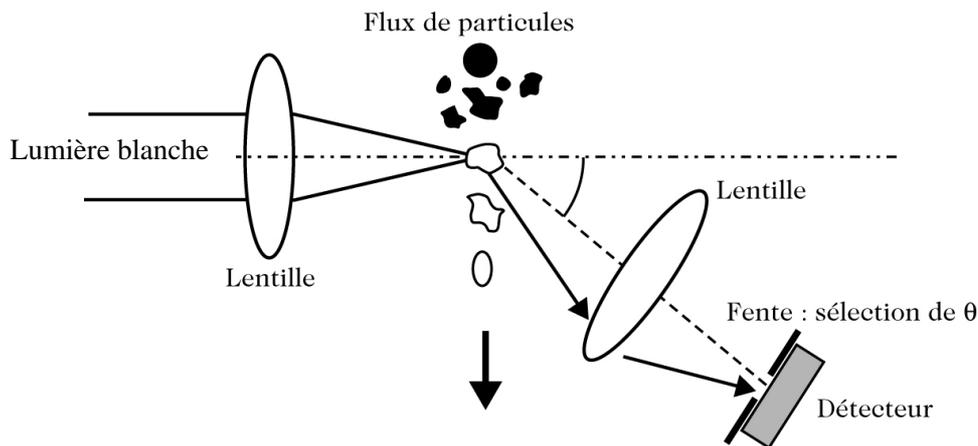
La taille des particules et leur concentration ont été mesurées avec deux instruments différents,

- soit par un analyseur différentiel à mobilité électrique (DMA) couplé à un compteur de particules de condensation (CPC) l'ensemble formant un granulomètre à balayage en mobilité (SMPS),
- soit par un compteur optique.

Chacun de ces instruments permet d'accéder à des grandeurs proches (la granulométrie en nombre) mais dans des domaines de tailles très complémentaires.

#### 2.3.3.1 Analyse par compteur optique

Le compteur optique de particules est fondé sur la mesure de l'intensité diffusée par une particule. La Figure 23 représente le schéma du principe d'un compteur optique.



**Figure 23.** Compteur optique de particules. Le faisceau du laser est diffusé par les particules vers le détecteur qui permet de calculer le diamètre des particules mesurées (Delmas et al., 2005).

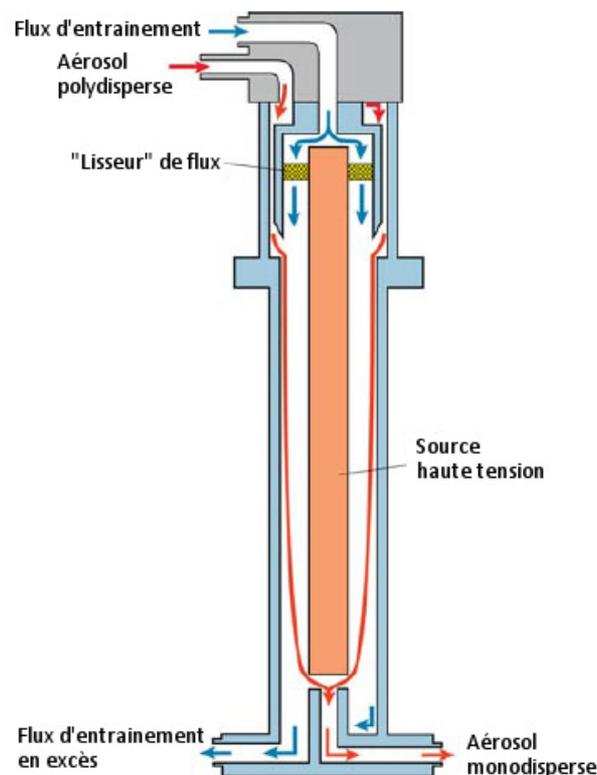
Il est utilisé pour détecter les aérosols dans des conditions sèches à très humides. Un faisceau laser est focalisé sur un volume de mesure dans lequel passent les particules prélevées. Ces particules diffusent la lumière incidente dans toutes les directions. La quantité de lumière diffusée à un angle  $\theta$  est focalisée par une lentille puis amplifiée par photomultiplicateur. C'est cette quantité de lumière diffusée qui permet de déterminer le nombre de particules prélevées et leur distribution en taille à partir de spectres de diffusion angulaire référence avec différents indices de réfraction et facteurs de forme. Le compteur optique Palas® Welas digital 2000™ peut détecter des particules de 300 nm à 10.5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le détecteur est solidaire de CESAM ce qui permet de minimiser le transport des particules à travers un tube de prélèvement. L'analyseur a été modifié par le constructeur pour fonctionner avec un débit de 2  $\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$  pour limiter la dilution du mélange réactionnel par prélèvement.

### 2.3.3.2 Analyseur différentiel de mobilité électrique

La mesure des particules dans CESAM est effectuée avec un Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), c'est un couplage entre un analyseur à mobilité différentielle électrique, (DMA TSI™, modèle 3080) et un compteur de particules par condensation (CPC) de butanol, (TSI™, modèle 3010). La Figure 24 illustre le principe de fonctionnement du DMA. Avant d'entrer dans le DMA, les particules passent par un impacteur afin de supprimer les particules de grande taille par impaction. Les particules sont ensuite chargées à l'aide d'une source radioactive (<sup>85</sup>Kr) afin de pouvoir sélectionner les particules grâce à une source haute tension située en aval. Le flux de particules chargées entre ensuite dans le DMA. En négligeant la gravité, l'inertie des particules et sachant que la diffusion est de faible intensité, le mouvement des particules est déterminé par la vitesse du fluide porteur et par la vitesse limite de dérive  $\vec{U}$  du champ électrique  $\vec{E}$  :

$$\vec{U} = Bqe\vec{E} \quad (\text{Équation 7})$$

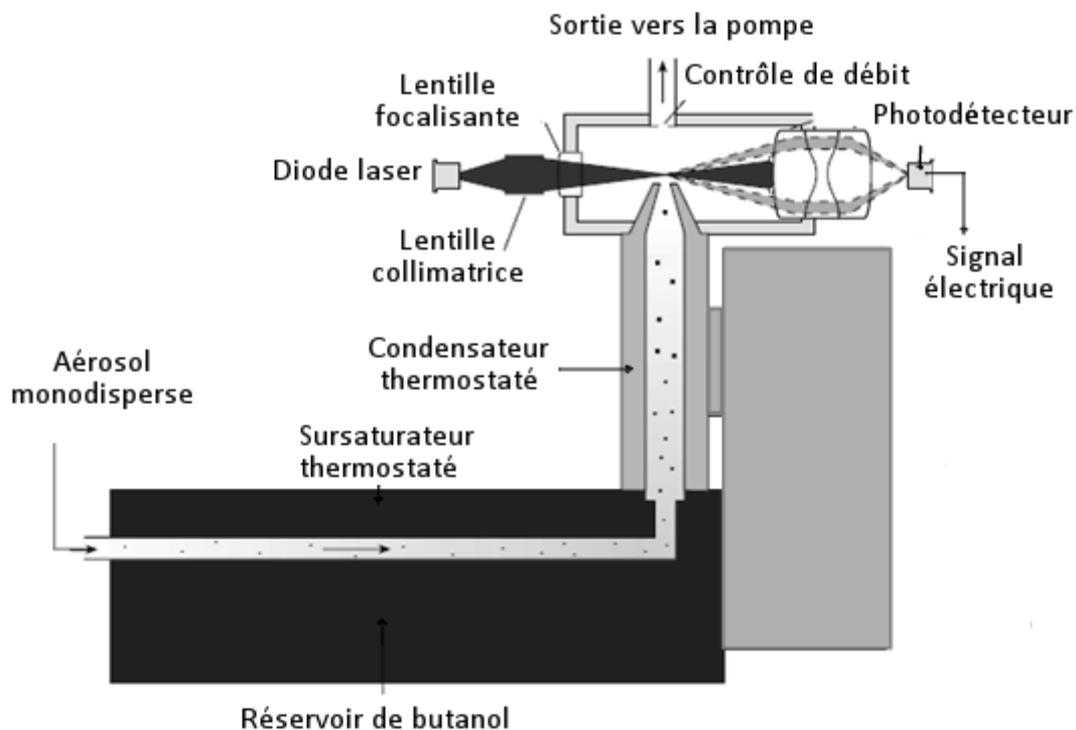
où  $B$  est la mobilité dynamique, inversement proportionnelle au diamètre de la particule et  $qe$  est la charge électrique de la particule. Pour une tension donnée seules des particules d'une mobilité dynamique correspondante peuvent atteindre le CPC. De cette manière, un balayage en tension sur la source dans le DMA permet d'envoyer au CPC un aérosol monodisperse de diamètre connu.



**Figure 24.** Principe de fonctionnement du DMA, le flux de particules monodisperse est envoyé dans le compteur de noyaux de condensation (Manuel TSI 3080).

Le « lisseur » de flux permet de maintenir le flux d'air entraînant les particules dans un état laminaire. Comme le CPC fonctionne à débit constant, l'excès d'air prend une autre sortie puis il renvoyé dans le DMA de la colonne. Le flux d'entraînement fonctionne donc en circuit fermé dans le SMPS. De plus, au cours de sa circulation dans le SMPS le flux d'entraînement est filtré et séché. L'aérosol mesuré est donc séché dans le DMA au cours de sa mesure. L'eau contenue dans l'aérosol est donc supprimée au cours des mesures effectuées avec une haute humidité relative. Compte tenu de l'importance des mouvements browniens pour les particules de petites tailles, il n'est pas possible de mesurer des particules de taille inférieure à 10 nm. De même, la gravité ne peut plus être négligée pour les particules supérieures à 1  $\mu\text{m}$ . Ces deux valeurs constituent les limites de la gamme de taille mesurée par l'instrument.

Le compteur de noyaux de condensation, a pour fonction de déterminer la concentration en nombre de particules sortant du DMA. Le principe de fonctionnement est présenté sur la Figure 25. Le réservoir saturé de butanol est utilisé et pour faire grossir les particules plus petites et pour faciliter leur détection par le compteur optique. Le flux d'air est saturé en butanol à l'entrée du CPC puis il est refroidi de manière à faire condenser le butanol sur les particules. La concentration massique est ensuite calculée à partir du diamètre fixé par le DMA et en supposant une densité théorique des particules analysées.



**Figure 25.** Compteur de noyaux de condensation (TSI™, modèle 3010). L'aérosol monodispersé entre par le réservoir contenant du butanol. L'air saturé en butanol sortant du réservoir est refroidi afin de faire condenser le butanol sur les particules qui sont ensuite comptées par le détecteur optique.

Dans nos conditions d'utilisation, cet instrument permet d'enregistrer la distribution granulométrique des particules en volume, en nombre, ainsi qu'en taille dans une gamme de tailles variant de 19 nm à environ

850 nm. Pour limiter la perte de particules dans les tubes de prélèvement, le SMPS a été installé le plus près possible du réacteur, et le tuyau de prélèvement reste toujours horizontal afin d'éviter les angles susceptibles de supprimer les particules par impaction. Le balayage des différentes classes de taille s'effectue en 120 s auxquels il faut ajouter 15 s avant d'effectuer un nouveau balayage. Le débit de prélèvement est de  $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et le débit d'entraînement des particules est de  $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ainsi, la distribution granulométrique est divisée en 64 classes de taille et la limite de détection des particules est d'une centaine de particules. $\text{cm}^{-3}$ .

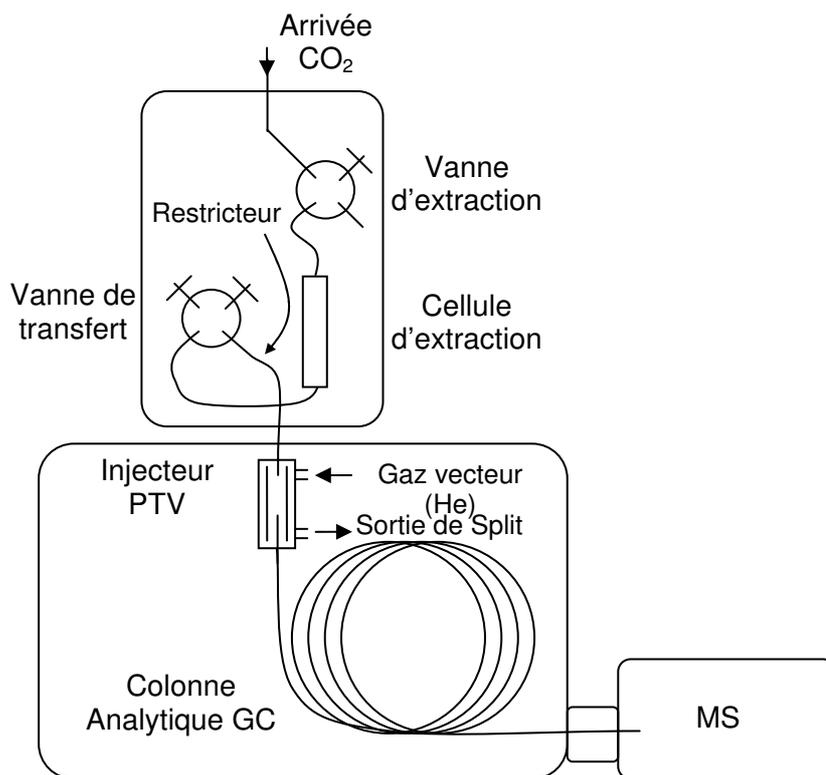
### **2.3.4 Description chimique de la phase particulaire**

La description chimique de la phase particulaire est effectuée à l'aide de deux instruments et est basée sur le prélèvement de particules sur un filtre suivi d'une extraction de la matière particulaire puis d'une analyse par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse. Ces deux techniques sont :

- l'extraction des particules par  $\text{CO}_2$  supercritique couplée en ligne à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse,
- l'extraction des particules par méthanol pressurisé suivie d'une analyse par chromatographie liquide ultrahaute performance couplée à la spectrométrie de masse.

#### **2.3.4.1 Analyse par extraction au fluide supercritique couplée en ligne à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (SFE-GC-MS)**

La SFE-GC-MS est une technique d'analyse de particules par extraction en phase supercritique couplée en ligne à la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse. Ce couplage en ligne entre l'extraction et l'analyse n'est pas disponible dans le commerce, l'instrument a été réalisé au LISA au cours d'une précédente thèse (Chiappini, 2006) et modifié au cours d'un stage de M2 par Stéphanie Rossignol en 2008. Sa validation, sa fiabilisation et sa première mise en œuvre en revanche ont été conduites au cours de ce travail. Le système analytique est schématisé Figure 26. Il est composé d'une pompe Teledyne ISCO modèle 260D, d'un four contenant et d'un chromatographe Varian® CP3800 couplé à un spectromètre de masse Varian® MS1200.

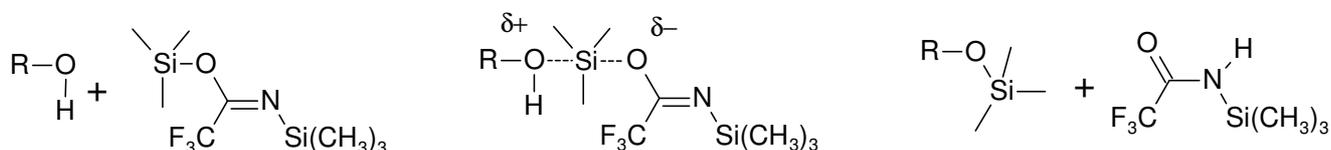


**Figure 26.** Schéma de l'instrument SFE-GC-MS. Le CO<sub>2</sub> délivré par la pompe arrive dans la cellule située dans le four contenant les vannes et la cellule d'extraction dans laquelle se déroule l'extraction. Le CO<sub>2</sub> et les analytes sont ensuite envoyés dans un chromatographe Varian® CP3800 couplé à un spectromètre de masse Varian® MS1200.

Le principe général consiste à identifier et quantifier les différents composés présents dans la matière particulaire déposée sur un filtre. Le filtre est placé dans une cellule d'extraction qui est ensuite remplie avec un solvant afin de solubiliser les composés piégés sur le filtre. Le solvant et les analytes extraits sont ensuite envoyés dans un chromatographe en phase gazeuse qui sépare les différents analytes. Les molécules sont ensuite identifiées et quantifiées par spectrométrie de masse.

Le couplage en ligne entre l'extraction, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse permet de minimiser les manipulations du filtre de prélèvement, ce qui permet de minimiser aussi les contaminations et d'augmenter la sensibilité car l'intégralité de l'échantillon est transférée au détecteur. Le fluide utilisé pour l'extraction, le CO<sub>2</sub> supercritique, possède un fort pouvoir de solvant du fait de sa haute densité, son grand coefficient de diffusion lui permet de s'infiltrer entre les fibres du filtre pour mieux solvater les analytes à extraire. Le CO<sub>2</sub> est un solvant apolaire. De fait, il est moins efficace pour solubiliser les composés les plus polaires. Par conséquent, une étape de fonctionnalisation des groupements les plus polaires a été ajoutée afin de réduire leur polarité. Cette fonctionnalisation se fait in situ (pendant l'étape d'extraction) avec de la bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA). Ce réactif réagit avec les composés

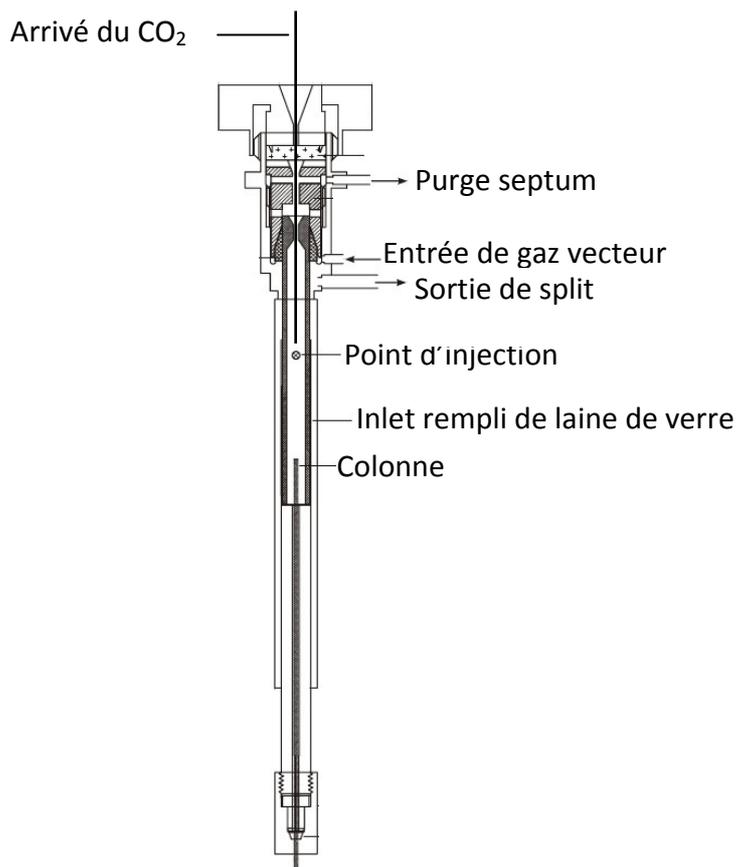
possédant des fonctions hydroxyles (-OH) ou acides carboxyliques (-COOH). La fonctionnalisation représentée sur la Figure 27 se fait par attaque nucléophile sur l'atome de silicium, elle est favorisée par le groupement de départ stabilisateur de la charge négative de l'état de transition.



**Figure 27.** Réaction de dérivation des composés hydroxylés par la BSTFA (Knapp, 1979).

L'analyse se déroule en plusieurs phases. D'abord le filtre est placé dans une cellule d'extraction (Jasco EU-1 6632-H104A) de 1,5 mL avec 5  $\mu$ L d'une solution de tridécano (SIGMA Aldrich >99,5%) et d'acide ortho-toluïque (FLUKA >99.5) à 20 ng/ $\mu$ L. Ces deux derniers composés sont les étalons internes utilisés pour une analyse quantitative.

Le tridécano est utilisé pour quantifier les composés non-fonctionnalisables et l'acide ortho-toluïque est utilisé pour quantifier les composés fonctionnalisables et donc tenir compte de l'efficacité de la fonctionnalisation. Ensuite, 5  $\mu$ L de BSTFA sont ajoutés sur le filtre pour fonctionnaliser les alcools et les acides carboxyliques. La cellule est ensuite placée dans un four d'extraction et remplie de CO<sub>2</sub> supercritique à 300 bar, l'ensemble est maintenu à 60°C. Pendant cette première phase de 40 minutes dite d'extraction statique, les analytes sont solvatés et fonctionnalisés. Le CO<sub>2</sub> et les analytes sont ensuite transférés via un restricteur (Varian Fused Silica Tubing  $\phi_i=0.025$  mm) vers l'injecteur du chromatographe qui est maintenu à -20°C, par un refroidissement à l'azote liquide contrôlé par le chromatographe, et à pression atmosphérique. A cet instant, le CO<sub>2</sub> n'est plus supercritique. Les analytes sont donc piégés dans l'injecteur (Varian CP-1079) pendant que le CO<sub>2</sub> est détendu et évacué sous forme gazeuse par la sortie de « split » (Figure 28). La cellule d'extraction est alors balayée pendant 15 minutes avec du CO<sub>2</sub> afin de transférer la totalité des analytes, il s'agit de la phase d'extraction dynamique. La température de l'injecteur est ensuite portée à 280°C en deux minutes et les analytes sont transférés rapidement avec un « pulse » d'hélium de 1,34 psi dans une colonne capillaire (Varian VF-5ms, L = 30 m,  $\phi_i = 0,25$ mm, CP8944). La température du four est maintenue à 60°C pendant 10 minutes afin d'éluer toute la BSTFA avant que le spectromètre de masse passe en mode détection. La température du four augmente ensuite de 60°C à 280°C à 10°C/min avec un débit de gaz vecteur constant. Après séparation, les composés sont détectés dans un spectromètre de masse (Varian MS 1200 Quadrupole) muni d'une source à impact électronique ou à ionisation chimique avec une pression de 4 torr de méthane et d'un quadripôle analysant les ions de 50 à 800 m/z en mode balayage ou sélection d'ions.



**Figure 28.** Schéma détaillé de l'injecteur. Les analytes arrivent au point d'injection et sont retenus dans la laine de verre et le CO<sub>2</sub> est évacué par la sortie de split.

L'identification des espèces se fait, dans le meilleur des cas par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse obtenus pour des étalons commerciaux ou synthétisés. A défaut, elle se fait grâce aux bases de données du NIST, par comparaison avec les composés trouvés dans la littérature ou par interprétation des fragments obtenus en spectrométrie de masse. L'identification des composés est aidée par la fonctionnalisation des alcools et des acides carboxyliques. En effet, l'analyse en spectrométrie de masse de composés ainsi fonctionnalisés produit des fragments et des ions pseudo-moléculaires caractéristiques. Le Tableau 3 présente les fragments caractéristiques des molécules fonctionnalisées avec de la BSTFA en impact électronique (IE).

**Tableau 3.** Liste des fragments caractéristiques des molécules fonctionnalisés avec de la BSTFA observables en IE (d'après Yu et al., 1998).

m/z	Fragment	Interprétation
73	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$	Au moins un 1 hydrogène labile
75	$[\text{HO}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$	Au moins un 1 hydrogène labile
117	$[\text{COO}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$	Au moins une fonction acide carboxylique
147	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	Au moins 2 hydrogène labiles

Idéalement, l'étalon utilisé pour établir la droite d'étalonnage est le composé à quantifier, cependant, les molécules constituant l'AOS sont souvent indisponibles dans le commerce. Dans le cas où l'étalon exact n'est pas disponible, nous avons choisi un composé de structure et de fonctionnalité aussi proche que possible du composé à quantifier que l'on appelle « étalon de substitution ». Il a, en effet, été montré (Chiappini, 2006) que les réponses des différents composés étaient essentiellement liées à leur efficacité d'ionisation et variaient donc peu au sein d'une même famille de composés.

La quantification se fait de la manière suivante, dans un premier temps, le rapport entre l'aire du composé à quantifier et l'aire de l'étalon interne est calculé. Dans un second temps, une courbe d'étalonnage est construite à partir du rapport du signal d'un étalon de substitution analysé à des concentrations variables, sur le signal de son étalon interne en fonction de la quantité d'étalon de substitution injectée. La concentration d'un composé est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage de l'étalon de substitution le plus proche.

Afin de suivre la qualité des résultats au cours des analyses, deux droites d'étalonnage sont effectuées. Une première avant d'analyser les échantillons puis une seconde est effectuée à la fin de la série échantillons afin d'avoir une estimation de la variation du facteur de réponse avant et après la série d'analyses. De plus, des analyses d'étalons de contrôle ont été effectuées entre chaque série de prélèvement pour assurer un suivi de la qualité des analyses.

La concentration du composé dans la chambre est ensuite calculée à partir de masses de particules prélevées sur le filtre, elle est donnée en ng de composé par  $\mu\text{g}$  d'aérosol. Compte tenu de la faible concentration de particules dans les blancs de référence, l'évaluation de la contamination ne peut être faite à partir de la masse de particules. Les contaminations sont donc évaluées à partir du volume d'air prélevé.

Les performances de cette dernière technique ont été évaluées et elle a été comparée avec d'autres techniques d'analyse de l'AOS au cours de cette thèse. Les résultats sont présentés dans la partie 2.6.

#### **2.3.4.2 Analyses en chromatographie liquide ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS)**

Les analyses faites par HPLC-MS ont fait l'objet d'une collaboration avec Hélène Budzinski de l'équipe LPTC du laboratoire d'Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC) de l'Université de Bordeaux I. Les extractions par fluide pressurisé menées dans cette étude ont été effectuées à l'aide d'un appareil ASE® 200 (Dionex SA, France), les analyses ont été effectuées par chromatographie liquide ultra haute performance (Water Acquity UPLC) couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle (Quatro

Premier XE) équipé d'une source électrospray utilisé en mode ionisation négative et d'une cellule de collision. Ces deux instruments se trouvent au laboratoire EPOC.

La procédure d'extraction des filtres se décompose en plusieurs étapes. Lors de la première étape, la cellule d'extraction (11 mL), contenant la matrice à extraire (et les étalons internes), est chargée dans le four où elle est chauffée à 60°C. Ensuite, le méthanol (Merk HPLC grade) est pompé dans la cellule et chauffé jusqu'à ce que la pression atteigne 100 bar. L'étape suivante est l'extraction statique, elle dure 8 minutes, la température et la pression sont maintenues constantes. Pour éviter toute surpression, une vanne statique s'ouvre et se referme automatiquement si la pression dépasse la valeur de consigne et le solvant est alors collecté dans un flacon de récupération ambré (49781, Dionex SA, France). Un seul cycle d'extraction a été réalisé. A la fin de l'extraction, la cellule est purgée par passage de solvant propre à travers tout le système, puis par passage d'azote sous pression pour que la totalité du solvant soit bien transférée dans le flacon de récupération. De plus, un rinçage additionnel du système est effectué entre chaque échantillon avec quelques ml de méthanol, pour éliminer toute possibilité de contamination croisée.

Afin d'éliminer toute trace de composés résiduels, tout la verrerie est nettoyée par trempage dans une solution de détergent (RBS 35 MD) pendant 2 heures puis séchée et pyrolysée pendant 4 heures. L'extraction de la matière particulaire a été effectuée par extraction par fluide pressurisé. Le protocole d'extraction a été établi en s'inspirant des précédentes études en HPLC-MS ayant mis en évidence des molécules de type oligomère et des organosulfates (Iinuma et al., 2004; Gao et al., 2006). L'avantage du fluide pressurisé par rapport à ces méthodes est que la cinétique d'extraction est améliorée par l'augmentation de la diffusivité du solvant.

Avant l'extraction, un étalon interne est ajouté en quantité connue (exactement 50 ng) sur le filtre afin de calculer les quantités de composés identifiés en spectrométrie de masse en prenant en compte le rendement de la méthode d'analyse. L'étalon interne choisi est l'acide acétylbenzoïque. Ce composé n'est pas un produit d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène. Il présente deux groupes fonctionnels dans sa structure, (ester et acide carboxylique) qui peuvent être présents dans les composés constituant l'AOS qui sont également multifonctionnels. Ainsi, son comportement tout au long du protocole analytique (extraction, reconcentration, ionisation) est sensé être similaire de celui des analytes.

Les flacons contenant les extraits sont ensuite placés sous un flux d'azote afin d'évaporer le solvant jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques microlitres pouvant être transférés dans un flacon d'injection. Ce reliquat est transvasé dans un flacon d'injection avec du méthanol (J.T. Baker LC/MS Suitability). Une fois l'échantillon dans le flacon d'injection, une quantité d'étalon- seringue (environ 50 ng) est introduite afin d'évaluer le rendement du protocole d'extraction par comparaison avec l'étalon interne. L'étalon-seringue choisi est l'acide 3-hydroxybenzoïque, ce composé a été choisi de la même manière que l'étalon interne.

L'élution des composés a été effectuée avec une colonne HSS T3 (Waters, 1,8  $\mu\text{m}$ , 2,1x100 mm) avec un gradient de 9 minutes de solvant partant de 97% d'un mélange H<sub>2</sub>O-acide acétique 1000 : 1 (vol/vol) et 3% de MeOH vers une composition de 10% d'H<sub>2</sub>O acidifié et de 90% de MeOH. Ce palier est maintenu pendant 6 minutes. La durée de l'analyse est de 15 minutes puis le mélange revient aux conditions initiales en deux minutes. Entre chaque injection d'échantillon ou d'étalon, une injection de méthanol a été effectuée afin de s'assurer qu'il n'y avait aucun effet mémoire entre deux analyses.

Les échantillons ont été analysés en ionisation négative, la tension du capillaire était de 4kV, la tension sur le cône était de 30V, la température de la source était de 120°C et la température de désolvatation était de 400°C.

Les analyses de masse ont été effectuées en mode balayage qui permet d'obtenir la masse de l'ion pseudo-moléculaire de tous les composés détectés dans une première analyse, puis les informations structurales sont apportées par une seconde analyse effectuée par spectrométrie en tandem (MS<sup>2</sup>) sur l'ensemble des ions pseudo-moléculaires détectés.

La mesure en mode balayage d'ion-fils (daughter scan) consiste à fragmenter les ions moléculaires d'un rapport m/z sélectionnés préalablement puis d'analyser les ions-fils résultants. Cette méthode est utilisée pour obtenir des informations structurales sur un composé de masse connue.

La mesure d'ions-parents (parent scan) consiste à fragmenter les composés dans la cellule de collision puis de ne mesurer qu'une seule masse sélectionnée préalablement, et d'en déduire les ions parents qui ont conduit à sa formation. Cette méthode est utilisée pour détecter des composés dont la fragmentation forme un ion connu, donc par exemple pour détecter des composés inconnus possédant un groupement fonctionnel connu.

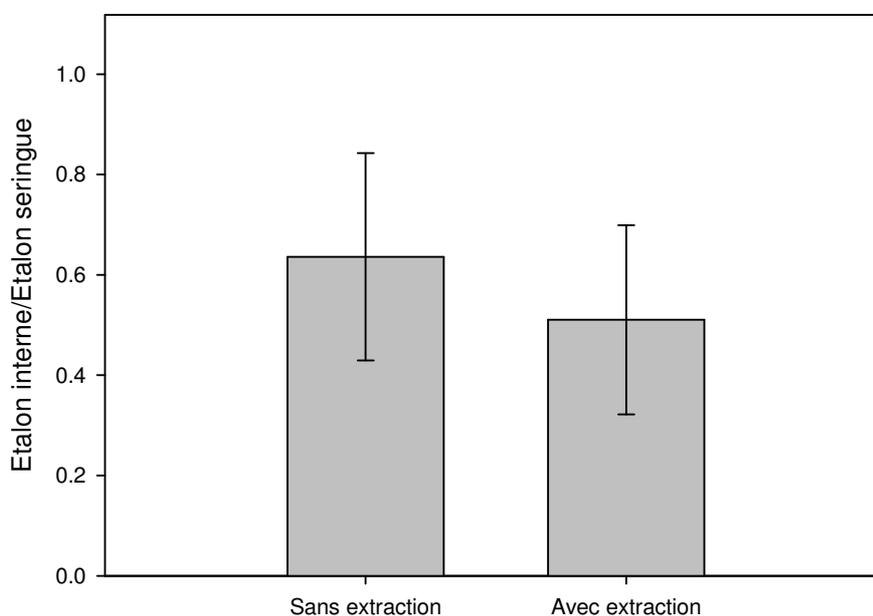
Ainsi, dans le cadre de ce travail, ces différentes méthodes d'analyses ont été employées :

- Une méthode de balayage en mode MS simple permettant de détecter les composés présents dans l'échantillon. Les échantillons ont d'abord été analysés avec un balayage de 40 à 800 m/z puis d'autres analyses ont été faites avec un balayage de 250 à 325 m/z seulement afin de gagner en sensibilité sur cette gamme de masse, et cibler plus particulièrement les oligomères ou organosulfates en faible concentration.
- A partir des composés mis en évidence dans les analyses en balayage, des analyses en mode balayage d'ion fils (MS<sup>2</sup>) ont été effectuées pour fragmenter ces ions afin de déterminer leur structure et les comparer avec la littérature.
- Des analyses en mode recherche d'ions-parents ont été effectuées sur les échantillons susceptibles de contenir des sulfates organiques en sélectionnant l'ion fils 97 m/z qui est caractéristique des organosulfates.

Dans chaque méthode de fragmentation en mode MS<sup>2</sup>, deux énergies de collisions (10 et 20 eV) ont été testées en fonction des composés afin d'optimiser les conditions de fragmentation.

La Figure 29 représente la variabilité du rapport du signal de l'étalon interne sur celui de l'étalon seringue où l'incertitude représente l'écart-type sur l'ensemble des analyses effectuées des solutions de mélange étalons et des échantillons. On remarque que les moyennes des rapports de signaux sont statiquement identiques et que l'incertitude relative (33%) n'augmente pas lors des analyses avec extraction. On peut en conclure que l'extraction par fluide pressurisé n'est pas la source de variabilité principale de la méthode et que l'extraction semble efficace pour l'étalon interne et par conséquent pour les autres composés qui ont des propriétés proches. Par contre, il faut souligner que la variabilité du rapport des aires des deux étalons est une source d'incertitude non négligeable. A partir de ces valeurs, le rendement d'extraction de l'étalon interne varie entre 40% et 160%. Cette variabilité est à priori due à la variabilité de l'efficacité d'ionisation qui est fortement dépendante de la matière injectée. Cela souligne encore une fois le besoin crucial d'étalons pour une quantification plus précise.

Enfin, compte tenu de la variabilité du facteur de réponse entre composés de même famille, il a été décidé de ne pas procéder à une quantification basée sur des étalons de substitution, comme cela est le cas en SFE-GC-MS. Les résultats obtenus par cette méthode sont donc interprétés uniquement à partir des variations relatives des concentrations. La possibilité de détecter des composés de haut poids moléculaire en HPLC-MS et la différence entre les méthodes d'extraction utilisées rend ces méthodes complémentaires et permet de détecter un maximum de composés dans l'AOS et d'améliorer la description de sa réactivité.



**Figure 29.** Variation du signal de l'étalon interne par injection de solution mère (sans extraction n=7) ou par dépôt de solution sur un filtre (après extraction n=50). L'incertitude représente l'écart-type sur l'ensemble des analyses effectuées.

## 2.4 Prélèvement de particules

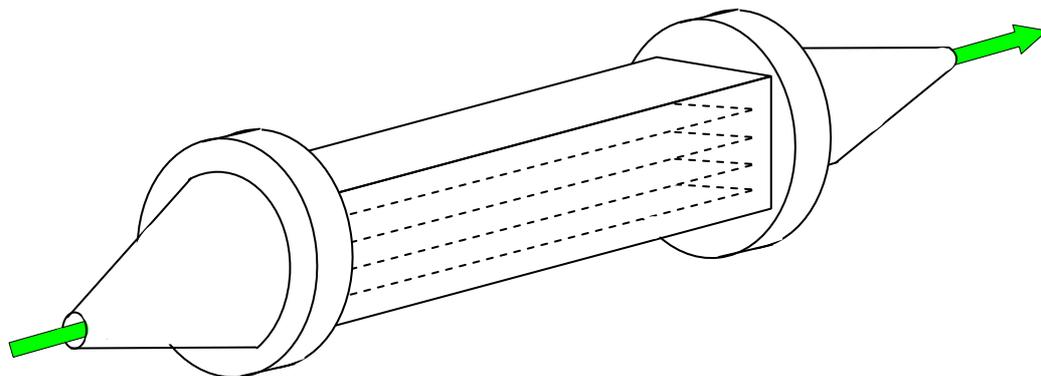
Les outils analytiques à notre disposition pour mener à bien nos analyses à l'échelle moléculaire impliquent d'effectuer des prélèvements sur filtre. Une procédure relativement classique a été adoptée et est présentée ci-après. Elle a néanmoins, fait l'objet de tests de validation qui ont conduit à des adaptations à nos besoins spécifiques

### 2.4.1 Préparation des filtres et montage expérimental

Les prélèvements des particules sont effectués par pompage de l'air présent dans la chambre. L'AOS passe d'abord par un dénudeur à charbon actif supprimant l'ozone afin d'éviter la réactivité entre la matière particulaire piégée sur le filtre et l'ozone. Suivant les recommandations de Chiappini et al. (2006), les filtres utilisés pour l'analyse de la matière organiques sont des filtres en fibre de verre (WHATMAN GF/F  $\phi=47$  mm). Par ailleurs, les filtres utilisés pour quantifier le soufre total sont des filtres à membrane en polycarbonate (PC AOX 0,4  $\mu\text{m}$   $\phi=47$  mm). Les filtres en fibre de verre sont préalablement lavés trois fois au dichlorométhane sous ultrasons pendant 10 minutes puis pyrolysés à 450°C. Avant les prélèvements, les filtres à membrane ont été lavés 4 fois, laissés à tremper pendant 24 heures dans de l'eau ultrapure à trois reprises. Le matériel utilisé pour stocker les filtres en polycarbonate a été nettoyé à l'eau osmosée puis laissé tremper 2 heures dans du détergent (Décon™ 2%) puis rincé 3 fois avec de l'eau osmosée.

Le prélèvement des particules est soumis à des artefacts pouvant introduire un biais entre les concentrations des composés présents dans l'AOS et la concentration mesurée des composés. En effet, lorsque l'échantillon doit être prélevé, les particules sont piégées sur un filtre. Dans le cas du carbone organique, cela peut entraîner plusieurs artefacts en raison des équilibres de partage entre la phase gazeuse et la phase condensée. Plusieurs phénomènes peuvent fausser l'estimation de la quantité de composés présents sur un filtre. D'abord, les composés en phase gazeuse peuvent être piégés dans le filtre lors du prélèvement et seront considérés comme contribuant à la phase particulaire induisant une surestimation de leur concentration, ce phénomène est appelé artefact positif. De plus, les composés gazeux ainsi adsorbés notamment les espèces oxydantes comme l'ozone peuvent également entraîner des artefacts par réactivité avec les espèces présentes sur le filtre et modifier la nature des composés détectés. Pour limiter ce phénomène, un dénudeur est installé en amont de chaque filtre sur la ligne de prélèvement. Les dénudeurs utilisés dans ce travail sont des tubes cylindriques comportant six feuilles de charbon actif disposées parallèlement entre elles et dans le même sens que le flux d'air prélevé (Figure 30). Leur fonctionnement est basé sur la différence de diffusivité entre les molécules de gaz et les particules. Les composés organiques et

les oxydants diffusent vers les feuilles de charbon actif et s'y adsorbent tandis que la trajectoire des particules n'atteint jamais les parois. Mais ce dispositif peut avoir deux conséquences négatives : d'une part, les plus petites particules peuvent être retenues dans le dénudeur de la même manière que les molécules gazeuses car elles ont une diffusivité proche de celles des gaz. D'autre part, la suppression du gaz peut modifier l'équilibre de partage établi entre la phase gazeuse et la phase particulaire dans l'aérosol et entraîner une évaporation des composés présents dans la phase particulaire.

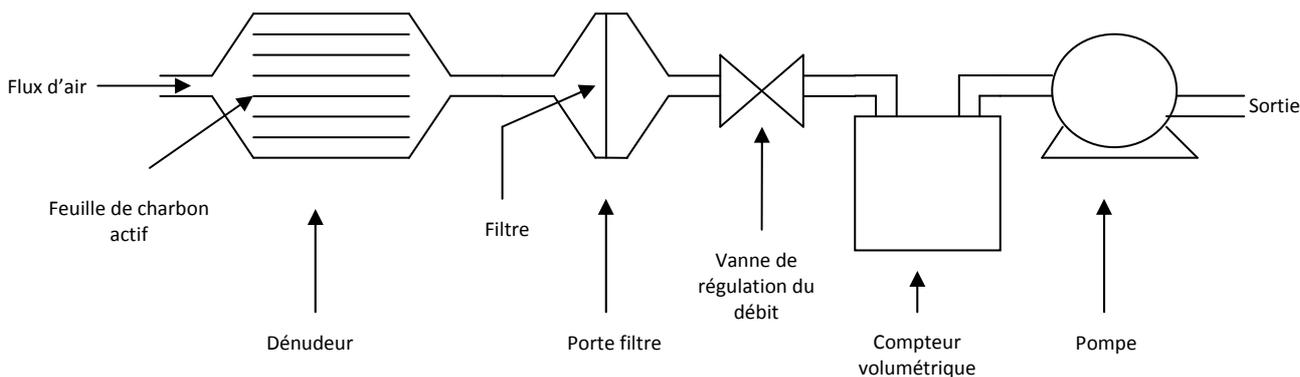


**Figure 30.** Schéma d'un dénudeur constitué de plusieurs feuilles de charbon actif (en pointillés) insérées dans une structure en aluminium. Le flux d'air est représenté par la flèche verte.

Il est donc difficile d'avoir un système de prélèvement complètement exempt de tout artefact, mais la caractérisation et l'optimisation des conditions de prélèvement est donc indispensable pour tenter de les minimiser. Le but est d'améliorer au maximum la quantification des molécules identifiées.

Le schéma complet du système de prélèvement utilisé au cours des expériences est représenté sur la Figure 31. Les portes-filtres utilisés pour les prélèvements sont lavés trois fois avant chaque expérience avec du dichlorométhane sous ultrasons pendant 10 minutes. Le prélèvement se fait à un débit d'air de 3 L/min après passage dans un dénudeur contenant des feuilles de charbon actif qui sont changées quotidiennement. Le filtre est placé dans un porte-filtre situé en aval du dénudeur et un compteur à gaz avec une précision de 0,2 L est situé après le porte-filtre afin de calculer le volume d'air prélevé. Une fois le prélèvement fini, les portes-filtres sont démontés sous une hotte à flux laminaire pour empêcher les contaminations, puis les filtres sont conditionnés dans flacon en verre ambré avant d'être conservés dans un congélateur à  $-18^{\circ}\text{C}$  jusqu'à leur analyse.

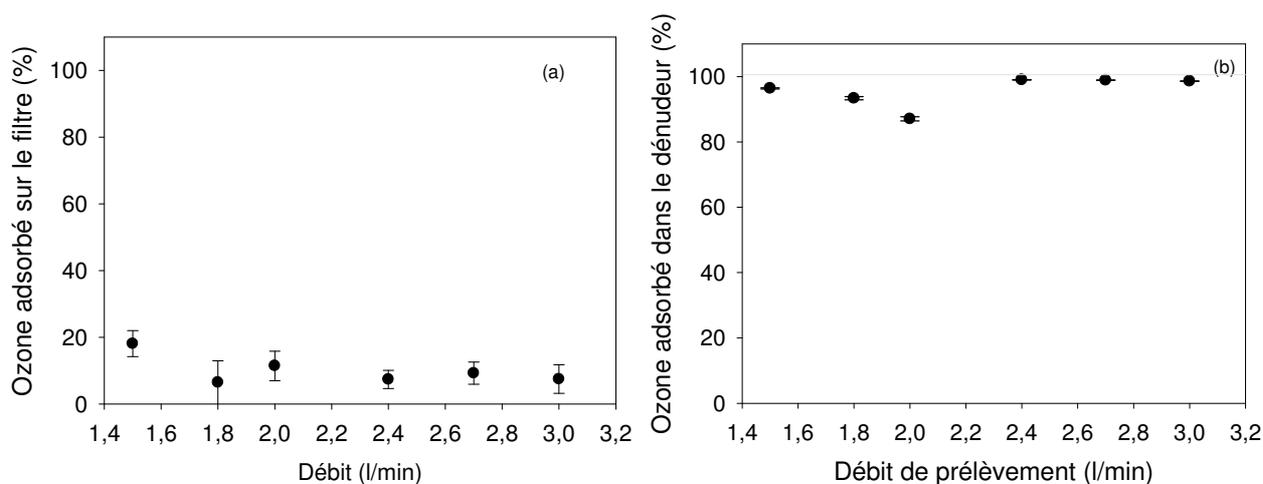
Les tests présentés dans cette partie ont été réalisés pour les prélèvements sur filtre en fibre de verre et sur filtre en polycarbonate et le dénudeur a été testé pour maximiser la suppression de l'ozone et de COV sans altérer les particules.



**Figure 31.** Schéma du système de prélèvement

## 2.4.2 Minimisation des artefacts dus à l'ozone

L'ozone est un réactif susceptible de réagir avec les composés présents sur le filtre de prélèvement, il est donc nécessaire de retirer ce gaz lors des prélèvements afin de limiter les artefacts liés à sa réactivité. L'efficacité du dénudeur a été testée pour des débits de prélèvement de 1,4 à 3,0 L/min. En effet, un débit plus faible que 1,4 L/min entraînerait des prélèvements trop longs et il a été constaté une perte d'efficacité sur des débits plus élevés que 3,0 L/min. Les tests ont été effectués dans la chambre de simulation CESAM uniquement remplie d'air et d'ozone avec une concentration d'environ 1,1 ppm. Pour différents débits de prélèvement, l'ozone a été mesuré directement dans la chambre de simulation puis les valeurs ont été comparées à des mesures effectuées en sortie de dénudeur. L'adsorption d'ozone a aussi été testée sur des filtres en fibre de verre en mesurant l'ozone en amont et en aval du filtre en fibre de verre.



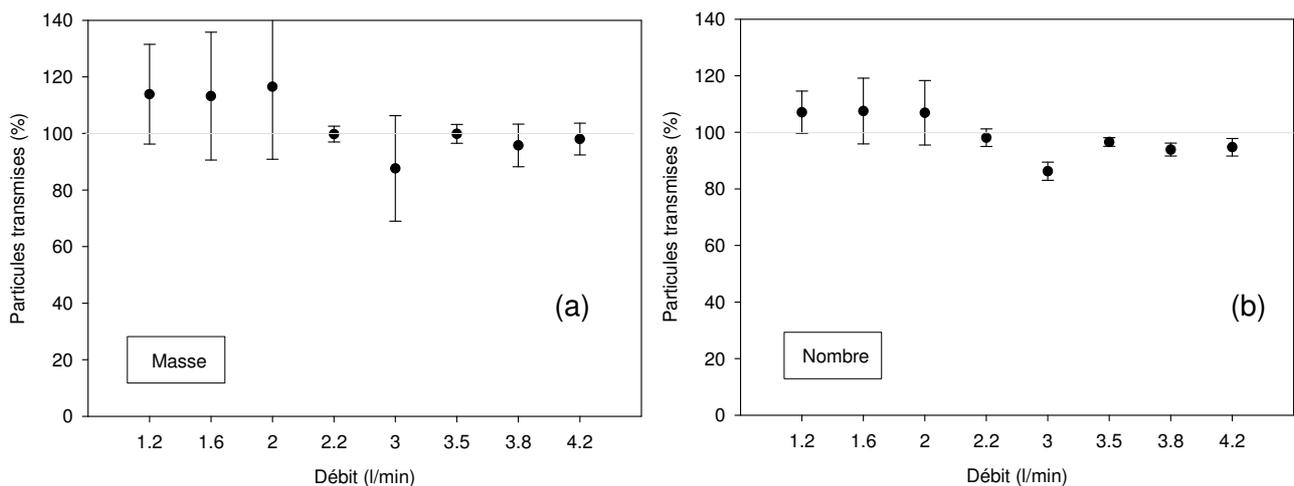
**Figure 32.** Fraction d'ozone retenue sur le filtre en fibre de verre (a) et efficacité de l'adsorption d'ozone par le dénudeur (b). L'incertitude est égale à  $2\sigma$  calculé à partir de 3 mesures.

Les résultats présentés Figure 32.a montrent que le piégeage de l’ozone varie en fonction du débit. Pour des débits de prélèvement supérieurs à 2 L/min le piégeage est de l’ordre de 10%. La Figure 32.b montre que le dénudeur supprime l’ozone à 99% pour des débits supérieurs à 2 L/min. Le profil d’efficacité montre un minimum à 2,0 L/min qui pourrait correspondre à un changement de régime d’écoulement du gaz traversant le dénudeur. Ces résultats indiquent que la gamme de débit dans laquelle effectuer ces prélèvements pour minimiser les artefacts liés à l’ozone varie entre 2,4 et 3,0 L/min.

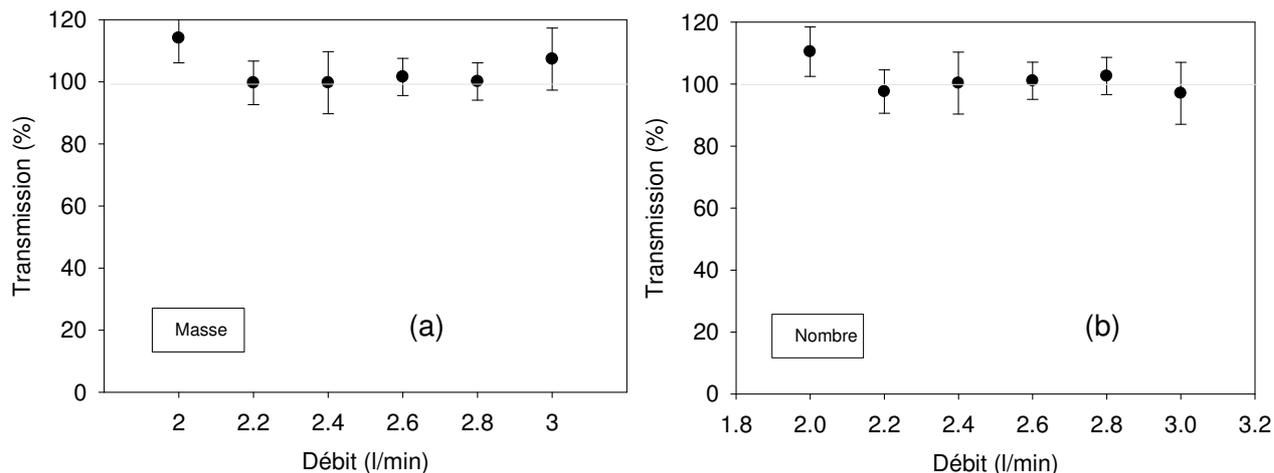
### 2.4.3 Efficacité de transmission du dénudeur pour les particules.

Considérant que l’emploi d’un dénudeur pouvait entraîner des pertes en matière particulaire par dépôts mécaniques ou perturbation des équilibres de volatilité, il a été nécessaire de tester cette éventualité.

Dans un premier temps, l’efficacité de transmission des particules par le dénudeur a été quantifiée pour des particules de sulfate d’ammonium générées par atomisation/nébulisation d’une solution aqueuse. Des concentrations  $4 \cdot 10^4$  particule/cm<sup>3</sup> et 200 µg/m<sup>3</sup> de particule ont été formées avec un diamètre de 40 à 1500 nm et un mode de 850 nm. Les mesures ont été réalisées avec le SMPS et le Palas Welas pour mesurer les particules de 20 nm à 10 µm. La transmission a été calculée en faisant le rapport de la quantité mesurée en sortie du dénudeur sur la quantité mesurée dans CESAM. La Figure 33 présente la transmission du dénudeur mesurée avec le SMPS pour les particules de 20 à 800 nm, en masse Figure 33.a et en nombre Figure 33.b.



**Figure 33.** Transmission des particules de sulfate d’ammonium par le dénudeur en masse (a) et en nombre (b) calculée à partir des mesures effectuées par SMPS (de 20 à 800 nm). L’incertitude est égale à 2σ calculé à partir de 3 mesures.

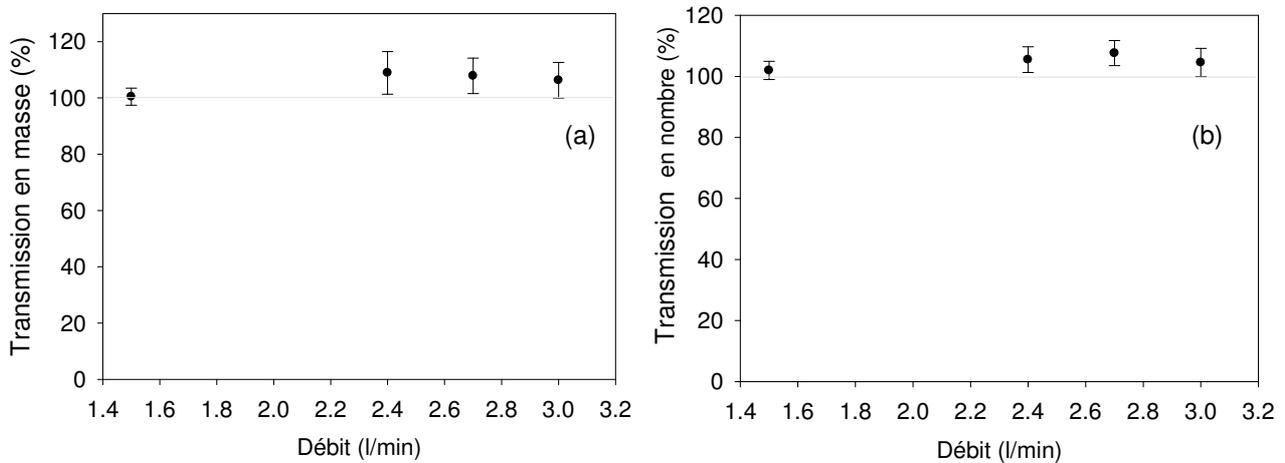


**Figure 34.** Transmission du dénudeur pour des particules de sulfate d'ammonium par le dénudeur en masse (a) et en nombre (b) calculée à partir des mesures effectuées avec le compteur optique Welas (de 150 nm à 10  $\mu\text{m}$ ). L'incertitude est égale à  $2\sigma$  calculé à partir de 3 mesures.

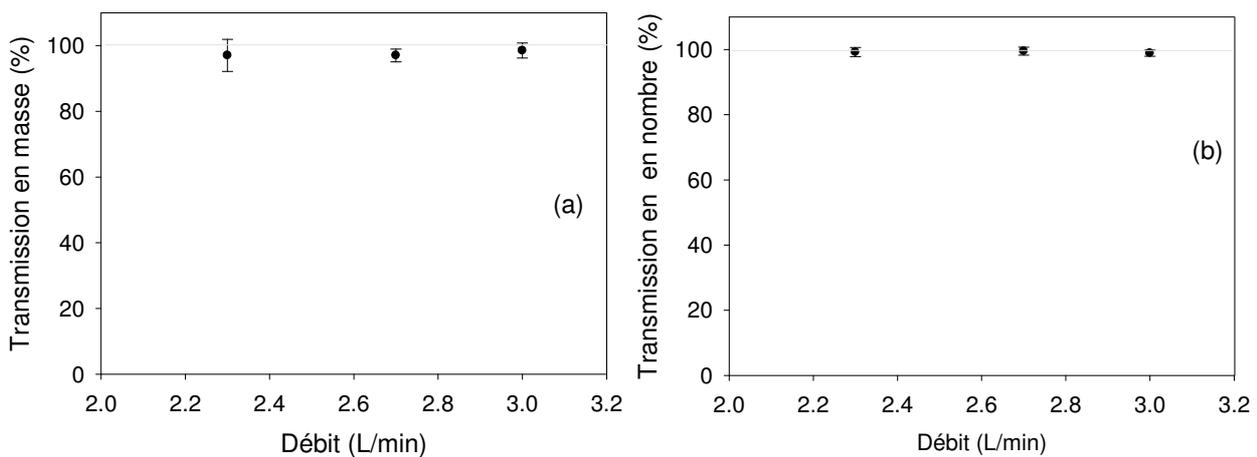
Les barres erreurs correspondent à deux écarts-type pour 3 mesures. Les transmissions moyennes en masse des particules sont égales à 100% aux incertitudes près, ce qui signifie que les particules de grande taille sont transmises efficacement. En nombre, on constate une diminution de la quantité de particules transmises (jusqu'à 90%) ce qui indique que les particules de petites tailles peuvent être en partie piégées dans le dénudeur. Les mesures effectuées par Welas présentées sur la Figure 34 sont en accord avec ces résultats. En effet, la masse de particules transmises est aussi de 100% aux incertitudes près et le fait d'avoir à nouveau une transmission de 100% aux incertitudes dans le cas du nombre, indique que la perte constatée avec le SMPS provient des petites particules que le Welas ne peut pas détecter. Dans ces conditions, le prélèvement des particules peut être effectué à un débit allant de 2 à 3  $\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$ . Mais il faut garder en tête qu'une fraction des particules les plus fines est retenue par les dénudeurs.

De la même manière que pour les particules de sulfate d'ammonium, des tests ont été conduits sur le prélèvement de particules d'AOS afin de déterminer les éventuels effets d'un dénudeur. Les artefacts de prélèvement sur les prélèvements d'AOS ont été déterminés à partir de particules générées avec un mélange d'environ 500 ppbv d' $\alpha$ -pinène et 1 ppmv d'ozone. Des concentrations  $3\cdot 10^4$  particule/ $\text{cm}^3$  et  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de particule ont été formées avec un diamètre de 70 à 820 nm et un mode de 269 nm. De manière similaire aux tests réalisés avec les particules de sulfate d'ammonium, la quantité de particules a été mesurée en sortie de dénudeur et dans la chambre de simulation avec un SMPS et un Welas. De cette manière, la transmission du dénudeur pour les particules d'AOS a pu être calculée. Les débits testés ont été choisis en prenant en compte les précédentes conclusions, c'est-à-dire un débit entre 2,2 et 3 L/min, en excluant les débits proches de 2 L/min. La Figure 35 représente l'efficacité de transmission des particules en masse (a) et en nombre (b)

calculée à partir des données SMPS (de 20 à 800 nm) et la Figure 36 représente la transmission des particules en masse (a) et en nombre (b) calculée à partir des données Welas (de 150 nm à 10 µm).



**Figure 35.** Transmission des particules d'AOS en masse (a) et en nombre (b) calculée à partir des mesures effectuées par SMPS (de 20 à 800 nm). L'incertitude est égale à  $2\sigma$  calculé à partir de 3 mesures.



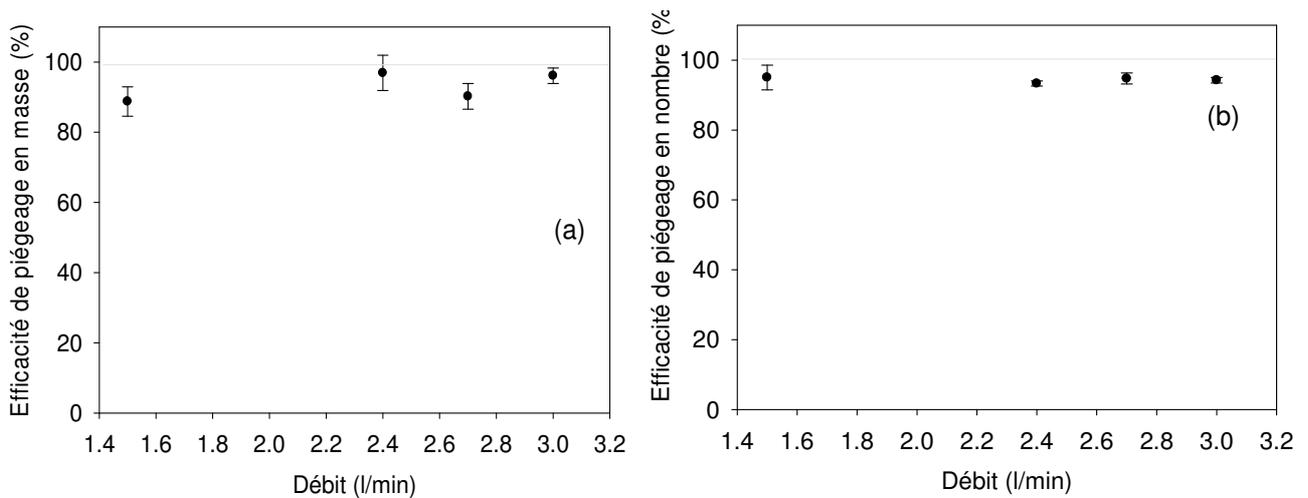
**Figure 36.** Transmission des particules d'AOS en masse (a) et en nombre (b) calculée à partir des mesures effectuées avec le compteur optique Welas (de 150 nm à 10 µm). L'incertitude est égale à  $2\sigma$  calculé à partir de 3 mesures.

Les calculs effectués à partir des données Welas et SMPS montrent qu'il n'y a pas de suppression significative de particules à travers le dénudeur pour les débits testés.

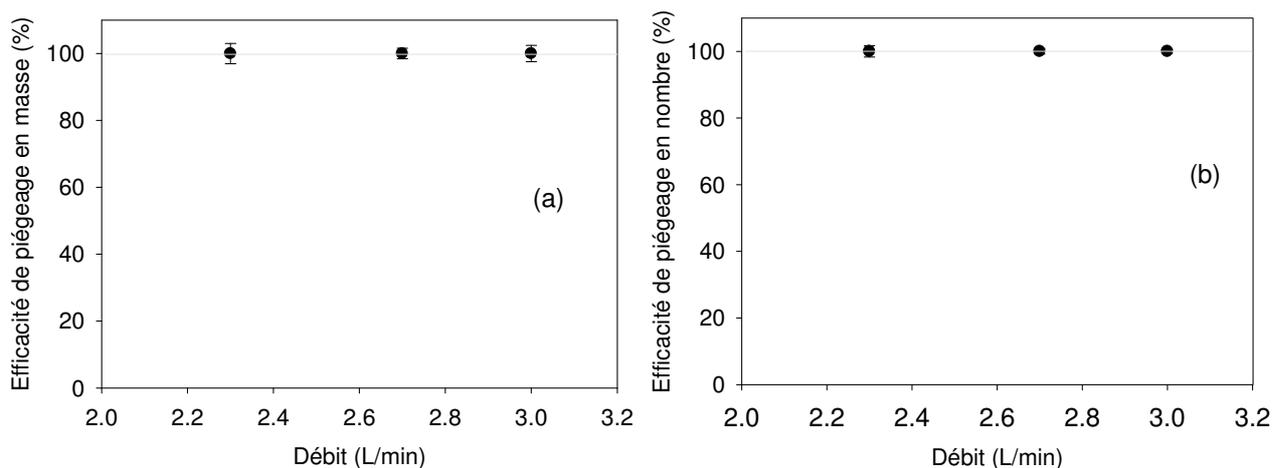
#### 2.4.4 Efficacité de capture des particules organiques par le filtre en fibre de verre

L'efficacité de capture du filtre a été déterminée à partir d'un aérosol généré avec un mélange d'environ 500 ppb d' $\alpha$ -pinène et d'ozone en utilisant des filtres en fibre de verre. Les quantités de particules

ont été mesurées après le filtre et dans la chambre de simulation avec les mêmes instruments que précédemment. De cette manière, l'efficacité de capture des particules d'AOS a pu être calculée. Les débits testés ont été choisis en prenant en compte les précédentes conclusions, c'est-à-dire un débit entre 2,2 et 3 L/min, en excluant les débits proches de 2 L/min. La Figure 37 représente l'efficacité du filtre en masse (a) et en nombre (b) calculée à partir des données SMPS (de 20 à 800 nm) et la Figure 38 représente l'efficacité du filtre en masse (a) et en nombre (b) calculée à partir des données Welas (de 150 nm à 10 µm). L'incertitude affichée est égale à  $2\sigma$  calculé à partir de 3 mesures.



**Figure 37.** Efficacité du filtre en masse (a) et en nombre (b) sur les particules d'AOS calculée à partir des mesures effectuées par SMPS (de 20 à 800 nm).



**Figure 38.** Efficacité du filtre en masse (a) et en nombre (b) sur les particules d'AOS calculée à partir des mesures effectuées avec le compteur optique Welas (de 150 nm à 10 µm).

L'efficacité de piégeage des particules par le filtre déterminée avec le Welas est de 100% alors qu'elle est de 90% en moyenne d'après les mesures SMPS. Cette divergence peut s'expliquer de nouveau par le fait que les particules de petites tailles ( $\phi < 250$  nm) ne sont pas mesurées par le Welas. On peut conclure que les particules supérieures à 250 nm sont piégées à 100% mais que les 10% des pertes mesurées par SMPS proviennent des petites particules. On constate par ailleurs que les variations observées entre les différents débits ne sont pas significatives par rapport aux incertitudes calculées. D'après ces résultats, n'importe quel débit entre 2 et 3 L/min peuvent être utilisés pour prélever les particules organiques, mais il faut garder en tête qu'une fraction des particules les plus fines n'est pas retenue par les filtres.

#### **2.4.5 Efficacité de piégeage du dénudeur des COV**

Une fois écartée la crainte de pertes « mécaniques » de l'aérosol dans le dénudeur, la possibilité de ré-évaporation par piégeage des semi-volatils (phénomène communément appelé « artefact négatif ») et l'adsorption de composés gazeux semi-volatils sur le filtre (artefact « positif ») ont été testées.

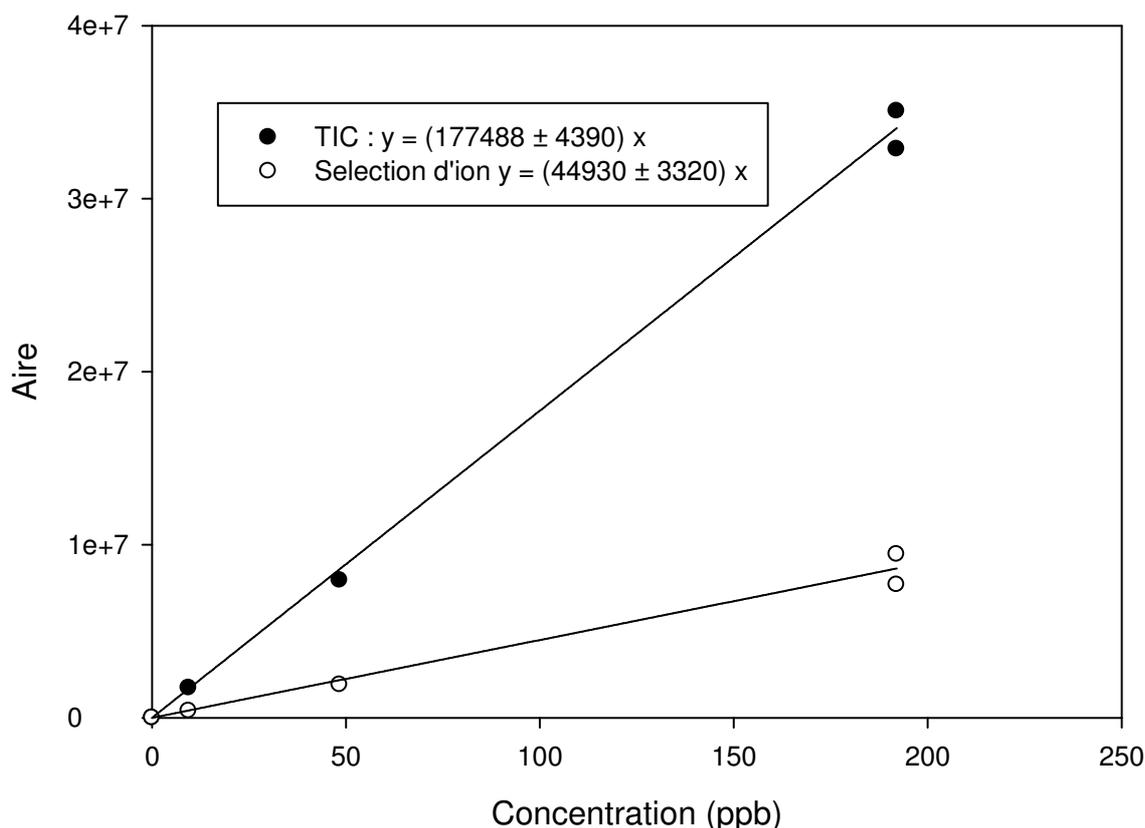
Plusieurs méthodes ont été testées pour mesurer l'efficacité de piégeage des COV du dénudeur : un instrument de mesure en ligne d'hydrocarbures totaux par photo-ionisation (PID), un analyseur en ligne d'hydrocarbures totaux par ionisation de flamme, et un prélèvement sur cartouches imprégnées d'adsorbant suivi d'une analyse par thermodésorption et analyse GC-MS (TD-GC-MS). La mesure par PID s'est révélée assez contraignante de par sa faible sensibilité et un temps d'équilibre de la mesure assez long. L'analyseur d'hydrocarbures totaux n'a pas donné de résultat exploitable car il n'était pas adapté aux faibles valeurs de concentration en sortie de dénudeur. Nous avons donc finalement opté pour réaliser les mesures par TD-GC-MS.

L'efficacité du dénudeur a été déterminée en mesurant la concentration en  $\alpha$ -pinène en entrée et en sortie de dénudeur. Dans un premier temps, la linéarité de la méthode d'analyse dans la gamme de concentration d'intérêt a été validée, puis l'efficacité du dénudeur a été déterminée pour différents débits.

- Etalonnage

De l' $\alpha$ -pinène a été injecté dans CESAM de manière à avoir le point de concentration le plus haut et les autres points de concentration ont été obtenus par dilution du mélange initial en pompant l'air de la chambre puis en réintroduisant de l'azote, cette technique permet un contrôle précis de la quantité présente dans la chambre en évitant les nombreuses injections multipliant les incertitudes. Ainsi, 200 ppb d' $\alpha$ -pinène ont été injectés et les valeurs à 50 et 10 ppb ont été obtenues par dilution par 4 et puis par 5 du mélange initial. Les prélèvements ont été effectués sur des cartouches contenant du Tenax comme adsorbant, pour chaque

prélèvement deux cartouches étaient placées en série afin de détecter la saturation éventuelle de la première cartouche et son perçage. Ainsi, si l'adsorbant présent sur une cartouche est saturé et que l' $\alpha$ -pinène n'est pas piégé, alors il sera piégé par la seconde cartouche située en aval. Le prélèvement sur cartouche est un procédé très sensible pour l'analyse de la phase gazeuse car il nécessite un faible volume (Hoffmann et al., 1998).



**Figure 39.** Régressions linéaires réalisées à partir des prélèvements d' $\alpha$ -pinène à différentes concentrations, à partir des analyses en sélection d'ions et en courant ionique total.

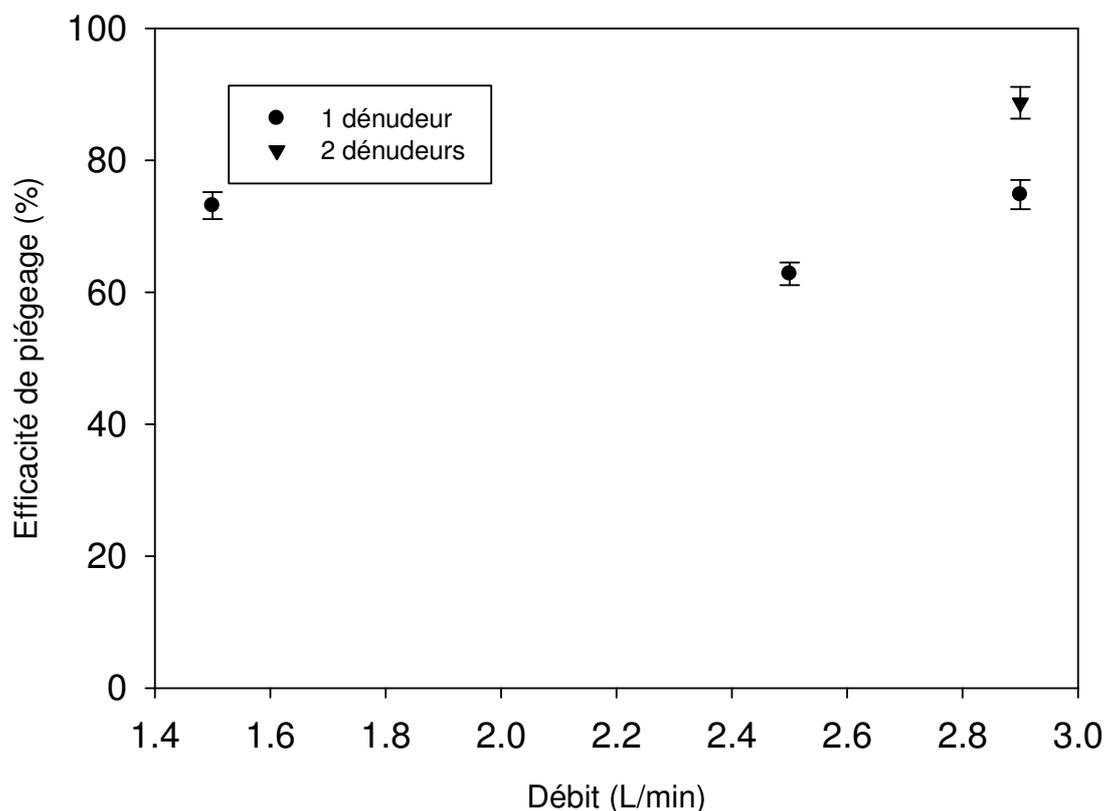
Les prélèvements ont duré 10 minutes avec un débit de 100 mL/min. D'après les mesures effectuées seule une cartouche de prélèvement utilisée à une concentration de 200 ppb a « percé ». Mais cette « saturation » n'était pas due à la forte concentration d' $\alpha$ -pinène, mais à une contamination préalable de la cartouche par d'autres composés qui ont été détectés sur la cartouche. Une autre cartouche a été utilisée pour faire un point à 200 ppb. La quantité d' $\alpha$ -pinène mesurée sur cette cartouche était égale à la quantité d' $\alpha$ -pinène mesurée sur les deux cartouches précédentes. Ainsi la quantité d'adsorbant utilisée dans une cartouche est suffisante pour prélever de l'air contenant 200 ppb d' $\alpha$ -pinène et les conditions de prélèvements sont valides pour calibrer la méthode car l'aire mesurée est linéaires avec la concentration d' $\alpha$ -pinène.

Les droites correspondantes sont représentées sur la Figure 39, en sélection d'ions nous avons choisi de prendre les 4 pics majoritaires du spectre de masse, c'est-à-dire les ions 93, 105, 121, 136 m/z.

Les quantifications qui suivront seront effectuées avec la méthode en sélection d'ions.

- Détermination de l'efficacité des dénudeurs:

L'efficacité de la suppression des COV par le dénudeur a été déterminée avec 200 ppb d' $\alpha$ -pinène dans CESAM, ce qui correspond à la quantité maximum de précurseur utilisée lors des expériences de simulation. Une fois le mélange homogénéisé, plusieurs prélèvements ont été effectués à des débits de 1,5 L/min, 2,5 L/min, 3 L/min avec un seul dénudeur et à 3 L/min avec deux dénudeurs. Pour chaque débit, l'air en sortie du dénudeur a été prélevé sur cartouche afin de mesurer la concentration en  $\alpha$ -pinène et de calculer son efficacité. Trois prélèvements successifs ont été effectués afin de déterminer la variabilité de la mesure. Chaque prélèvement sur cartouche a été fait avec un débit de 100 mL/min pendant 5 minutes sur les cartouches d'adsorbant Tenax. Les efficacités mesurées sont présentées sur la Figure 40.



**Figure 40.** Efficacité de piégeage d' $\alpha$ -pinène en fonction du débit de prélèvement avec un et deux dénudeurs en série. L'incertitude est égale à  $2\sigma$  calculée à partir de 3 mesures.

Les résultats montrent que la meilleure efficacité de piégeage de l' $\alpha$ -pinène obtenue avec un seul dénudeur est de  $75\pm 2\%$  à 3 L/min pour l' $\alpha$ -pinène. L'efficacité à ce débit a également été mesurée en

utilisant deux dénudeurs, dans ce cas l'efficacité du dispositif est portée à  $88\pm 3\%$ . L'efficacité que nous obtenons n'est pas aussi grande que celle obtenue dans une autre étude réalisée avec un seul dénudeur à feuille de charbon actif qui était de 92% (Eyglunent, 2007). Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous utilisons des feuilles de charbon actif provenant de fournisseurs différents. Ceci peut être amélioré en plaçant deux dénudeurs en série pour augmenter l'efficacité du système. Néanmoins, le nombre de dénudeurs disponibles étant limité, le choix a été fait de privilégier des prélèvements en parallèle plutôt que d'augmenter l'efficacité de piégeage des COV. Sachant qu'un seul dénudeur est suffisamment efficace pour la suppression des espèces réactives telles que l'ozone.

- Conclusion

Les conditions de prélèvement des particules ont donc été fixées à 3,0 L/min à travers un seul dénudeur qui sont les conditions permettant de limiter les artefacts tout en gardant un débit élevé pour un temps de prélèvement plus court.

## **2.5 Evolution et mise au point de la SFE-GC-MS**

Comme il a été dit dans le paragraphe 2.3.4.1, la SFE-GC-MS a été développée au laboratoire par Laura Chiappini (2006). L'instrument a été validé une première fois puis a encore évolué au cours du stage de M2 de Stéphanie Rossignol. Ces modifications ont fait l'objet d'une évaluation au cours de cette thèse afin de connaître les nouvelles performances de l'instrument qui sont présentées dans cette partie.

### **2.5.1 Caractérisation de la nouvelle configuration de la SFE-GC-MS**

Afin d'évaluer les caractéristiques de l'instrument dans sa nouvelle configuration, les composés étalons utilisés pour quantifier la matière particulaire dans l'AOS ont fait l'objet d'un étalonnage pour déterminer la linéarité, limite de détection ainsi que de rendement d'extraction. Les performances initiales de la technique sont récapitulées dans le Tableau 4.

Le système dans sa première configuration a été validé pour l'analyse de composition chimique de l'AOS biotique et anthropique, mais nécessitait de nombreuses interventions de l'opérateur, ce qui altérait la répétabilité des analyses. Les modifications effectuées avaient donc pour but de réduire l'intervention de l'opérateur au cours de l'analyse en automatisant les différentes tâches décrites dans le paragraphe 2.3.4.1. Ces automatisations ont permis d'améliorer la répétabilité du protocole d'analyse et d'améliorer sa robustesse tout en conservant ses performances dans l'analyse de l'échantillon. Les performances de la

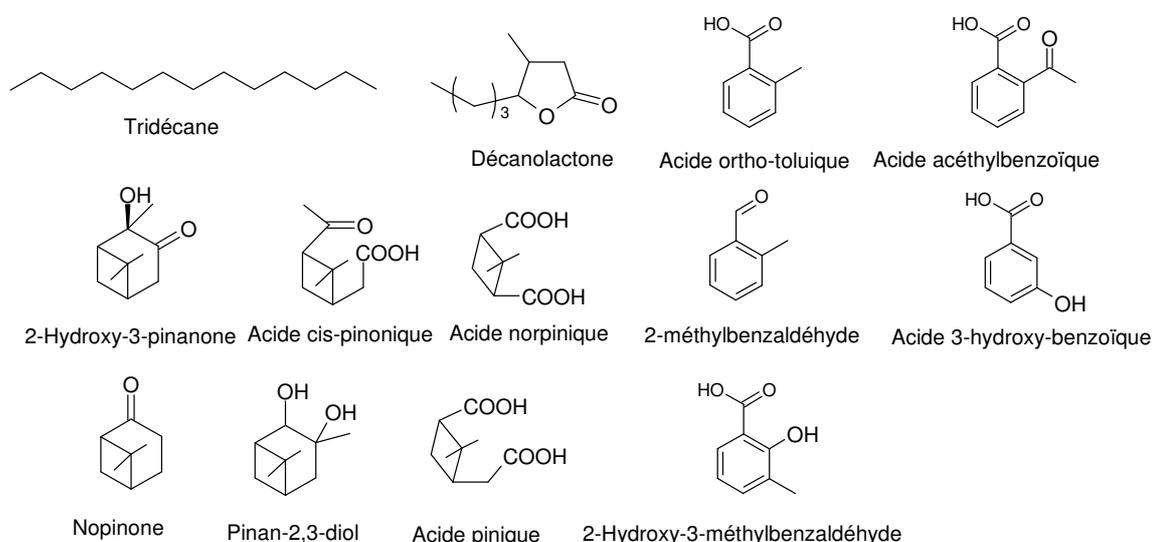
deuxième configuration sont synthétisées dans le Tableau 4 et les structures des molécules utilisées pour la caractérisation de la deuxième version de l'instrument sont présentées sur la Figure 41.

**Tableau 4.** Récapitulatif des caractéristiques analytiques de la première configuration de la SFE-GC-MS (Chiappini et al., 2006).

Composés	Pente droite de calibration ( $\times 10^6$ ) (n=5)	Linéarité (R) (n=5)	Limite de détection (ng)
Tridécane	0,5 $\pm$ 0,07	0,97	1,2
Sabinacetone	5,9 $\pm$ 0,4	0,97	5,1
Hydroxycyclohexanone	1,4 $\pm$ 0,1	0,95	6,8
"Wiskey Lactone"	3,9 $\pm$ 0,6	0,89	4,1
Pinonique acide	8,7 $\pm$ 0,5	0,98	6,3
Norpinique acide	2,2 $\pm$ 0,3	0,94	6,7
Pinique acide	1,4 $\pm$ 0,1	0,96	1,2
Acide benzoïque	1,7 $\pm$ 0,32	0,94	-
o-tolualdéhyde	2,3 $\pm$ 0,3	0,95	-
m-crésol	11 $\pm$ 1	0,96	-
Formate de benzyle	2 $\pm$ 0,2	0,95	-
Acide m-hydroxybenzoïque	4,2 $\pm$ 0,4	0,97	-
m-hydroxytolualdéhyde	12 $\pm$ 2	0,96	-
Acide o-méthoxybenzoïque	6,1 $\pm$ 1,2	0,94	-

n = nombre de points pour la droite de calibration

Nous avons choisi ces composés car ce sont des étalons utilisés pour la quantification des espèces présentes dans l'AOS formé par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. Les composés aromatiques (hormis l'acide ortho-toluïque qui est un étalon interne) ont été utilisés dans l'étude de quantification de la matière particulaire formée par ozonolyse d'un précurseur aromatique pour l'intercomparaison de la SFE-GC-MS avec d'autres techniques d'analyse de l'AOS (cf. 2.5.2).



**Figure 41.** Liste des composés étalons utilisés pour caractériser la deuxième version de la SFE-GC-MS.



**Tableau 5.** Récapitulatif des performances analytiques de la deuxième configuration de la SFE-GC-MS.

Composé	Rendement d'extraction (%) ( $n_1=3$ )	Pente droite de calibration ( $\times 10^4$ ) ( $n_2=5$ )	Linéarité (R) ( $n_2=5$ )	Limite de détection (ng)
Tridécano	109 ± 60	-	-	1,5
Acide pinique	91 ± 30	49 ± 2	0,98	4,5
Pinan-2,3-diol	40 ± 30	3,9 ± 0,8	0,82	15
Décanolactone	107 ± 30	170 ± 10	0,99	3,6
Acide norpinique	90 ± 38	47 ± 2	0,99	4,0
Acide Cis-pinonique	87 ± 49	49 ± 2	0,99	4,6
2-Hydroxy-3-pinanone	95 ± 50	49 ± 2	0,98	11
Nopinone	104 ± 25	65 ± 5	0,99	9,4
Acide 2-méthylbenzoïque	91 ± 38	199 ± 13	0,99	0,5
2-méthylbenzaldéhyde	-	62 ± 8	0,98	-
2-hydroxy-3-méthylbenzaldéhyde	-	186 ± 17	0,99	-
Acide acétylbenzoïque	-	113 ± 14	0,98	-
Acide 3-hydroxybenzoïque	-	183 ± 17	0,98	-

$n_1$  = nombre de répliques

$n_2$  = nombre de points pour la droite de calibration

L'acide pinique et norpinique donnent chacun deux pics (Figure 42) car leurs étalons sont sous forme d'un mélange cis et trans. Il n'y a pas de valeur de rendement d'extraction calculée à partir d'injection à la seringue pour la précédente configuration validée par Laura Chiappini (2006), toutefois en comparant les limites de détection on peut supposer que les rendements d'extraction de la précédente configuration devaient être similaires.

Donc, de par sa grande sensibilité et sa capacité à détecter les composés de fonctionnalités variées la SFE-GC-MS est un outil adapté à l'analyse de la phase particulaire de l'AOS. Un article est actuellement en préparation pour publier les résultats de cette nouvelle configuration.

### 2.5.2 Intercomparaison de techniques d'analyse de l'AOS

Suite à cette première validation de la SFE-GC-MS, nous avons décidé de poursuivre la démarche de validation à travers une intercomparaison de cette technique avec celles utilisées dans d'autres laboratoires. Cette démarche est nécessaire car il n'existe pas de technique de référence pour l'analyse de la phase particulaire de l'AOS. Il est donc important de tenter d'identifier les complémentarités et les accords qui existent entre la SFE-GC-MS et les autres techniques utilisées. Dans le cadre du consortium européen d'utilisateurs de chambre de simulation atmosphérique EUROCHAMP (Integration of European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes) le laboratoire s'est associé avec les équipes dirigées par John Wenger au Centre For Research into Atmospheric Chemistry (CRAC) University College Cork (UCC) en

Irlande et par Sarka Langer au Technical Research Institute of Sweden (SP) en Suède. Les techniques analytiques développées par nos partenaires sont respectivement :

- une double dérivation des composés prélevés sur le filtre avec une étape d'extraction classique par solvant, suivie d'une concentration du solvant, puis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse,
- une thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse.

Les 3 méthodologies comparées dans cet exercice sont basées sur une analyse finale par GC-MS et diffèrent principalement par leur étape d'extraction. Chaque laboratoire possède une chambre de simulation qui permet de générer les AOS nécessaires à cette étude. Les différentes équipes ont donc généré des AOS à partir des mêmes réactifs dans des conditions opératoires proches et prélevé la phase particulaire sur des filtres. Les filtres ont ensuite été envoyés à tous les laboratoires afin d'être analysés à l'aide des différentes techniques.

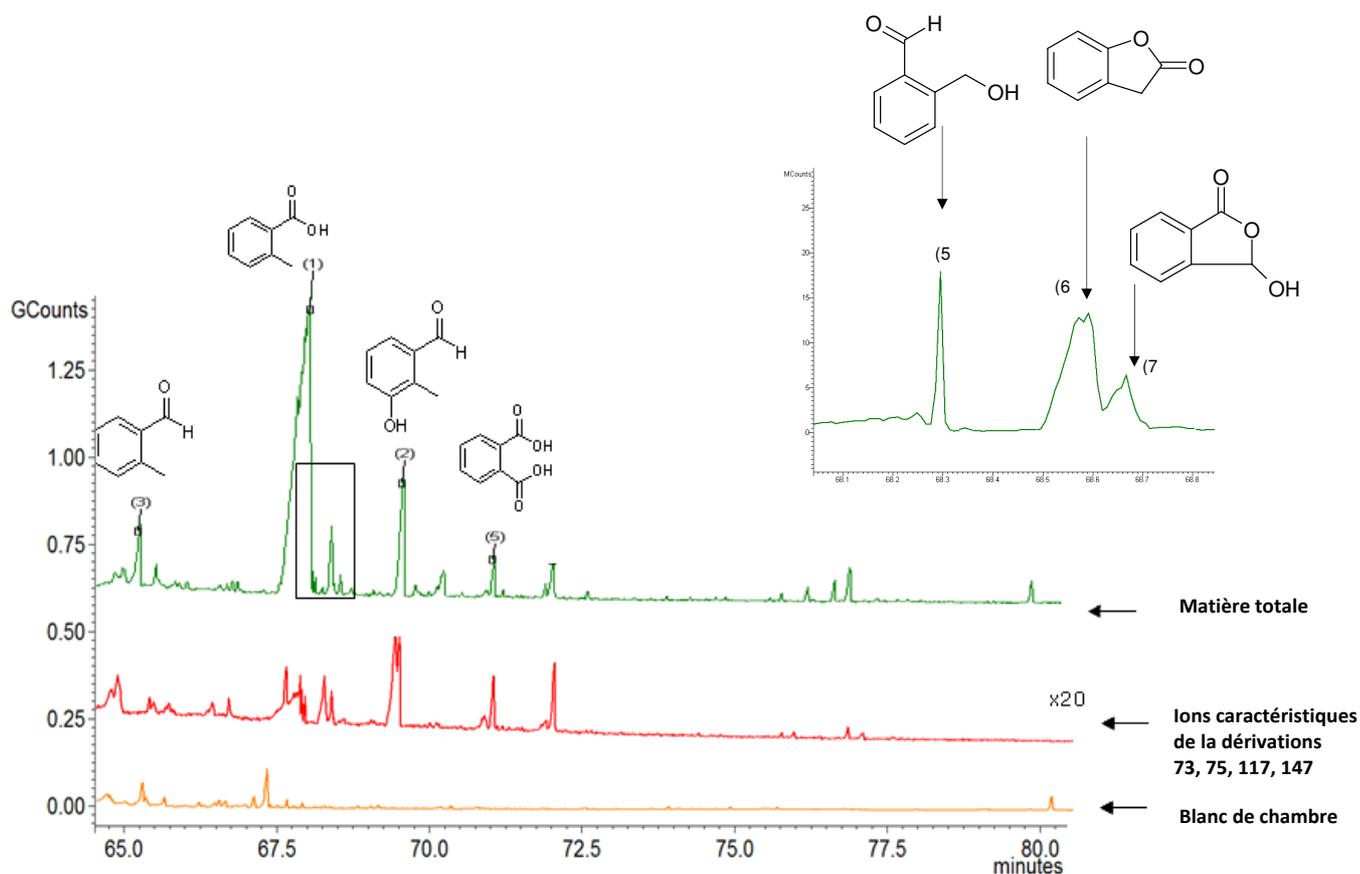
#### **2.5.2.1 Formation des particules et prélèvement sur filtre**

Le but principal de ces expériences n'était pas d'étudier les processus de formation de l'AOS mais de produire de l'aérosol, dans des conditions identiques et en quantité suffisante pour avoir suffisamment de matière pour les 3 laboratoires. Les quantités de précurseurs gazeux introduits sont donc largement supérieures aux quantités habituellement rencontrées dans l'atmosphère et même utilisées dans les expériences en chambre de simulation. De plus, les prélèvements ont été réalisés sans dénudeur afin d'être dans des conditions similaires dans les 3 laboratoires.

Les aérosols ont été générés à partir d'un mélange de 1,5 ppm de 2-méthylstyrène et 1,5 ppm d'ozone, les particules ont été prélevées puis les échantillons ont ensuite été conditionnés et conservés à -18°C en attendant d'être envoyés aux autres équipes. Il est important de noter que pendant l'envoi des filtres, aucun contrôle de la température n'a été effectué.

#### **2.5.2.2 Identification des composés**

Les filtres obtenus ont ensuite été analysés par SFE-GC-MS, la Figure 43 montre un exemple de chromatogramme dans lequel 28 composés ont été détectés et dont 7 ont pu être identifiés. Les composés étalons utilisés ont été choisis en se basant sur des travaux antérieurs d'étude de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène (Chiappini, 2006) dont la phase particulaire avait été analysée en SFE-GC-MS. La gamme dynamique de la SFE-GC-MS permet de quantifier des espèces dans des domaines de concentration très différents mais aussi avec des fonctionnalités très différentes.



**Figure 43.** Exemple de chromatogramme obtenu par SFE-GC-MS pour l'analyse d'un filtre contenant des particules issues de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène généré dans CESAM (expérience du 4/07/2008). En vert, le courant ionique total, en rouge les ions 147, 73 et 75 caractéristiques de la dérivation (-OH, -COOH) et en orange le courant ionique total pour le blanc de chambre.

Tous les composés n'ont pas pu être identifiés car l'identification basée sur des spectres de masses obtenus de tels composés avec une ionisation par impact électronique n'est pas une tâche aisée (particulièrement lorsqu'ils ne sont pas présents dans les bases de données de spectres de masse que nous utilisons). En effet, l'ionisation par impact électronique induit une fragmentation importante qui ne permet pas toujours d'avoir accès à la masse moléculaire du composé analysé.

Le Tableau 6 résume les composés qui ont été détectés par les différentes équipes.

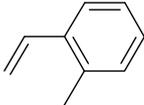
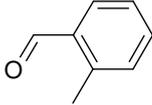
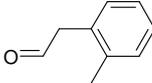
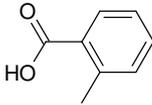
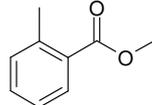
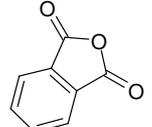
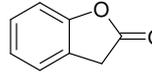
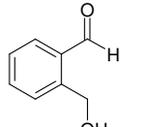
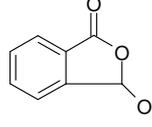
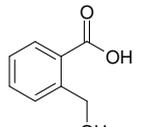
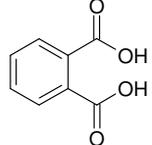
Premièrement, remarquons que la SFE-GC-MS et la technique de l'équipe du CRAC détectent respectivement 4 et 2 composés polyfonctionnels et que la technique de l'équipe SP n'en détecte pas. On peut également voir que certains composés « légers » ne sont pas détectés en SFE-GC-MS. Trois hypothèses peuvent être avancées. Ceci peut être dû à :

- une efficacité du transfert des analytes dans l'injecteur et de l'élimination piégeage moins bonne pour ces composés,
- un temps de rétention proche de celui de la BSTFA et donc une co-élution avec le réactif présent en large excès avant l'activation de la source du spectromètre de masse pour la détection des composés ?
- l'évaporation d'une partie des composés les plus légers durant le transport des filtres d'un laboratoire à l'autre.

En ce qui concerne l'anhydride phtalique détectée par l'équipe de Sarka Langer, il faut noter que cette équipe utilise un thermodésorbeur pour l'extraction des analytes, une des explications possibles est que c'est un procédé qui peut être suffisamment énergétique pour déshydrater l'acide phtalique, alors que les autres procédés d'extraction sont moins énergétiques et pourraient ne pas dégrader l'acide phtalique d'où l'absence de ce composé dans les résultats des deux autres techniques. En SFE-GC-MS, l'acide phtalique n'a pas été quantifié dans l'AOS car le blanc de chambre en contenait et les quantités mesurées sur les filtres n'étaient pas suffisamment grandes pour conclure qu'il y en avait dans l'AOS.

En conclusion, la SFE-GC-MS permet de détecter un grand nombre de composés présents dans la phase particulaire, en particulier les composés polyfonctionnels ce qui est un atout fort étant donné l'importance de ces composés en terme de réactivité au sein de la phase particulaire. Il reste néanmoins quelques composés plus légers qui semblent ne pas être détectés par notre système analytique.

**Tableau 6.** Liste des composés identifiés par les différentes techniques pour tous les filtres échangés.

Composés	Numéro CAS	Masse (g/mol)	Structure	Identifié par		
				SP	UCC	LISA
2-Méthylstyrène Précurseur	611-15-4	118,18				
2-méthylbenzaldéhyde	529-20-4	120,06		X	X	X
2-méthylbenzèneacetaldéhyde	10166-08-2	134,07		X	X	
Acide 2-méthylbenzoïque	118-90-1	136,05		X	X	X
2-méthylbenzoïque méthyl ester	89-71-4	150,07		X		
Anhydride phtalique	85-44-9	148,02		X		
2-Coumaranone	553-86-6	134,14		X		X
2-hydroxyméthylbenzaldéhyde	106799-57-9	136,15				X
3-hydroxy-1(3H)-isobenzofuranone	16859-59-9	150,13				X
Acide 1-hydroxyméthylbenzoïque	612-20-4	152,15			X	X
Acide phtalique	88-99-3	166,14			X	

### 2.5.2.3 Quantification des composés

Le Tableau 7 résume les valeurs des concentrations des différents composés qui ont été déterminées dans les échantillons d'AOS générés par le laboratoire SP. Les concentrations sont données avec un écart type 15 à 35 % pour SP, 10 à 70 % pour le LISA, et 8 à 30% pour UCC. Les écart-types plus élevés sont en général observés pour les résultats du LISA et en particulier pour les composés les plus légers, ce qui est en accord avec l'hypothèse émise précédemment d'un piégeage moins efficace des composés plus volatils dans l'injecteur. De plus, il faut souligner qu'en raison d'une diminution significative de l'ensemble des composés présent sur un filtre, seulement 3 échantillons ont été retenus comparé à 4 pour les autres techniques car, ce qui peut également maximiser la variabilité observée. Néanmoins, les incertitudes obtenues sont semblables à celles reportées dans la littérature qui sont de 20 à 70% sur 3 expériences (Winterhalter et al., 2003), 50% sur deux expériences (Yu et al., 1999) et moins d'un facteur 2 pour deux expériences (Glasius et al., 2000).

Egalement, on peut remarquer que les concentrations trouvées pour le 2-méthylbenzaldéhyde sont sous estimées d'un facteur 3 à 8 lors de l'analyse par SFE-GC-MS par rapport aux autres techniques, cela peut de nouveau s'expliquer par une efficacité de piégeage moins bonne ou par des pertes pendant le transport, ce composé étant le plus volatil des analytes considérés.

Les concentrations mesurées pour l'acide 2-méthylbenzoïque, et l'isobenzofuranone sont en bon accord dans la limite des incertitudes données pour les 3 méthodologies.

En revanche, la concentration d'acide 1-hydroxyméthylbenzoïque trouvée par le LISA est environ 20 fois supérieure à celle trouvée par UCC. Ce désaccord peut provenir d'une moins bonne efficacité du procédé d'extraction utilisée par UCC.

**Tableau 7.** Composés identifiés et quantifiés présents dans l'AOS issus de l'ozonolyse du méthylstyrène généré par SP en ng/µg d'aérosol. En vert, les concentrations sont en accord, en bleu, en désaccord.

	SP (n=4)	SP	LISA (n=4)	LISA	UCC (n=4)	UCC
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
2-méthylbenzaldéhyde	<b>41</b>	<b>14</b>	<b>5,0</b>	<b>3,6</b>	<b>17</b>	<b>3</b>
Méthylbenzèneacétaldéhyde	23	7	n.d.	-	29	2,6
Acide 2-méthylbenzoïque	<b>83</b>	<b>13</b>	<b>124</b>	<b>55</b>	<b>121</b>	<b>31</b>
Acide 2-méthylbenzoïque méthyl ester	< 0,1	-	n.d.	-	n.d.	-
Anhydride phtalique	10	2	n.d.	-	n.d.	-
2-Coumaranone	<b>9</b>	<b>3</b>	<b>8,5</b>	<b>0,9</b>	n.d.	-
2-hydroxyméthylbenzaldéhyde	n.d.	-	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>	n.d.	-
3-hydroxy isobenzofuranone	n.d.	-	<b>4,7</b>	<b>2,8</b>	n.d.	-
Acide 1-hydroxy-méthylbenzoïque	n.d.	-	<b>43,3</b>	<b>16,2</b>	<b>1,88</b>	<b>0,4</b>
Acide phtalique	n.d.	-	n.d.	-	8,7	2,6

n.d. non détecté

En conclusion, cette intercomparaison a montré des accords et des complémentarités dans les résultats obtenus avec la SFE-GC-MS et les deux autres techniques. Plusieurs composés dont des molécules polyfonctionnalisées ont été détectés uniquement en SFE-GC-MS, compte tenu de l'importance de la présence de ces composés dans l'AOS cela en fait un outil de choix pour analyser la matière particulaire. La quantité de matière identifiée pour chacun des trois techniques varie de 15 à 30% de l'aérosol total, il est donc indispensable d'avoir recours à des techniques d'analyse complémentaire pour une description plus exhaustive de la composition chimique de l'AOS. C'est pour cette raison qu'une technique de HPLC-MS a été utilisée en même temps que la SFE-GC-MS au cours nos expériences. Notre technique est donc capable de détecter et de quantifier les molécules clés constituant la phase particulaire de l'aérosol avec des incertitudes comparables avec les autres techniques. Cette intercomparaison constitue donc une validation ultime de la technique SFE-GC-MS. Un article présentant ces résultats est actuellement en cours de préparation.

## **2.6 Traitement des données**

### **2.6.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier**

Le traitement des données infrarouges peut s'avérer long du fait de la complexité des spectres « mélanges » obtenus mais aussi du nombre de spectres à traiter. L'utilisation d'un logiciel d'automatisation du traitement des spectres infrarouges disponible au LISA s'est donc avérée nécessaire. Le principe de ce programme est explicité en Annexe 1. Il permet d'obtenir directement les variations au cours du temps des concentrations des composés que l'on souhaite quantifier.

Ce programme réalise une décomposition du spectre mélange en composantes élémentaires et ajuste les facteurs affectés à chaque spectre calibré de manière à obtenir un résidu nul. Il donne donc des résultats très satisfaisants lorsque l'ensemble des composés susceptibles d'absorber dans la zone spectrale d'intégration choisie sont connus et que nous disposons de leurs spectres calibrés. Or lorsque ce n'est pas le cas, le programme persiste dans l'obtention d'un résidu nul, ce qui peut être une source de biais systématique.

### **2.6.2 Détermination de la masse de particules**

Les compteurs de particules ne font que déterminer une concentration numérique de particules associée à leur diamètre. Aussi, pour calculer la masse de particules correspondante, il est nécessaire de faire des suppositions sur la masse volumique des particules ou l'indice de réfraction de la matière particulaire.

Pour les données issues sur SMPS, la masse volumique de l'aérosol est fixée à  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  afin de pouvoir comparer les mesures avec les autres études. De nombreuses études ont montré que la densité varie en

fonction du temps et des conditions expérimentales. (Ng et al., 2006; Mentel et al., 2009; Saathoff et al., 2009).

En l'absence de mesure exacte de l'indice de réfraction des particules présentes dans le réacteur, il est difficile proposer une valeur précise pour la densité de l'AOS. Concernant le Welas, il est donc nécessaire de choisir un indice de réfraction supposé pour les composés chimiques présents dans les particules. Ainsi, en présence d'AOS, l'indice de réfraction choisi était de 1.54+0i (Kim et al., 2010), en présence de nuage, l'indice de réfraction choisi était de 1.33+0i (Manuel Welas) et en présence de sulfate d'ammonium l'indice choisi était de 1.47+0i (Abu et al., 2003). La densité a été fixée à 1.0 g.cm<sup>-3</sup> avec la même démarche que pour les mesures SMPS.

### 2.6.3 Dilution

Comme il a été expliqué, le mélange réactionnel est constamment prélevé par les analyseurs ou sur les filtres et ce prélèvement est compensé par une introduction continue d'azote dans la chambre de simulation.

Ce processus a pour conséquence de diluer en permanence la concentration des gaz et des particules dans la chambre. Les rendements de formation calculés pour les produits de réaction doivent donc prendre en compte la matière prélevée au cours de l'expérience. Cette correction se fait en calculant la quantité de matière prélevée et en l'ajoutant à la quantité mesurée dans la chambre. Il est donc nécessaire d'établir une méthode de calcul permettant de déterminer les quantités de gaz et de particules extraites au cours de l'expérience.

En connaissant le volume prélevé dans la chambre, et la concentration mesurée, il est possible de calculer la concentration théorique en absence de prélèvement.

Dans les expériences réalisées avec CESAM, la somme des débits de prélèvement est donnée par le débit de compensation utilisé pour maintenir la pression constante dans la chambre de simulation.

L'évolution de la concentration au cours du temps peut alors être exprimée en fonction du débit de prélèvement.

$$Q_p = \frac{dm(t)}{C(t)} \times \frac{1}{dt}$$

Avec  $Q_p$  le débit de prélèvement,  $m$  la quantité de matière et  $C$  la concentration.

Pour un volume constant.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{V}$$

Où

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_0 - m_p}{\Delta t} \text{ avec la masse de particules prélevées perdue } m_p = C(t) \times V_p$$

Donc, d'une façon générale

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m(t) - m(t + \Delta t)}{\Delta t} = \frac{C(t) \times V_p}{V}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{V_{cesam}} = \frac{C(t) \times Q_p}{V_{cesam}}$$

$$\frac{dC}{C} = \frac{Q_p \times dt}{V}$$

En intégrant :

$$\ln(C) = \frac{Q_p}{V} \times (t - t_0) \times \ln(C_0)$$

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

$$m(t) = m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

$$dm = m(t + dt) - m(t)$$

$$dm_{\text{mesuré}} = dm_{\text{processus}} - dm_{\text{dilution}}$$

avec  $dm_{\text{mesuré}}$ , la différence de masse mesurée par l'instrument,  $dm_{\text{processus}}$ , la différence de masse liée au processus physico-chimique et  $dm_{\text{dilution}}$ , la variation de masse perdue par dilution.

$$\Delta m_{\text{mesuré}} = \Delta m_{\text{processus}} - \Delta m_{\text{dilution}} \text{ où } m_{\text{dilution}}(t) = m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

Où  $m_0$  est la masse d'aérosol initiale dans le mélange sur laquelle la dilution est calculée.

$$\frac{dm_{\text{dilution}}(t)}{dt} = \frac{-Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

$$\Delta m_{\text{dilution}} = \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t} \Delta t$$

$$\Delta m_{\text{processus}} = \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t} \Delta t$$

Soit :

$$m_{\text{corrigé}} = m_0 + \Delta m_{\text{processus}}$$

où  $m_{\text{corrigé}}$  est la masse d'aérosol formé par les réactifs en absence de dilution. Il faut noter que cette valeur reste affectée par la perte aux parois que seule une modélisation des processus physiques dans CESAM peut nous permettre d'évaluer.

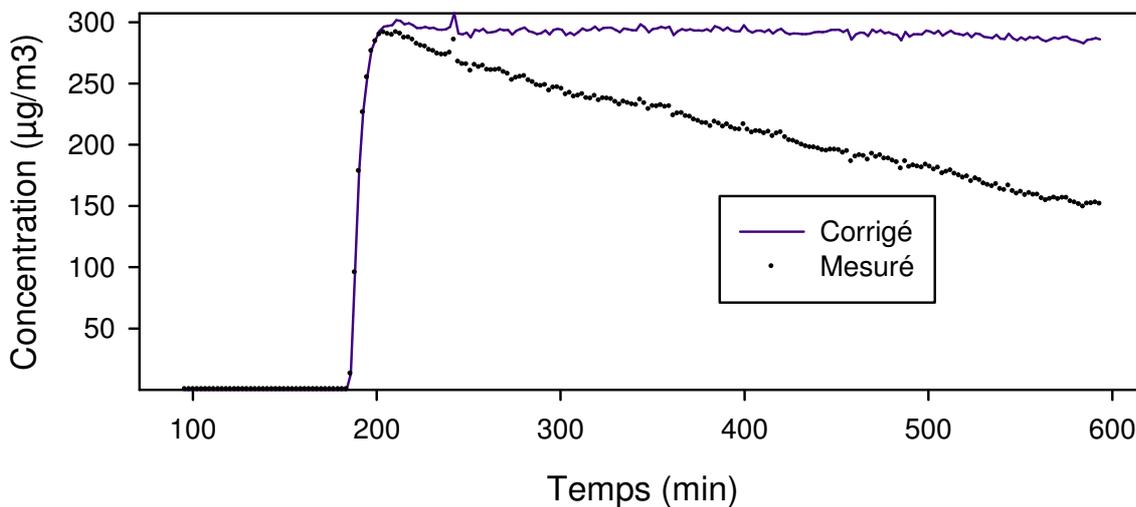
$$m_{\text{corrigé}} = m_0 + \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t} \Delta t$$

Cette formule est valable pour une mesure unique, mais dans le cas de mesures continues, il faut considérer qu'à partir de la seconde mesure, la masse initiale en début de mesure est déjà diluée. Ainsi pour obtenir la masse totale corrigée pour chaque mesure, il faut garder les précédentes masses corrigées dans le calcul. On obtient ainsi la masse totale formée calculée à partir de plusieurs mesures espacées d'un temps.

$$m(t)_{\text{corrigé}} = m(0)_{\text{corrigé}} + \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m(0)_{\text{mesuré}} e^{-\frac{Q_p}{V} t} \Delta t$$

Il faut également noter, que c'est une correction à un premier degré, en effet le système évolue continuellement hors la correction est effectuée pour la dilution d'un aérosol à une concentration constante. La valeur réelle se trouve entre le résultat donné à partir de la valeur mesure et celui donné à partir de la masse corrigée. Cependant, compte tenu du grand volume de la chambre et de la longueur du pas de temps choisi (1 minute) la valeur obtenue est très proche de la réalité.

La Figure 44 montre un exemple de la correction des concentrations pour une expérience d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM.



**Figure 44.** Correction de la dilution en utilisant l'équation de correction. Les points représentent les mesures SMPS et le trait plein représente la concentration corrigée.

## 2.7 Protocole général des expériences

Pour étudier les mécanismes de formation et de vieillissement des aérosols, il est nécessaire de générer des particules avec des protocoles bien définis afin de maîtriser au mieux les conditions dans le mélange réactionnel à analyser.

Afin d'éliminer les traces des précédentes expériences, avant d'entamer notre série d'expériences, la chambre est nettoyée manuellement avec de l'eau ultrapure (18,2M $\Omega$ ) produite à partir d'un purificateur ELGA Maxima puis de l'éthanol absolu. Le contenu de la chambre est ensuite pompé jusqu'à 5.10<sup>-4</sup> mbar. Cette pression est ensuite maintenue pendant une nuit afin d'éliminer toute trace de solvant.

Avant chaque expérience, la chambre CESAM est évacuée par pompage jusqu'à une pression d'environ 5.10<sup>-4</sup> mbar. L'air atmosphérique simplifié est ensuite synthétisé en introduisant 800 mbar d'azote à partir d'un réservoir d'azote liquide pressurisé à 15 bar (Messer) et 200 mbar d'oxygène (Air Liquide Alphagaz 1). Le ventilateur de la chambre est mis en route pour assurer l'homogénéité du mélange durant toute l'expérience. La référence infrarouge et les prélèvements pour les blancs sont effectués sur ce mélange gazeux initial.

Les particules peuvent ensuite provenir soit d'une introduction directe, soit par nucléation à partir de réactifs gazeux. Ces particules sont ensuite prélevées sur des filtres au cours de leur vieillissement afin d'analyser leur composition chimique.

Comme précisé précédemment, le prélèvement se fait à un débit d'air de 3.0 L.mn<sup>-1</sup> après passage dans dénudeur aux feuilles de charbon actif. Une fois le prélèvement fini, les porte-filtres sont démontés sous une hotte à flux laminaire pour minimiser les contaminations. Enfin, les filtres sont conditionnés dans des flacons en verre ambré avant d'être conservés dans un congélateur à -18°C jusqu'à leur analyse.

Après chaque expérience, la chambre est pompée jusqu'à atteindre une pression d'environ 5.10<sup>-4</sup> mbar.

### 2.7.1 Protocoles d'introduction des réactifs

#### 2.7.1.1 Introduction de l' $\alpha$ -pinène

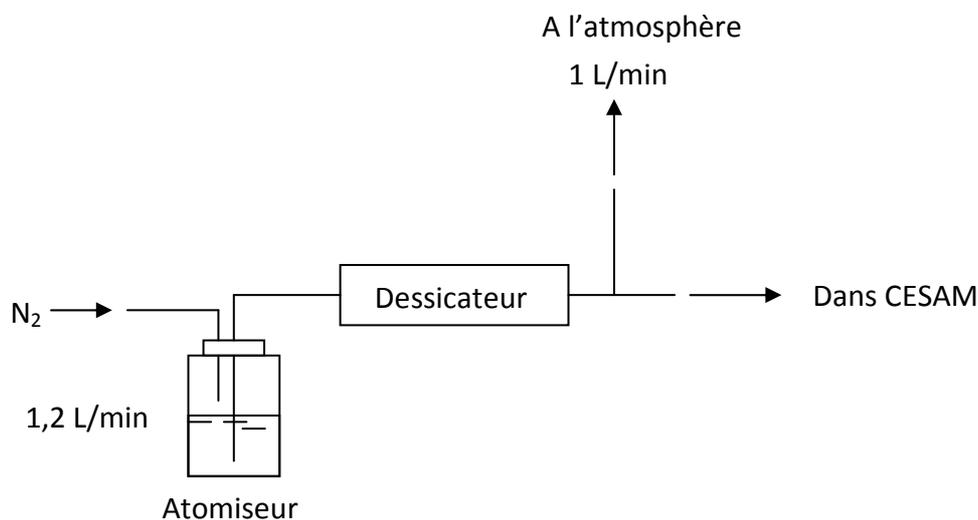
L' $\alpha$ -pinène (Sigma Aldrich 98%) est introduit sous forme gazeuse à l'aide d'une rampe à vide dans un ballon en verre, puis il est balayé par de l'oxygène (Air Liquide Alphagaz 1) pour transporter l' $\alpha$ -pinène dans CESAM. Afin d'assurer un transfert total de l'échantillon dans CESAM, le ballon est balayé avec une quantité de gaz correspondant à 10 fois son volume. La quantité introduite est calculée à partir de la pression de gaz dans le ballon.

### 2.7.1.2 Introduction de l'ozone

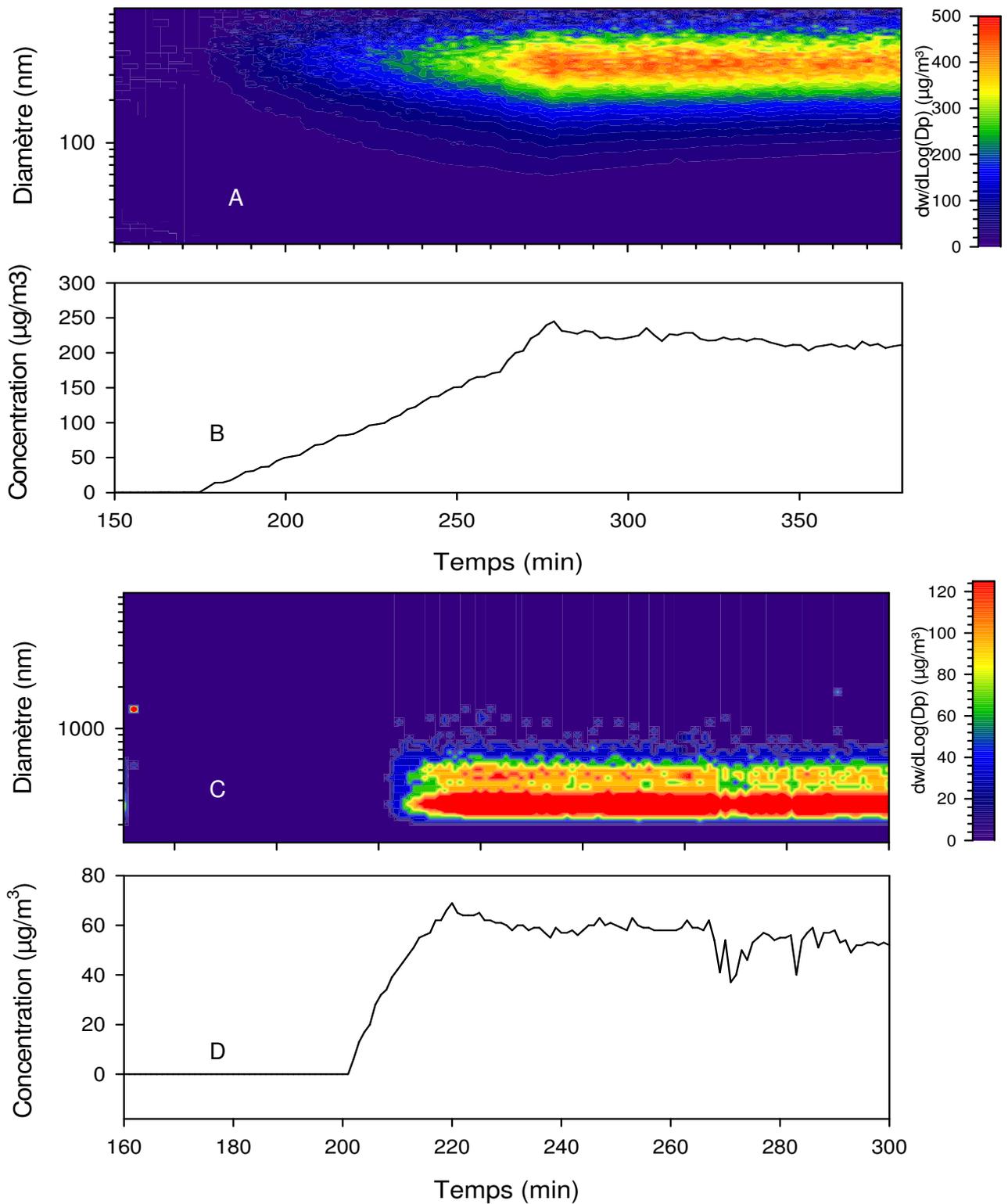
L'ozone est formé à l'aide d'un générateur à décharge Corona (BMT, MESSTECHNIK, 802N) utilisé avec une puissance de 10 W. L'ozone est produit à partir d'oxygène (Air Liquide Alphagaz 1) qui a l'avantage de ne pas produire de NO<sub>y</sub> contrairement à l'air. La production d'ozone est continue et poussée par l'oxygène à l'intérieur de CESAM pendant environ 1 minute.

### 2.7.1.3 Introduction de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium

Dans le cas d'une introduction directe, les particules sont générées par nébulisation d'une solution par un Atomiseur à Production Constante (TSI, model 3075). Dans cette étude, les particules sont générées par nébulisation d'une solution aqueuse de sulfate d'ammonium (Sigma Aldrich 99,999%)/acide sulfurique (Sigma Aldrich 99,999%) 0,03/0,05M dans de l'eau ultrapure (18,2M $\Omega$ ) produite à partir d'un purificateur ELGA Maxima. Le système d'injection est représenté sur la Figure 45. L'atomiseur fonctionne avec une pression d'azote (Air Liquide qualité U). Les particules générées passent ensuite à travers un dessiccateur (modèle 3062, TSI inc) contenant des grains de gel de silice et un indicateur coloré (Merk Silica gel with indicator) avant d'être introduites dans la chambre de simulation. La Figure 46 illustre l'évolution de la concentration de particule dans CESAM. Après une heure d'introduction de particules, un aérosol avec une concentration de 250g/m<sup>3</sup> avec un mode de 350 nm est obtenu dans CESAM.



**Figure 45.** Principe d'injection de particules de sulfate d'ammonium dans la chambre de simulation.



**Figure 46.** Exemple d'introduction de particules de sulfate d'ammonium dans CESAM. Expérience 1 : (A) distribution en masse mesurée par SMPS, (B) concentration de particules mesurée par SMPS Expérience 2 : (C) distribution en masse mesurée par Welas et (D) concentration de particules mesurée par Welas.

### 2.7.2 Génération de nuages

Pour former les nuages, la vapeur d'eau est introduite à partir d'un réservoir d'eau ultrapure, directement relié à CESAM. L'eau du réservoir est portée à ébullition puis introduit dans le réacteur à travers une vanne. Afin d'éviter toute condensation de vapeur d'eau qui entrainerait l'introduction d'eau liquide dans CESAM, la ligne d'introduction est également chauffée à une température de 110 °C.

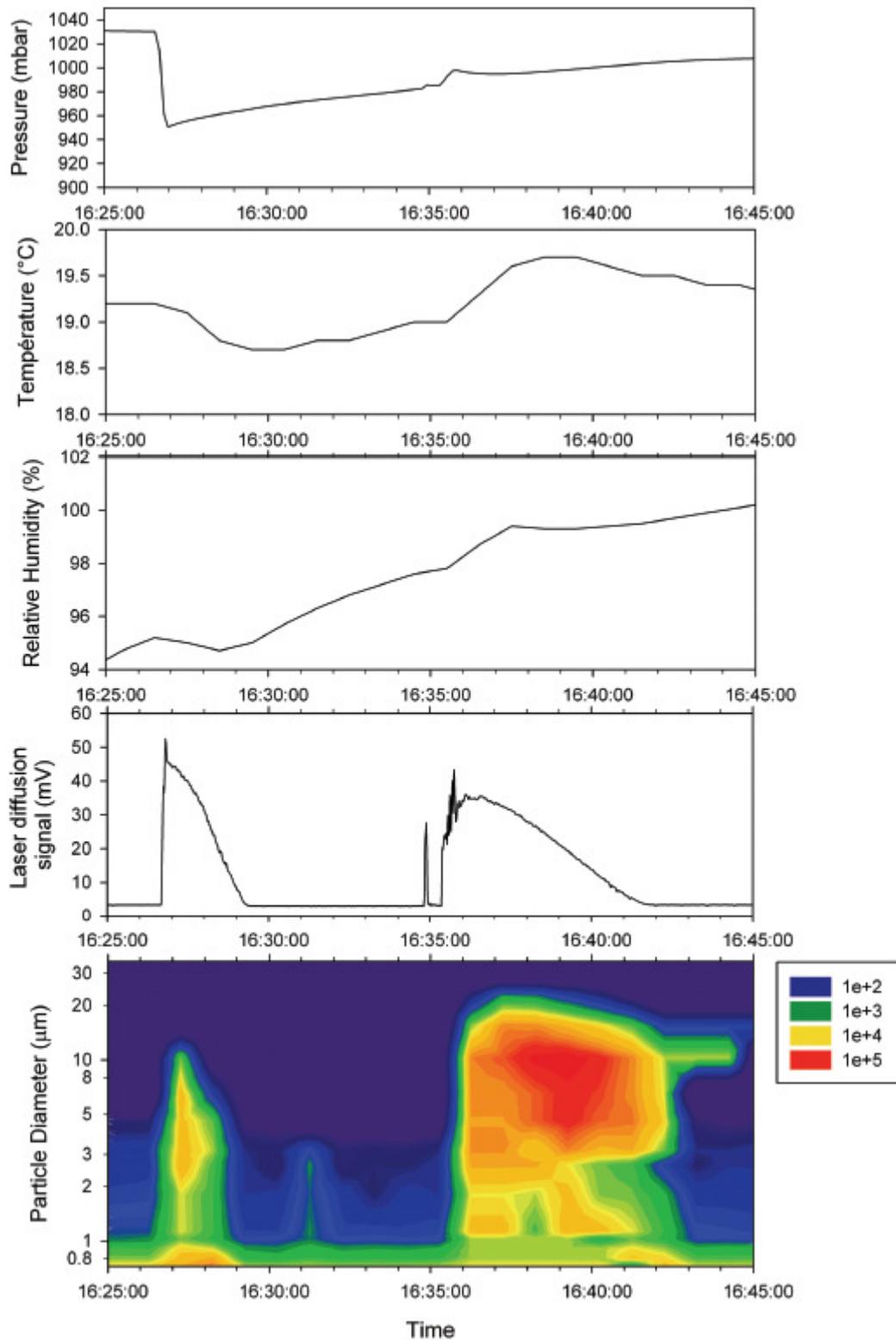
La génération des nuages peut se faire suivant deux manières dans CESAM, (i) par saturation en introduisant une grande quantité d'eau dans la chambre ou (ii) par détente adiabatique. Dans ce dernier cas, une grande quantité de vapeur est introduite afin d'avoir une humidité relative de 90%, puis l'air dans le réacteur est pompé rapidement de manière à réduire la pression jusqu'à 900 millibar. Si la pression dans le réacteur est suffisamment basse, la détente entraîne une condensation de l'eau gazeuse et la formation de gouttelette d'eau en suspension dans le mélange réactionnel.

Une photodiode est installée dans CESAM afin d'enregistrer le flux lumineux dans CESAM. Cette photodiode a été installée en face d'un faisceau laser traversant CESAM de manière à viser juste à côté de la photodiode. Sans gouttelette d'eau, le laser n'éteint pas la photodiode et le signal enregistré correspond au bruit de fond lumineux. Mais lorsque les particules d'eau formant un nuage, les gouttelettes sont suffisamment grandes pour diffuser la lumière du faisceau laser et une partie du rayonnement lumineux atteint alors la photodiode. La formation des gouttelettes entraîne donc une augmentation du signal mesurée par la photodiode. A partir de ces instruments, la présence du nuage dans CESAM peut être enregistrée et son temps de vie peut être calculé.

Un hublot est également disposé sur CESAM de manière à pouvoir observer l'intérieur du réacteur. Ceci permet d'observer à l'œil nu la diffusion du faisceau laser provoquée par le nuage.

Enfin, le compteur optique Welas est capable de mesurer les particules de plusieurs micromètres de diamètres et permet donc détecter la présence d'un nuage dans CESAM et d'en déterminer les caractéristiques tels que le diamètre des gouttelettes d'eau.

La Figure 47 illustre la création de nuages dans CESAM suivant ces deux méthodes. Au cours de ce travail, les nuages ont été formés par détente.



**Figure 47.** Expérience de génération de nuage. Deux nuages ont été générés. Le premier par pompage, et le second par saturation. Les graphiques représentent respectivement de haut en bas : La pression, la température, l'humidité relative, la diffusion du laser et la concentration de l'aérosol organique secondaire dans CESAM (Wang et al., 2011).

## 2.8 Conclusion

Pour répondre à la première problématique concernant l'étude du vieillissement de l'AOS, nous avons présenté la chambre de simulation CESAM et les moyens réunis permettant de simuler le vieillissement de l'AOS. A la problématique concernant l'analyse de l'AOS vieilli, nous avons présenté les différents instruments d'analyse chimique dont la SFE-GC-MS qui a été conçue pour ce type d'étude et a fait l'objet de nombreux développements ainsi que l'UPLC-MS qui apportera une complémentarité indispensable.

A partir de ces différents instruments, des protocoles précis ont été établis pour étudier le vieillissement dans les conditions que nous nous étions fixées. Ces protocoles sont présentés dans la partie 2.7.

Ils permettront d'étudier la formation de l'AOS dans CESAM, dans un premier temps, puis d'étudier son vieillissement et l'influence des conditions de vieillissement de l'AOS. A partir de ces résultats, seront proposés des mécanismes réactionnels pouvant aider à la compréhension et au devenir de l'AOS ainsi que de ces propriétés.



### 3 Formation et vieillissement de l'AOS issu de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène

Malgré son intérêt atmosphérique indéniable (cf. 1.2.1.2) et l'importance de la contribution de ce précurseur à l'aérosol organique secondaire atmosphérique, l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène est, dans notre étude, essentiellement une réaction modèle pour étudier la réactivité en phase particulaire. Une méthodologie a été mise en place pour faire le lien entre la composition chimique de l'AOS et les « événements » qu'il a pu rencontrer au cours de son transit atmosphérique. Pour cela, la chambre de simulation CESAM est un outil de choix qui permet de simuler le vieillissement de l'AOS en présence d'un excès d'ozone, sous irradiation, lors de la formation d'un nuage et en présence de particules de sulfate d'ammonium, pendant plusieurs heures dans des conditions maîtrisées. Elle permet ainsi d'étudier ces processus en les séparant pour les comparer à un système de référence afin d'en interpréter les différences.

Ainsi, une série d'expériences d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène a été réalisée sous ces différentes conditions de vieillissement dans la chambre de simulation CESAM durant lesquelles la composition chimique de la phase gazeuse et de la phase particulaire a été analysée au cours du temps. Les conditions expérimentales des expériences sont résumées dans le Tableau 8. Cette série d'expériences constitue dans un premier temps une base de données permettant d'étudier la formation de l'AOS avant le vieillissement, une fois la concentration d'aérosol stabilisée. Dans chaque condition de vieillissement, deux niveaux de concentration en précurseurs gazeux ont été utilisés et dans chaque cas, l'expérience a été effectuée deux fois. Le déroulement de ces expériences a été présenté plus en détail dans le chapitre 2. L'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence d'un excès d'ozone constitue le système de référence de cette étude, puis dans les autres expériences, un paramètre est modifié afin d'en observer l'influence.

En effet, dans le cas des expériences en présence d'excès d'ozone, d'irradiation et de formation d'un nuage, la première phase des expériences durant laquelle l'AOS se forme est rigoureusement similaire dans toutes ces expériences. Dans le cas du vieillissement en présence de particules de sulfate d'ammonium, la formation de particules ne peut être directement comparée avec les autres expériences, car les particules inorganiques sont introduites avant les réactifs gazeux. Les conditions de formation ne sont donc pas les mêmes.

**Tableau 8.** Conditions initiales des expériences d’ozonolyse de l’ $\alpha$ -pinène et conditions de vieillissement utilisées dans la chambre de simulation CESAM

Date	Ozone (ppbv)	$\alpha$ -pinène (ppbv)	Condition de vieillissement
29/10/2010	1153	236,5	Excès d’ozone seulement
28/01/2011	1222	229,4	Excès d’ozone seulement
28/10/2010	266	64,7	Excès d’ozone seulement
01/02/2011	255	54,5	Excès d’ozone seulement
02/02/2011	1468	272,2	Irradiation
08/02/2011	1204	241,4	Irradiation
03/02/2011	288	54,1	Irradiation
10/02/2011	213	51,6	Irradiation
09/02/2011	1445	245,2	Formation d’un nuage
15/03/2011	1122	247,7	Formation d’un nuage
17/03/2011	247	63,4	Formation d’un nuage
19/03/2011	226	57,5	Formation d’un nuage
21/03/2011	1232	211,3	Présence de particules de sulfate d’ammonium
24/03/2011	1337	259,2	Présence de particules de sulfate d’ammonium
22/03/2011	250	58,8	Présence de particules de sulfate d’ammonium
25/03/2011	300	57,4	Présence de particules de sulfate d’ammonium

Ainsi, avant de discuter de l’effet du vieillissement, nous consacrerons la première partie de ce chapitre à l’étude de la formation d’AOS par l’exploitation des premiers instants des expériences décrites ci-dessus, et plus particulièrement des 3 premiers types d’expériences.

### 3.1 Etude de la formation de l’AOS

Plusieurs raisons motivent cette partie de notre étude. Tout d’abord, l’intérêt scientifique dans le contexte atmosphérique de contribuer à documenter la formation d’AOS par ozonolyse de l’ $\alpha$ -pinène reste important. Ensuite il a paru nécessaire de décrire et caractériser en détail le système chimique dans son état initial avant d’aborder le vieillissement. Enfin, comme l’étude est faite dans une chambre de simulation relativement récente et d’un genre original, il est apparu important d’étudier la formation de l’aérosol et de la confronter à la littérature. En effet, les expériences en chambre de simulation peuvent présenter des artefacts pouvant modifier les propriétés de l’aérosol à cause des protocoles ou des matériaux utilisés. Dans ce contexte, cette première partie a donc aussi pour but de vérifier si l’AOS formé par ozonolyse de l’ $\alpha$ -pinène est en accord avec les études déjà publiées effectuées en comparant la formation des particules dans CESAM à travers deux aspects complémentaires caractéristiques :

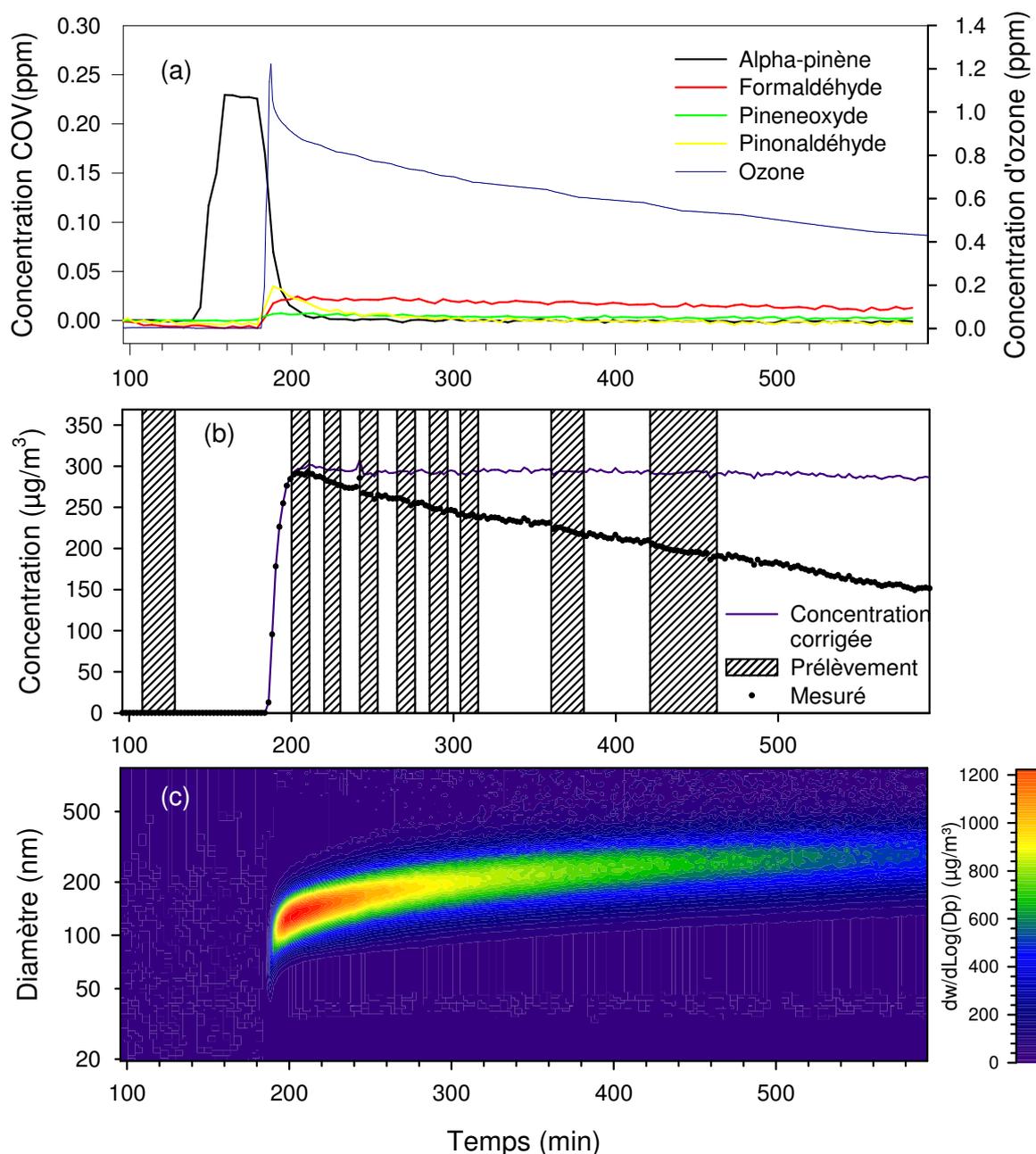
- la quantité de particules produites pour chaque expérience réalisée,
- la nature et la quantité des composés mesurés en phase particulaire.

### 3.1.1 Mode opératoire

Les conditions d'analyses ont été présentées dans le deuxième chapitre, dans cette partie, les résultats de l'expérience du 28/01/2011 sont présentés à titre d'exemple. Les mêmes analyses ont été effectuées sur les autres expériences et sont disponibles dans l'annexe 6.

L'expérience se déroule dans le noir à une température de  $292 \pm 0,5$  K dans des conditions sèches ( $HR < 1,0\%$ ), dans un mélange agité en permanence pour assurer son homogénéité. Pour rappel, la phase gazeuse a été analysée par IRTF pour mesurer la concentration des composés organiques et l'ozone a été mesuré avec un analyseur commercial. La concentration de particules a été mesurée par SMPS et compteur optique avec des débits de prélèvement et de balayage de 0,2 L/min et 2,0 L/min respectivement. Le calcul de la concentration massique est fait avec une densité de l'aérosol égale à 1. Cette valeur a été choisie pour comparer les concentrations mesurées dans CESAM avec d'autres expériences de la littérature. En effet, la densité de l'AOS formé par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène varie 1,0 à 1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  selon les différentes études qui ont été réalisées à ce sujet (Wirtz et Martin-Reviejo, 2003; Chan et al., 2009; Saathoff et al., 2009). Ces densités ont été calculées en combinant des mesures de distribution volumique par SMPS avec des mesures de masses effectuées par AMS (Kostenidou et al., 2007; Hao et al., 2009) ou par prélèvement sur filtre (Chen et al., 2011).

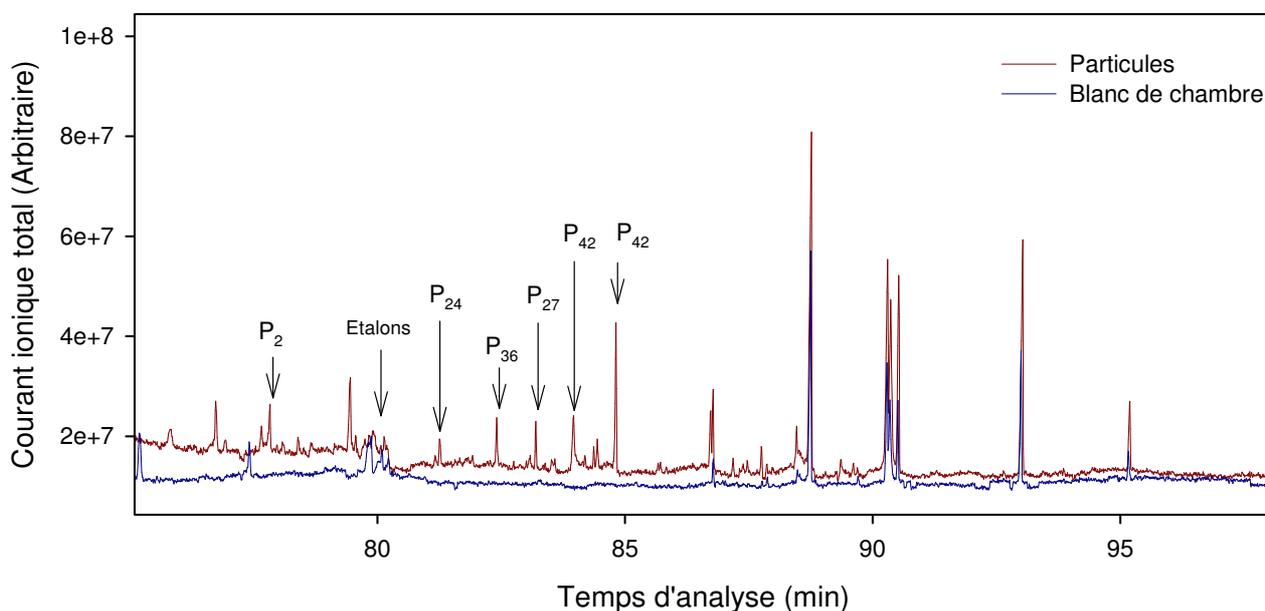
La Figure 48 représente les mesures effectuées dans le réacteur. On peut observer, l'injection d' $\alpha$ -pinène (environ 250 ppbv) puis l'injection d'un excès d'ozone (environ 1250 ppbv). L'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène est une réaction très rapide avec une constante de réaction de  $8,7 \times 10^{17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Atkinson et al., 1990). De ce fait, l'injection de l'ozone induit une rapide décroissance de la concentration en  $\alpha$ -pinène et en ozone. La réaction des précurseurs en phase gazeuse aboutit à la formation de nouvelles particules de 60 à 80 nm de diamètre et de composés gazeux issus de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène comme le formaldéhyde, le pineneoxyde et le pinonaldéhyde. Quand la quantité maximale de particules est atteinte, leur diamètre moyen est d'environ 150 nm. C'est à ce stade qu'est effectué le premier prélèvement (matérialisé par une des zones hachurées dans la Figure 48) ; il intervient généralement 20 minutes après l'introduction de l'ozone. On peut constater qu'au delà de ce prélèvement la concentration massique en aérosol corrigée de la dilution reste constante indiquant que la formation d'AOS est achevée. On peut cependant noter que la distribution en taille continue de croître ce qui est à mettre sur le compte de la coagulation et ne constitue pas le signe de formation supplémentaire de matière particulaire.



**Figure 48.** Expérience de 28/01/2011. Formation d'AOS dans CESAM par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène : concentration des réactifs gazeux (a), concentrations massiques d'AOS telles que mesurées et telles que corrigées de la dilution et prélèvement des particules (b) et distribution granulométrique d'AOS (c).

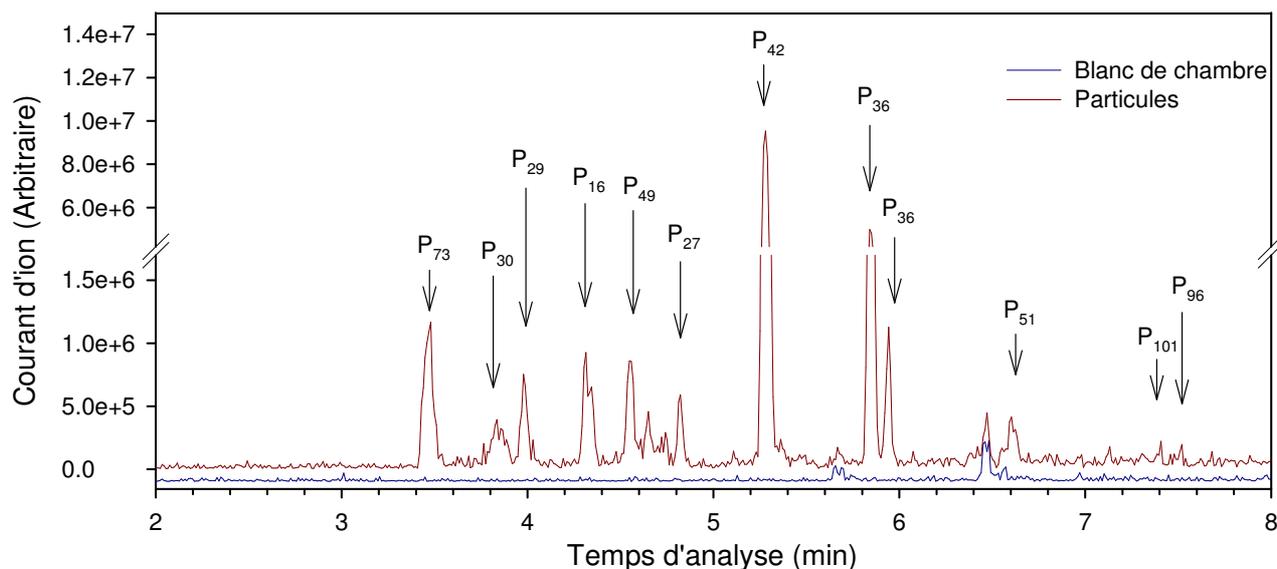
Lorsque l'AOS est formé, les particules sont prélevées sur des filtres et analysées en SFE-GC-MS ainsi qu'en UPLC-MS. La Figure 49 représente l'analyse des particules par SFE-GC-MS où les composés détectés sont notés dans le format  $P_i$  où  $i$  représente le numéro du composé tel qu'indiqué dans la liste présentée dans l'Annexe 2 regroupant l'ensemble des composés qui ont déjà été reportés dans la littérature. Les structures de ces composés sont listées dans le Tableau 11 (page 127). Les composés présents dans les blancs de chambre sont des phtalates qui peuvent apparaître, par contamination, au cours des analyses mais qui ne

sont pas présents à priori dans la chambre de simulation et qui constituent plutôt des contaminations liées aux manipulations des filtres, portes filtres etc. En effet, ce type de contamination est assez classique (David et al., 2003) et est retrouvée dans nos blancs de méthodes. Parmi les 26 composés observables dans cette analyse, 5 composés identifiés sont observables directement dans le signal du courant ionique total. Pour les autres composés, il est nécessaire de sélectionner un ou plusieurs ions caractéristiques afin de les distinguer du bruit de fond. On peut noter que l'acide pinique ( $P_{42}$ ) est présent sous la forme de deux stéréoisomères séparés. Les composés ont été identifiés à partir de composés étalons, de la bibliothèque du NIST ou par interprétation des spectres de masses. La composition chimique de l'AOS et l'identification des molécules seront discutées plus en détail dans la partie 3.1.4.



**Figure 49.** Analyse des particules prélevées lors de la formation de l'AOS dans l'expérience du 28/01/2011 par SFE-GC-MS en impact électronique. En bleu, le blanc de chambre ; en rouge, le signal total en mode balayage ( $m/z$  50 à 800).

La Figure 50 représente les composés détectés par UPLC-MS. Il s'agit d'un chromatogramme construit à partir de la somme du signal des ions pseudo-moléculaires des composés identifiés. Compte tenu du rapport signal sur bruit lors des analyses, aucun composé n'est visible à partir du signal total (entre  $m/z$  50 et 500). Cependant, l'analyse sur une gamme de masse restreinte ( $m/z$  64 à 500) ou la sélection d'ions spécifiques améliore grandement le rapport signal sur bruit, ce qui permet de rechercher et d'identifier plus facilement les composés analysés. Les composés détectés sont notés suivant le même format que pour la précédente analyse. De la même manière que pour l'analyse par SFE-GC-MS, la composition chimique observée et l'identification des molécules sera discutée en détail dans la partie 3.1.4.



**Figure 50.** Analyse des particules prélevées lors de la formation de l'AOS dans l'expérience du 28/01/2011 par UPLC-MS. Sont tracés en bleu, le blanc de chambre et en rouge, le signal issu des pics moléculaires des composés détectés dans l'AOS en mode sélection d'ions spécifiques ( $m/z$  157, 169, 171, 173, 183, 185, 187, 189, 199, 354, 368).

### 3.1.2 Rendement de formation

Les expériences en chambre de simulation peuvent présenter des artefacts altérant la représentativité de l'aérosol formé. Par exemple, si le mélange des réactifs est mal effectué ou non homogène, il peut en résulter une trop forte concentration en réactifs ou de composés semi-volatils dans un point de la chambre et conduire à une mauvaise estimation du rendement de formation d'AOS ou un manque de reproductibilité. Par ailleurs, une adsorption massive aux parois de composés semi-volatils pourrait affecter les rendements de formation d'AOS (Matsunaga et Ziemann, 2010). Ainsi, il était indispensable de s'assurer que dans nos conditions expérimentales les rendements de formation étaient conformes à ceux publiés antérieurement. Le rendement de formation d'AOS est utilisé pour caractériser un système réactionnel conduisant à la formation d'AOS. Il est noté  $Y$ . Ce rendement est calculé par le rapport de la quantité de particules formées sur la quantité de précurseur ayant réagi (Grosjean et Seinfeld, 1989) tel que :

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC} \quad (\text{Équation 8})$$

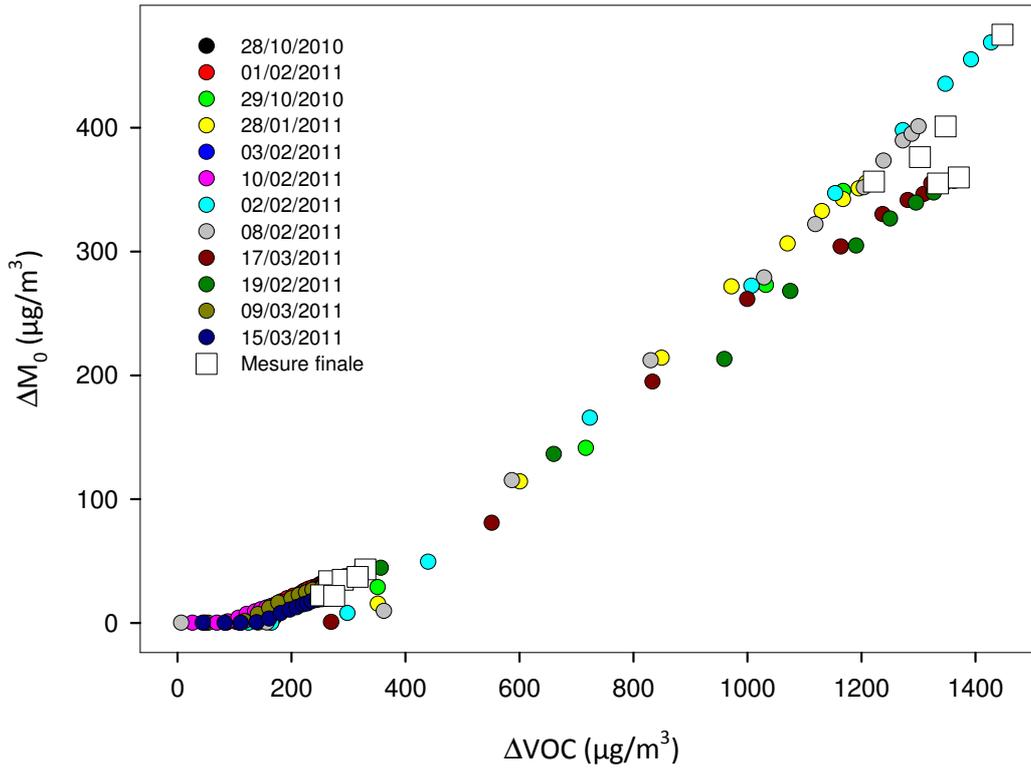
Où  $\Delta M_0$  est la masse de particules formées ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\Delta HC$  la masse d'hydrocarbure ayant réagi ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Le Tableau 9 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour la série d'expériences.

**Tableau 9.** Conditions initiales et résultats des expériences d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM.

Date	T (K)	HR (%)	O <sub>3</sub> initial (ppbv)	HC initial (ppbv)	$\Delta$ HC ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\Delta$ M <sub>o</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Rendement d'AOS
10/02/2011	291,7	< 1%	213	51,6	251,7	22,3	0,089
01/02/2011	289,9	< 1%	255	54,5	265,9	33,6	0,126
19/03/2011	290,6	< 1%	226	57,5	274,7	21,9	0,08
03/02/2011	273,1	< 1%	288	54,1	290,2	34,8	0,12
17/03/2011	292,9	< 1%	247	63,4	315,8	37,2	0,118
28/10/2010	294,1	< 1%	266	64,7	329,5	43,2	0,131
28/01/2011	291,9	< 1%	1222	229,4	1221,9	356,4	0,292
08/02/2011	292,6	< 1%	1204	241,4	1299,9	400,9	0,308
29/10/2010	294,6	< 1%	1153	236,5	1302,8	376,1	0,289
09/03/2011	293,7	< 1%	1445	245,2	1322,6	354,9	0,268
15/03/2011	294,6	< 1%	1122	247,7	1370,7	359,8	0,262
02/02/2011	290,2	< 1%	1468	272,2	1447,2	475,1	0,328

Le rendement final a été calculé à partir des mesures obtenues lorsque l'aérosol est totalement formé et considéré à l'équilibre avec la phase gazeuse, mais avant vieillissement. Les courbes de croissance des différentes expériences représentées sur la Figure 51 montrent que le rendement en aérosol n'est pas constant avec la consommation de l' $\alpha$ -pinène. Les valeurs obtenues dans les expériences réalisées avec une basse concentration en  $\alpha$ -pinène sont très proches. La première remarque que l'on puisse faire à propos de ces résultats est la bonne reproductibilité de ces expériences alors qu'elles ont été conduites sur plus de six mois d'intervalle au cours desquels la chambre CESAM a été utilisée quasi-quotidiennement. Ceci constitue certainement un élément de preuve de la faiblesse des effets de parois dans nos expériences (ou à tout le moins leur reproductibilité). De la même manière, les rendements instantanés présentent une assez faible dispersion et s'alignent de manière satisfaisante avec les points des rendements finaux. La forme de la courbe obtenue s'explique par le fait qu'il se forme rapidement des composés capables de former des particules, et qu'une fois que les produits plus volatils ont atteint leur concentration de saturation, ceux-ci condensent à mesure que leur concentration augmente. La tendance de la courbe est en accord avec celles observées dans d'autres expériences effectuées dans CESAM (Wang et al., 2011) au cours d'une précédente étude ainsi qu'avec des expériences similaires effectuées avec le même précurseur dans d'autres chambres de simulation (Griffin et al., 1999; Cocker et al., 2001; Ng et al., 2006; Saathoff et al., 2009).



**Figure 51.** Courbe de croissance des particules en fonction de la quantité de précurseur consommée pour les expériences réalisées dans CESAM. Les carrés représentent la mesure une fois que l'aérosol est totalement formé.

Du fait de la nature multiphasique des processus de formation d'AOS, ce rendement de formation d'AOS n'est pas une constante, il varie en fonction de la quantité de composés semi/non-volatils accumulés dans le système réactionnel et donc de la quantité de précurseur ayant réagi (Odum et al., 1996). De ce fait, la formation doit être décrite comme un processus de partage gaz/particule sur un aérosol absorbant (Pankow, 1994a; Pankow, 1994b) faisant intervenir plusieurs produits de réaction, formés par l'oxydation du précurseur, pouvant se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ainsi, le partage des différents produits semi-volatils est décrit par un coefficient de partage  $K_i$  ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ) tel que :

$$K_i = \frac{A_i}{G_i M_0} \quad (\text{Équation 9})$$

Où  $A_i$  est la concentration du composé  $i$  dans la phase particulaire ( $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $G_i$  est la concentration du composé  $i$  dans la phase gazeuse ( $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $M_0$  est la concentration en aérosol ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ). On définit  $\alpha_i$ , le coefficient stœchiométrique entre la quantité  $\Delta H C$  de précurseur ayant réagi, et la quantité totale de composé  $i$  formé  $C_i$  qui se partage dans la phase gazeuse et la phase particulaire. En décrivant le rendement global à partir des rendements des composés  $i$ , on a :

$$Y = \sum y_i \quad (\text{Equation 10})$$

Où  $Y_i$  est le rendement de formation du composé  $i$ . A partir de l'équation 8, 10 et de la définition de  $\alpha$ , on obtient :

$$Y = M_0 \sum_i \frac{\alpha_i K_i}{1 + M_0 K_i} \quad (\text{Équation 11})$$

De précédents travaux ont montré que la représentation des dizaines de produits formés dans les mélanges réactionnels par seulement deux produits hypothétiques de volatilité différentes pouvait être suffisante pour modéliser la masse d'AOS formée (Odum et al., 1996). Ainsi, ce modèle à deux produits a très souvent été utilisé pour caractériser les expériences faites en chambre de simulation (Hallquist et al., 2009) et a donc été appliqué sur nos expériences afin de comparer nos données avec la littérature. La formation de particules dans CESAM a donc été modélisée à partir de l'équation :

$$Y = M_0 \left( \frac{\alpha_1 K_1}{1 + M_0 K_1} + \frac{\alpha_2 K_2}{1 + M_0 K_2} \right) \quad (\text{Équation 12})$$

En ajustant  $\alpha_1$ ,  $K_1$ ,  $\alpha_2$  et  $K_2$ . A l'évidence, les deux produits modèles permettant de paramétriser la formation de particules dans CESAM ne correspondent pas nécessairement à des produits réellement présents dans l'AOS, ils constituent des substituts aux propriétés moyennes et aux rendements de formation intermédiaires. Pour plus de réalisme mais aussi pour faciliter leur codage dans les modèles, Donahue et al. (2006) ont proposé de paramétriser la formation de particules à partir d'un jeu de composés dont la concentration de saturation (la volatilité) est fixée et dont seuls les rendements sont ajustés. Si on considère une concentration massique de particules  $M_0$ , on définit le coefficient de partage  $\xi_i$  d'un composé  $i$  tel que :

$$\xi_i = \left( 1 + \frac{c_i^*}{M_0} \right)^{-1} \quad (\text{Équation 13})$$

Où  $c_i^*$  est l'inverse du coefficient  $K_i$ . La concentration de particules  $M_0$  peut également être exprimée en fonction de  $\xi_i$ , et de la concentration d'un composé  $i$  dans les deux phases  $C_i$  tel que :

$$M_0 = \sum_i \xi_i c_i \quad (\text{Équation 14})$$

En combinant les équations 13 et 14, on a :

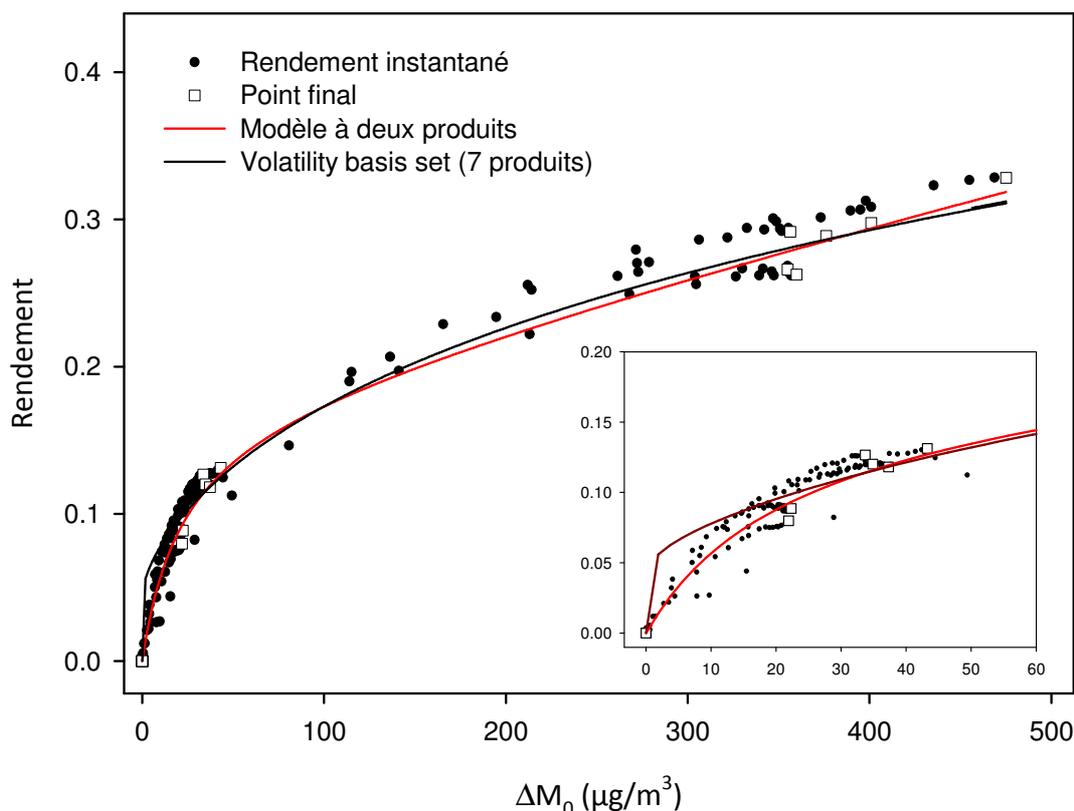
$$M_0 = \sum_i \frac{c_i}{1 + c_i^* / M_0} \quad (\text{Équation 15})$$

Et en définissant  $\alpha_{i,mass}$  le facteur de proportionnalité massique entre la concentration totale de composé  $i$  et la quantité de précurseur  $\Delta HC$  ayant réagi on a :

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC} = \sum_i \frac{\alpha_{i,mass}}{1 + c_i^* / M_0} \quad (\text{Équation 16})$$

Ce modèle, nommé Volatility Basis Set (VBS) a aussi été utilisé afin de paramétriser la formation de particules en choisissant des valeurs de concentrations de saturation en fonction de la nature des composés mesurés dans l'AOS (Chan et al., 2009). Le choix des concentrations de saturation et du nombre de composés à utiliser avec ce modèle dépend de la concentration maximum en particules (Stanier et al., 2008).

La Figure 52 représente la courbe de rendement des expériences effectuées dans CESAM sur lesquelles ont été appliqués le modèle à deux produits ainsi que le modèle VBS avec 7 produits avec des concentrations allant de 0,001 à 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,001 ; 0,01 ; 0,1 ; 1 ; 10 ; 100 ; 1000). Les coefficients associés aux ajustements réalisés sont présentés dans le Tableau 10. Cette fois, ce sont les rendements  $\alpha_i$  correspondant aux 7 classes de concentrations critiques qui sont ajustés.



**Figure 52.** Courbe de rendement d'AOS pour les expériences effectuées dans CESAM. Les points représentent les mesures instantanées et les carrés représentent les mesures effectuées à la fin de la formation de l'AOS. Les points finaux ont été utilisés pour appliquer le modèle à deux produits (en rouge) et modèle VBS (en marron).

Les deux modèles représentés sur la Figure 52 donnent des résultats assez similaires dans les hautes concentrations et commencent à différer en dessous de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . On peut remarquer que les ajustements des courbes sont très proches des mesures instantanées ce qui montre que l'équilibre entre les différentes phases est rapidement atteint pendant que la réaction a lieu. Ces ajustements donnent des résultats satisfaisants mais il serait possible de les améliorer en ajoutant d'autres mesures à l'équilibre entre 50 et  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou en dessous de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  car habituellement cette courbe est tracée en couvrant au mieux le domaine de concentration étudiée. Les paramètres obtenus sont résumés dans le Tableau 10, les coefficients de partage dans le cas du modèle VBS ont été calculés en prenant l'inverse des concentrations de saturation choisies afin d'homogénéiser la présentation des résultats. Le fait d'avoir un coefficient  $\alpha$  supérieur à 1 pour le produit 2 n'est pas impossible théoriquement, ce coefficient exprime une proportionnalité entre la masse de produit formée et la masse du précurseur utilisée. L'introduction d'oxygène dans la structure moléculaire des produits formés au cours de la réaction augmente la masse des molécules formées et peut conduire à un coefficient supérieur à 1. D'après les résultats obtenus, le modèle VBS permet de mieux évaluer la distribution des produits formés selon leur coefficient de partage, là où le modèle à deux produits ne donne que deux produits sans garantir de réel sens physique.

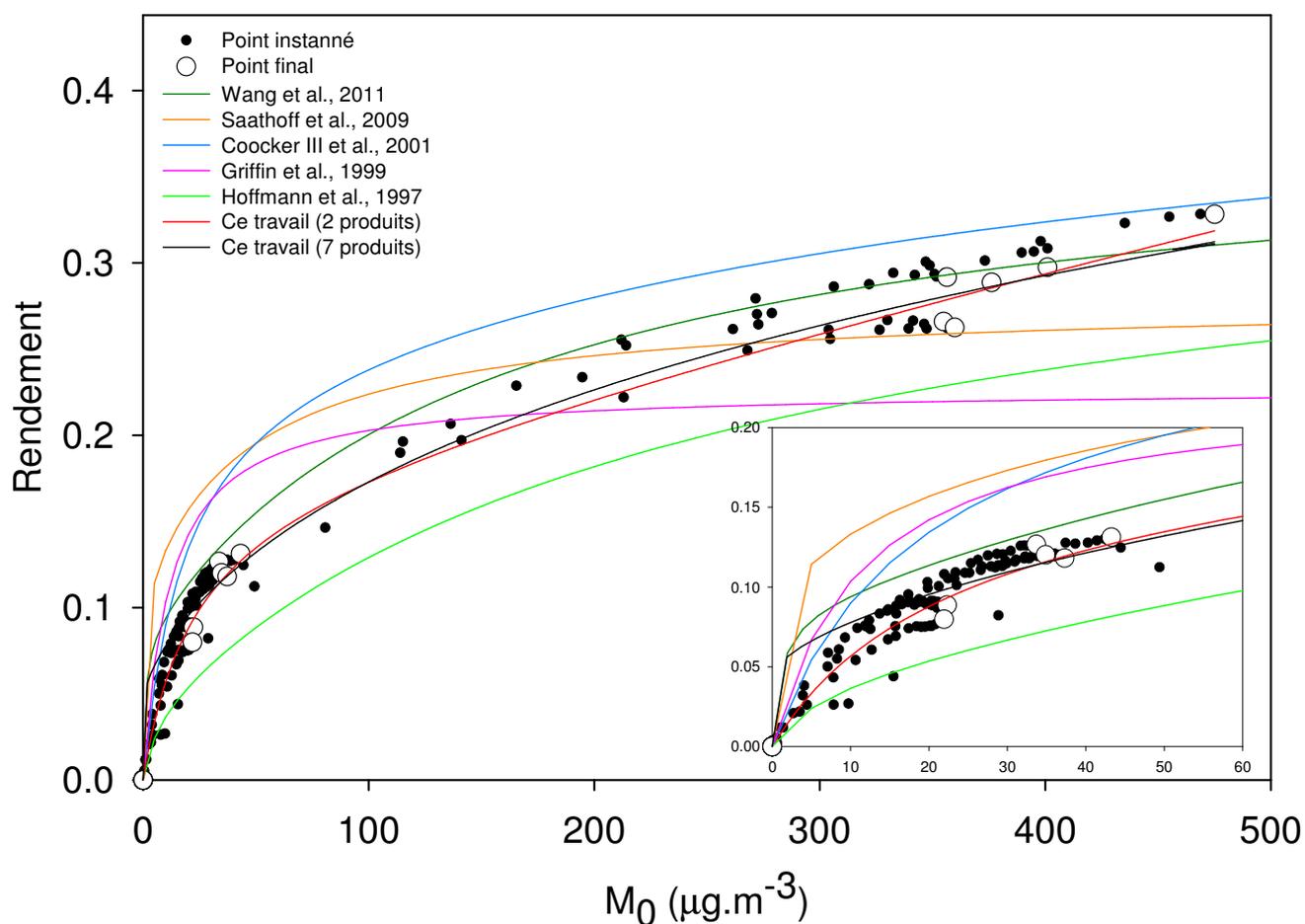
**Tableau 10.** Paramétrisation de la formation de particules au cours de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans le noir selon le modèle à 2 produits et à 7 produits. Les valeurs  $K_i$  correspondent à  $1/C_i^*$  pour le modèle VBS.

	2 produits	7 produits
$\alpha_1$	0.167	0.024
$\alpha_2$	2.520	9.443E-4
$\alpha_3$	-	0.024
$\alpha_4$	-	0.003
$\alpha_5$	-	0.021
$\alpha_6$	-	0.129
$\alpha_7$	-	0.409
$K_1$ ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}$ )	0.047	1000
$K_2$ ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}$ )	1.416E-004	100
$K_3$ ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}$ )	-	10
$K_4$ ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}$ )	-	1
$K_5$ ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}$ )	-	0,1
$K_6$ ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}$ )	-	0,01
$K_7$ ( $\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}$ )	-	0,001

Les différentes courbes représentées sur la Figure 53 sont des ajustements faits avec le modèle à deux produits proposés par Odum et al. (2006) dans le cas d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sans piège à radicaux OH et dans des concentrations en précurseur du même ordre de grandeur (Hoffmann et al., 1997; Griffin et al.,

1999; Cocker et al., 2001; Pathak et al., 2007a; Saathoff et al., 2009; Wang et al., 2011). Les expériences effectuées en présence de piège à radicaux OH n'ont pas été considérées dans cette étude.

On peut d'abord observer que l'ajustement fait avec nos expériences est proche de celui effectué par Wang et al. (2011) dans le cas du modèle à deux produits et du modèle VBS. Sachant que ces expériences ont été faites dans la même chambre de simulation, ces résultats montrent que les résultats sont répétables dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, les ajustements résultants de nos expériences s'intègrent bien dans les différentes courbes disponibles dans la littérature. En conclusion, la formation de l'AOS dans CESAM est en accord avec la littérature, l'aérosol formé est donc approprié pour l'étude du vieillissement de l'AOS.

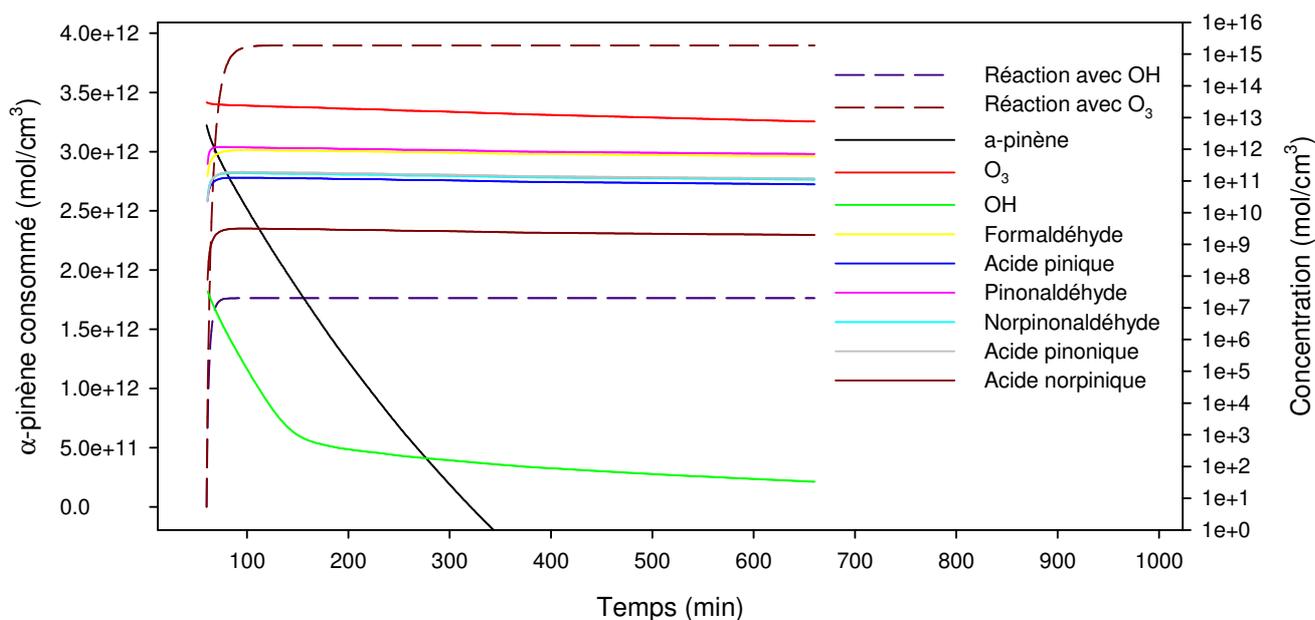


**Figure 53.** Comparaison de la courbe de croissance obtenue dans CESAM avec deux produits (en rouge) et sept produits (en bleu) avec d'autres expériences d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans le noir en absence de piège à radicaux OH publiées dans la littérature.

### 3.1.3 Réactivité avec le radical OH

Comme nous l'avons vu dans la première partie, le radical OH peut-être formé lors de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. Or, il est capable d'oxyder efficacement l' $\alpha$ -pinène et les réactions dans CESAM sont conduites en absence de piège à radical OH. Il est donc important d'évaluer la réactivité potentielle de cet oxydant vis-à-vis de l' $\alpha$ -pinène car cela peut conduire à la formation de composés spécifiques et donc ainsi participer à la composition chimique de l'AOS étudié dans ce travail.

Afin d'estimer la réactivité du radical OH, le modèle Master Chemical Mechanism v3.1 (MCM) (Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003; Pinho et al., 2007) a été utilisé pour simuler les expériences effectuées dans CESAM à partir des quantités de gaz connues introduites dans le réacteur. Deux traceurs inertes ont été ajoutés dans la simulation de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. Le premier est formé lors de la réaction de l' $\alpha$ -pinène avec l'ozone alors que le second est formé lors de la réaction de l' $\alpha$ -pinène avec le radical OH. Ainsi, il est possible de distinguer et de comptabiliser les réactions d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène par l'ozone et OH.



**Figure 54.** Quantité d' $\alpha$ -pinène consommée par OH (bleu) et par l'ozone (marron) (échelle de gauche) et concentrations des réactifs et des produits formés (échelle de droite) d'après le modèle MCM dans le cas d'une ozonolyse avec 230 ppbv d' $\alpha$ -pinène.

La Figure 54 représente la modélisation de la consommation de l' $\alpha$ -pinène au cours du temps dans CESAM d'après le modèle MCM. On observe que la réaction en phase gazeuse est rapide, les produits sont formés dans les premières minutes de la réaction puis leur concentration diminue par dilution. Dans ces conditions, d'après les concentrations des traceurs ajoutés, la réactivité avec OH représente au total environ 30 % de l' $\alpha$ -pinène consommé contre 70 % pour l'ozonolyse. D'après ces résultats, l'oxydation par OH est loin

d'être négligeable et devra donc être prise en compte lors de la recherche des mécanismes réactionnels pour expliquer la formation des composés identifiés.

### 3.1.4 Composition chimique de l'AOS

Afin d'étudier l'évolution de la composition chimique de la matière particulaire, il est d'abord nécessaire d'identifier l'ensemble des molécules qui constituent l'AOS. L'analyse de cette matière particulaire par spectrométrie de masse permet d'apporter un grand nombre d'information pour identifier les différentes molécules détectées à partir de spectres de références obtenus dans la littérature, des bibliothèques de spectres ou à partir de composés étalons. Comme nous avons vu, la réaction du radical OH n'est pas négligeable, donc les produits issus de sa réaction avec l' $\alpha$ -pinène ou de produits d'oxydation ont aussi été recherchés en plus des produits d'ozonolyse.

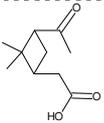
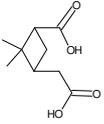
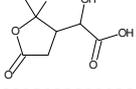
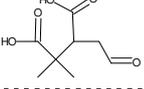
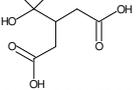
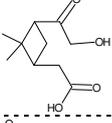
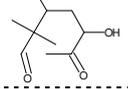
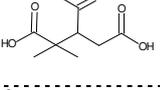
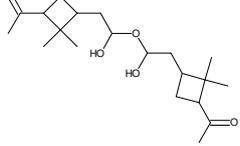
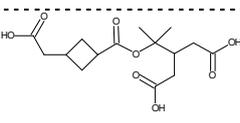
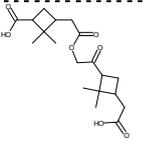
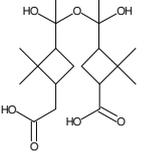
Dans ce but, la liste des composés formés par l'ozonolyse ou la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène a été établie à partir de précédentes études afin de guider la recherche de produits d'oxydation dans les spectres de masse. Pour ces différents composés, la liste des fragments susceptibles d'être observés partir des molécules fonctionnalisées par BSTFA et suivant les différentes méthodes d'ionisation a été établie afin de les rechercher soit parce qu'ils étaient déjà connus dans la littérature, soit en les proposant sur la base de nos connaissances sur l'ionisation et la fragmentation de ce type de molécules.

La composition chimique de l'AOS a été déterminée à partir des analyses des spectres de masses obtenus par SFE-GC-MS et en UPLC-MS sur les particules prélevées après la formation de l'aérosol dans la chambre de simulation. Les résultats de ces analyses sont illustrés sur la Figure 49 et la Figure 50. Au total 26 composés ont pu être identifiés sur les 37 détectés.

Dans le cas des composés détectés en UPLC-MS, l'identification peut être confirmée par des analyses en spectrométrie de masse en tandem. Les composés à identifier ont été fragmentés à l'aide d'une cellule de collision afin d'obtenir des fragments caractéristiques permettant de valider la structure. Le Tableau 11 présente la liste des 26 composés détectés ainsi que la méthode d'identification utilisée telles que l'utilisation de la bibliothèque du NIST, l'analyse d'un composé étalon, la comparaison avec un spectre de masse disponible dans la littérature ou encore l'interprétation du spectre de masse obtenu.

**Tableau 11.** Liste des composés du plus léger au plus lourd identifiés après formation de l'AOS provenant de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. La notation en exposant indique la méthode d'identification des composés. « nist » pour les molécules identifiées à l'aide de la bibliothèque NIST, « et » pour les produits identifiés avec des étalons, « bib » pour les produits identifiés à partir de spectres publiés dans la littérature et « int » pour les structures proposées à partir de l'interprétation des spectres de masses (cette notation sera utilisée tout au long du document).

Structure	Formule	Nom	Méthode d'identification (Instrument)
	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>1</sub> MM : 140	P <sub>2</sub> <sup>bib</sup> 1-(2,2,3-trimethylcyclobutyl)ethan-1-one	Interprétation MS (SFE-GC-MS)
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> MM : 148	P <sub>4</sub> <sup>bib</sup> Acide 3-hydroxypentanedioïque	Interprétation MS (SFE-GC-MS)
	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O MM : 150	P <sub>5</sub> <sup>nist</sup> Verbenone	NIST (SFE-GC-MS)
	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O MM : 152	P <sub>8</sub> <sup>nist</sup> 2,6,6-Trimethylnorpinan-3-one	NIST (SFE-GC-MS)
	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> MM : 154	P <sub>14</sub> <sup>bib</sup> Norpinonaldehyde	Interprétation MS (SFE-GC-MS)
	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> MM : 156	P <sub>15</sub> <sup>int</sup> Acide 3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylique	Interprétation MS (SFE-GC-MS)
	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> MM : 158	P <sub>16</sub> <sup>bib</sup> Acide dinorpinique	Interprétation MS (UPLC-MS)
	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> MM : 168	P <sub>21</sub> <sup>bib</sup> Pinonaldéhyde	Interprétation MS (SFE-GC-MS)
	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> MM : 168	P <sub>22</sub> <sup>et</sup> 2-hydroxy-3-pinanone	Composé étalon (SFE-GC-MS)
	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> MM : 170	P <sub>24</sub> <sup>bib</sup> Acide norpinonique	Interprétation MS (UPLC-MS et SFE-GC-MS)
	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> MM : 170	P <sub>25</sub> <sup>bib</sup> Acide 3 pinalique	Interprétation MS (UPLC-MS)
	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> MM : 172	P <sub>27</sub> <sup>et</sup> Acide norpinique	Interprétation MS (UPLC-MS) Composé étalon (SFE-GC-MS)
	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> MM : 172	P <sub>29</sub> <sup>int</sup> Acide 2-(2,2-dimethyl-5-oxoxolan-3-yl)acétique	Interprétation MS (UPLC-MS et SFE-GC-MS)
	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> MM : 174	P <sub>30</sub> <sup>int</sup> Acide 3-isopropylpentanedioïque	Interprétation MS (UPLC-MS)

	$C_{10}H_{16}O_3$ MM : 184	$P_{36}^{et}$ Acide pinonique	Interprétation MS (UPLC-MS) Composé étalon SFE-GC-MS
	$C_9H_{14}O_4$ MM : 186	$P_{42}^{et}$ Acide pinique	Interprétation MS (UPLC-MS) Composé étalon (SFE-GC-MS)
	$C_8H_{12}O_5$ MM : 188	$P_{44}^{bib}$ Acide 2-(2,2-dimethyl-5-oxoxolan-3-yl)-2-hydroxyacétique	Interprétation MS (UPLC-MS)
	$C_8H_{12}O_5$ MM : 188	$P_{105}^{bib}$ Acide 2,2-dimethyl-3-(2-oxoethyl)butanedioïque	Interprétation MS (UPLC-MS)
	$C_7H_{10}O_6$ MM : 190	$P_{73}^{bib}$ Acide diaterpenylique	Interprétation MS (UPLC-MS et SFE-GC-MS)
	$C_{10}H_{16}O_4$ MM : 200	$P_{51}^{bib}$ Acide 10-hydroxypinonique	Interprétation MS (UPLC-MS)
	$C_{10}H_{16}O_4$ MM : 200	$P_{49}^{int}$ 3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial	Interprétation MS (UPLC-MS et SFE-GC-MS)
	$C_8H_{12}O_6$ MM : 204	$P_{55}^{bib}$ Acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique	Interprétation MS (SFE-GC-MS)
	$C_{20}H_{34}O_5$ MM : 354	$P_{96}^{bib}$ 1-(3-{2-[2-(3-acetyl-2,2-diméthylcyclobutyl)-1-hydroxyéthoxy]-2-hydroxyéthyl}-2,2-diméthylcyclobutyl)éthan-1-one	Interprétation MS (UPLC-MS)
	$C_{17}H_{26}O_8$ MM : 358	$P_{98}^{bib}$ Acide 3-(2-{[3-(carboxyméthyl)-2,2-diméthylcyclobutyl]carbonyloxy}propan-2-yl)pentanedioïque	Interprétation MS (UPLC-MS)
	$C_{19}H_{28}O_7$ MM : 368	$P_{101}^{bib}$ Acide 3-(2-{2-[3-(carboxyméthyl)-2,2-diméthylcyclobutyl]-2-oxoéthoxy}-2-oxoéthyl)-2,2-diméthylcyclobutane-1-carboxylique	Interprétation MS (UPLC-MS)
	$C_{19}H_{32}O_7$ MM : 372	$P_{100}^{bib}$ Acide 3-(1-{1-[3-(carboxyméthyl)-2,2-diméthylcyclobutyl]-1-hydroxyéthoxy}-1-hydroxyéthyl)-2,2-diméthylcyclobutane-1-carboxylique	Interprétation MS (UPLC-MS)

On remarque la présence de nombreuses familles de composés avec 18 composés comportant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques, 10 cétones, 6 aldéhydes, 4 esters, 7 alcools mais aussi des composés remarquables comme 4 dimères de type esters ou hémiacétals caractéristiques d'une réactivité en phase particulière. De plus, les composés détectés recouvrent des produits de première génération très fréquemment observés comme le pinonaldéhyde, l'acide pinonique... et des composés de générations plus

avancées comme l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA), ce qui montre que nous avons une description de la réactivité assez étendue, allant jusqu'à un haut niveau d'oxydation élevé. Des traceurs de la réactivité avec OH ont également été détectés en accord avec nos prévisions. Ils pourront donc être utilisés pour observer l'influence du vieillissement sur la réactivité avec OH. Conformément aux objectifs qui ont motivés l'utilisation de la SFE-GC-MS et de l'UPLC-MS, les composés identifiés couvrent un grand domaine de polarité et de masse, avec une masse molaire de 372 g/mol pour le composé le plus lourd. On remarque également que parmi les nombreux composés recensés dans l'annexe 2, certains n'ont pas été détectés dans les prélèvements, donc seule une partie de l'AOS a été identifiée. Aussi, des composés spécifiques comme les oligomères impliquant plus de deux motifs n'ont pas été détectés. En effet, les dimères détectés possèdent encore des fonctions susceptibles de réagir avec d'autres composés pour former des trimères. On peut se demander pourquoi de tels oligomères n'ont pas été observés. Compte tenu de la faiblesse du signal obtenu pour les dimères, on peut supposer que la concentration des divers produits issus de la réaction avec ses composés est trop faible pour être observée si toutefois elle a lieu dans nos conditions d'analyse.

Tous les spectres de masse sont regroupés et présentés dans l'annexe 4. Les composés  $P_5^{\text{nist}}$  et  $P_8^{\text{nist}}$  ont été identifiés en SFE-GC-MS (IE(+)-MS) à l'aide de la bibliothèque NIST. Le produit  $P_5^{\text{nist}}$  a déjà été identifié comme produit issu de l'oxydation du pinène au cours d'une précédente étude de Pio et al. (2001). Le produit  $P_8^{\text{nist}}$  n'a pas été détecté dans l'AOS mais possède un spectre de masse similaire à un isomère de position du groupement méthyl (2,6,6-Trimethylnorpinan-3-one) qui a été détecté dans l'étude de Pio et al. (2001) et qui a été proposé bien que le groupement méthyl soit en position 2 sur la structure alors qu'il est en position 3 sur le précurseur initial. Ainsi la structure proposée pour  $P_8^{\text{nist}}$  est plus facilement envisageable comme produit de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène.

Les composés  $P_{22}^{\text{et}}$ ,  $P_{27}^{\text{et}}$ ,  $P_{36}^{\text{et}}$  et  $P_{42}^{\text{et}}$  ont été identifiés comme étant le 2-hydroxy-3-pinanone, l'acide norpinique, l'acide pinonique et l'acide pinique avec des étalons commerciaux et sont des composés très fréquemment observés dans la littérature (Hoffmann et al., 1998; Glasius et al., 1999; Jang et Kamens, 1999; Glasius et al., 2000; Koch et al., 2000; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Gao et al., 2004b; Gao et al., 2006).

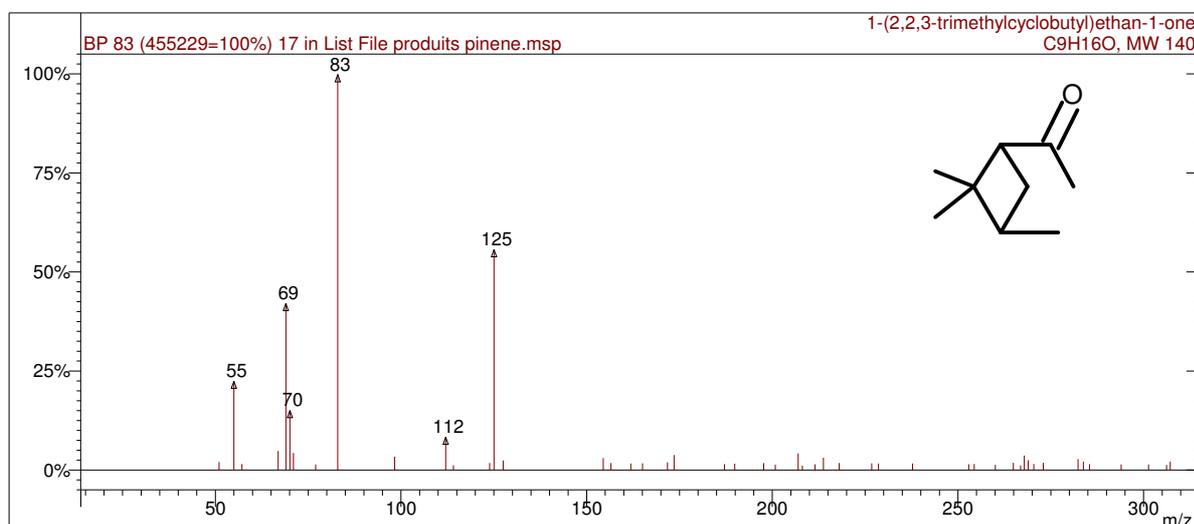
Les autres composés ont été identifiés par comparaison avec les données de la littérature ou par interprétation des spectres de masse. Rappelons qu'en SFE-GC-MS, le BSTFA permet de mettre en évidence la présence de fonctions telles que les alcools et les acides carboxyliques à partir de fragment caractéristiques (cf. 2.3.4.1) ce qui facilite l'identification des composés.

### 3.1.5 Identification des composants de l'AOS

Dans la suite de cette partie sont détaillées les réflexions ayant permis l'identification des structures des composés détectés dans l'AOS. En effet, en absence d'étalon interne, l'élucidation des structures repose sur une analyse pertinente des informations apportées par les spectres de masse et les temps de rétention. Les conditions de formation des différents composés et les mécanismes réactionnels seront, quant à eux, abordés dans la partie suivante (§3.1.6).

- Identification de P<sub>2</sub><sup>bib</sup>

Ce composé a été mesuré en SFE-GC-MS et a été identifié comme étant le **1-(2,2,3-triméthylcyclobutyl)éthan-1-one**. Le spectre de masse Figure 55 ne présente pas d'ion caractéristique de la présence de fonction alcool ou acide carboxylique et montre un fragment m/z 83 très fréquemment observable dans la fragmentation des diméthylcyclobutanes possédant une fonction cétone ou aldéhyde comme il a été observé par Jaoui et Kamens (2001). La masse des fragments détectés indique qu'il s'agit d'un composé relativement petit dont le fragment m/z 125 provient de la perte d'un groupement méthyl par exemple celui de la fonction cétone. La présence du fragment majoritaire à m/z 83 et des fragments m/z 55, 70, 125 dans le spectre de masse sont en accord avec les données publiées par Jaoui et Kamens (2003b) qui ont identifié ce composé

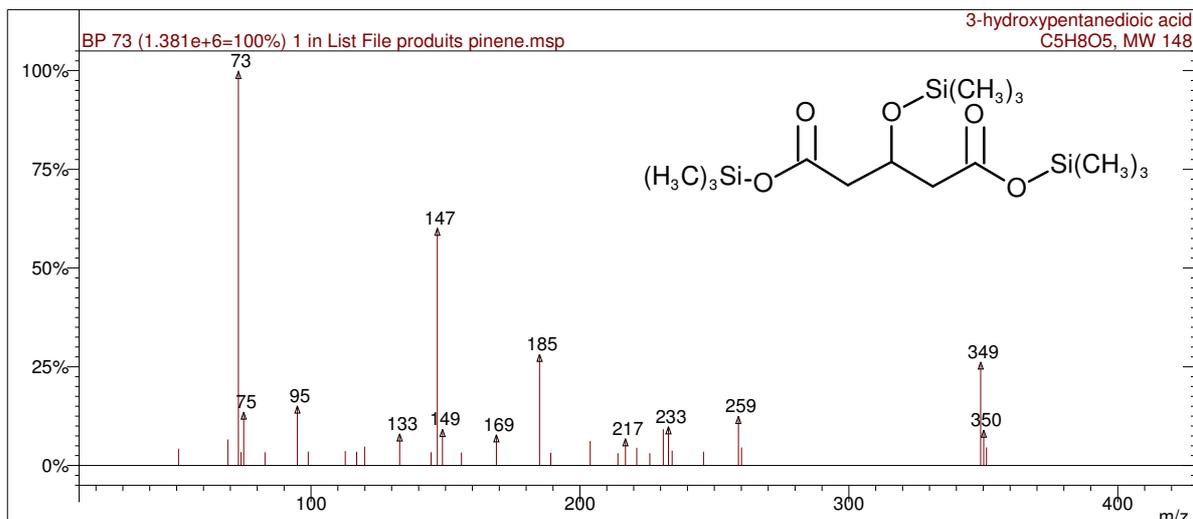


**Figure 55.** Spectre de masse du 1-(2,2,3-triméthylcyclobutyl)éthan-1-one en IE (70 eV).

- Identification de P<sub>4</sub><sup>bib</sup>

Ce composé a été détecté en SFE-GC-MS et identifié comme étant l'**acide 3-hydroxyglutarique** qui a déjà été détecté sur le terrain et en chambre de simulation. Le spectre de masse Figure 56 est en accord avec

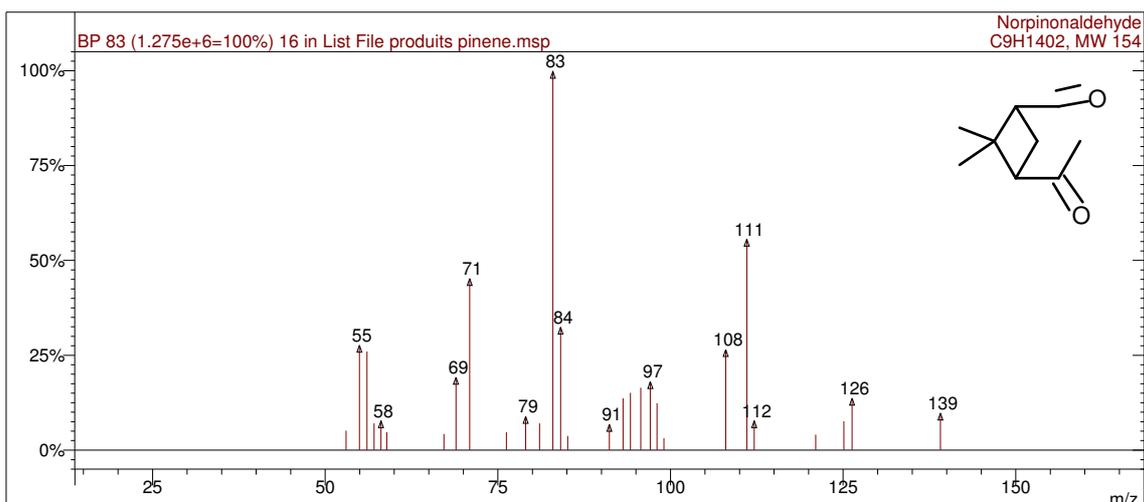
celui publié par Claeys et al. (2007) qui ont identifié ce composé fonctionnalisé avec du BSTFA en impact électronique et confirmé son identification avec un composé un étalon.



**Figure 56.** Spectre de masse de l'acide 3-hydroxyglutarique triméthylsilylé en IE (70 eV).

- Identification de P<sub>14</sub><sup>bib</sup>

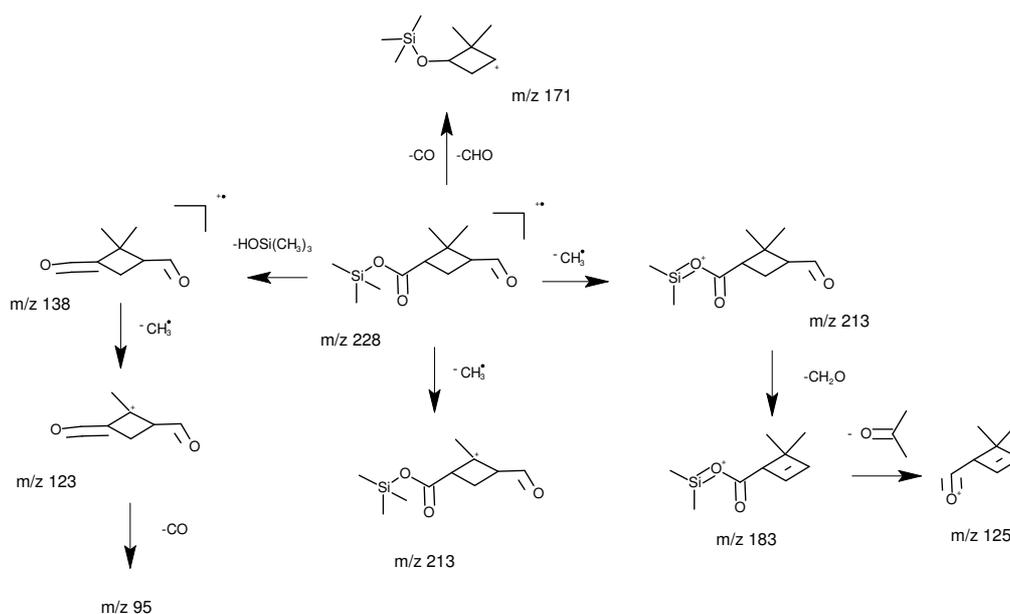
Ce composé a été identifié comme étant le **norpinonaldéhyde**. Le spectre de masse Figure 57 est en accord avec celui publié par Jaoui et Kamens (2001). Le norpinonaldéhyde a très souvent été observé dans les études en chambre de simulation (Hatakeyama et al., 1989; Jaoui et Kamens, 2003b) et a également été identifié à partir de son spectre masse en ionisation chimique (Yu et al., 1998; Eddingsaas et al., 2012) et après méthylation des fonctions carboxy (Ma et al., 2008).



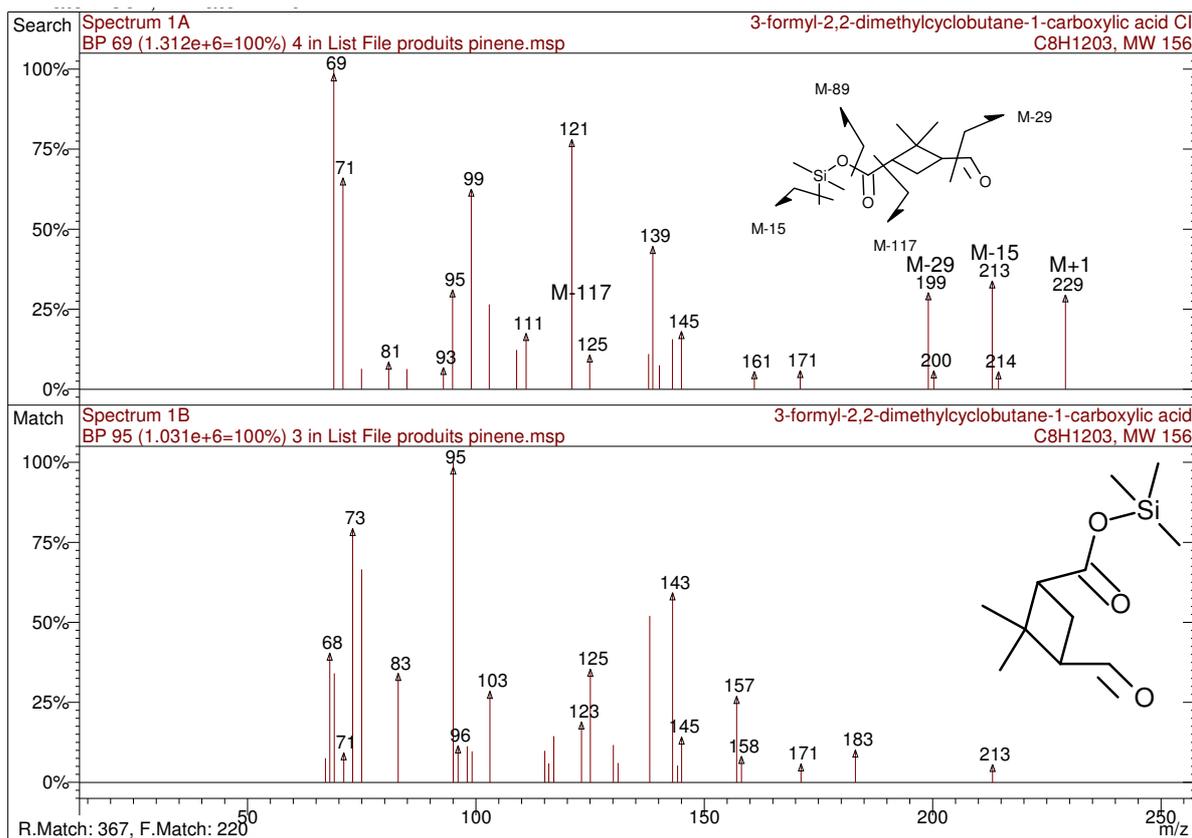
**Figure 57.** Spectre de masse du norpinonaldéhyde en impact électronique (70 eV).

- Identification de  $P_{15}^{int}$

Le composé  $P_{15}^{int}$  a été identifié comme étant l'**acide 3-formyl-2,2-diméthylcyclobutane-1-carboxylique**. Il a déjà été mesuré en chambre de simulation lors de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (Yu et al., 1998; Jang et Kamens, 1999). Les spectres de masse de ce composé représentés sur la Figure 59 ont été acquis en impact électronique et ionisation chimique. Les fragments observés en ionisation chimique sont expliqués par la perte des groupements HCO ( $m/z$  199), CH<sub>3</sub> ( $m/z$  213), OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $m/z$  139) et C(O)OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $m/z$  111). En impact électronique, les ions à  $m/z$  73 et 75 permettent d'affirmer que la molécule possède un groupement –OH ou –COOH pouvant réagir avec le BSTFA, et la présence du fragment  $m/z$  117 montre que ce groupement est une fonction acide carboxylique. L'absence d'ion  $m/z$  147 permet d'exclure l'hypothèse de la présence d'un deuxième groupement fonctionnalisable. La Figure 58 représente le mécanisme de fragmentation proposé pour identifier le composé  $P_{15}^{int}$ . A ce jour, le spectre de masse de ce composé n'est disponible qu'après fonctionnalisation avec du O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine hydrochloride et du pentafluorobenzylbromide.



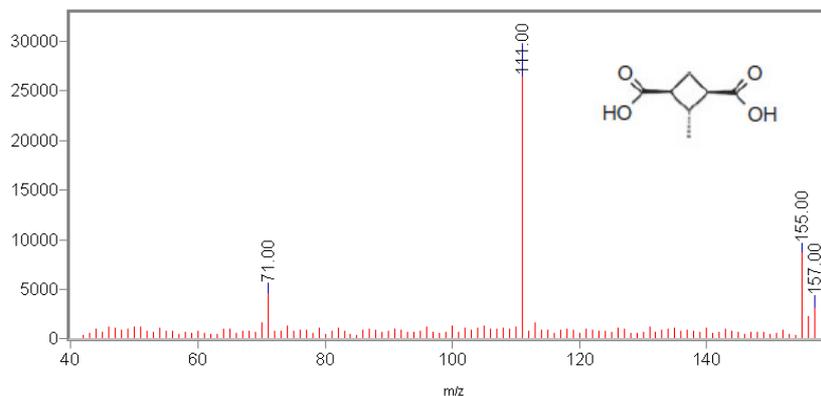
**Figure 58.** Mécanisme de fragmentation proposé pour le composé  $P_{15}^{int}$  permettant d'expliquer les fragments observés en spectre de masse.



**Figure 59.** Spectre de masse de l'acide 3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylique trimethylsilylé en ionisation chimique (en haut) et en impact électronique (en bas).

- Identification de  $P_{16}^{bib}$

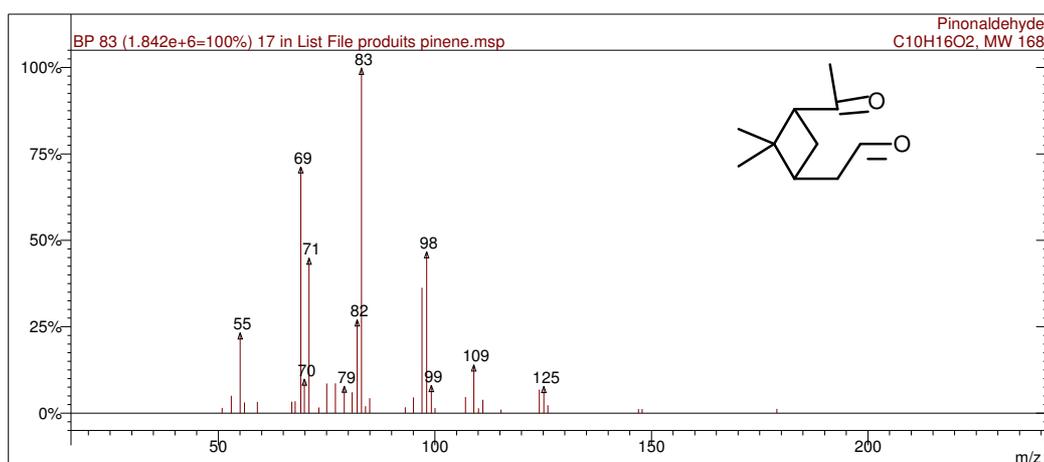
Le composé  $P_{16}^{bib}$  de masse 158 a été observé seulement en UPLC-MS et a été identifié comme étant l'**acide dinorpinique** (3-carboxy-2-methylcyclobutylmethanoic acid). Cette molécule a été identifiée en ESI(-)MS/MS pour la première fois dans une précédente étude sur la photolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM (Yasmeen et al., 2012). Les fragments du spectre de masse ESI(-)MS/MS de l'ion 157 sur la Figure 60 sont en accord avec les données de Yasmeen et al. (2012).



**Figure 60.** Spectre  $MS^2$  de l'ion 189 en ESI(-) à 10 eV (en haut) et spectre de masse EI de sa structure fonctionnalisée avec le BSTFA (en bas).

- Identification de P<sub>21</sub><sup>bib</sup>

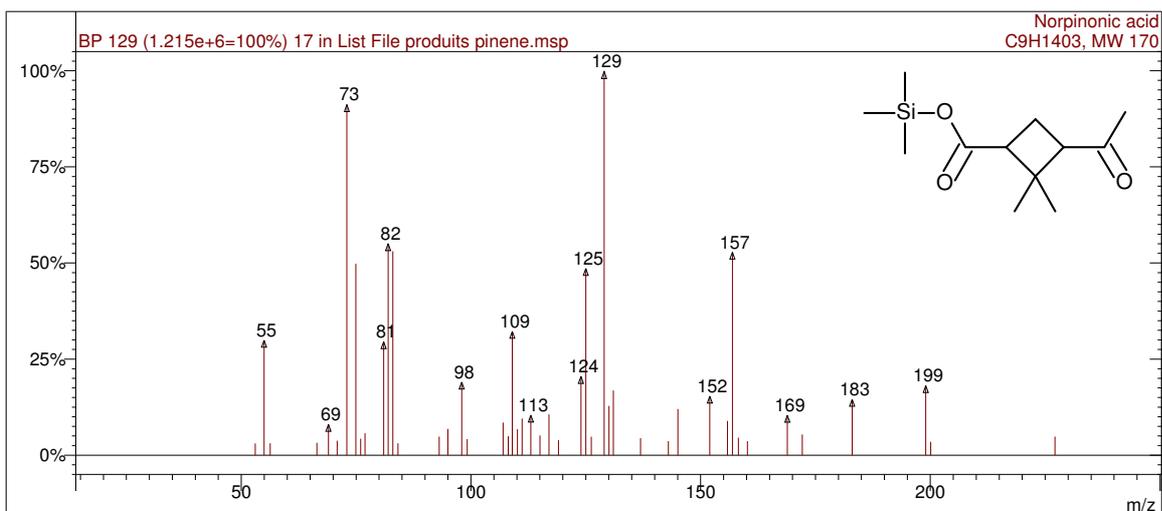
Ce composé a été détecté en SFE-GC-MS et en phase gazeuse et a été identifié comme étant le **pinonaldéhyde** par comparaison du spectre de masse publié par Jaoui et Kamens (2001) avec celui obtenu dans nos analyses Figure 61. Son identification a été confirmée à partir d'un composé étalon. L'identification du produit P<sub>21</sub><sup>bib</sup> est donc très certaine. Ce composé a été très souvent détecté en phase particulaire et en phase gazeuse dans d'autres études et son origine est bien documentée (Hatakeyama et al., 1989; Yu et al., 1998; Glasius et al., 1999; Jang et Kamens, 1999; Jaoui et Kamens, 2001; Winterhalter et al., 2003).



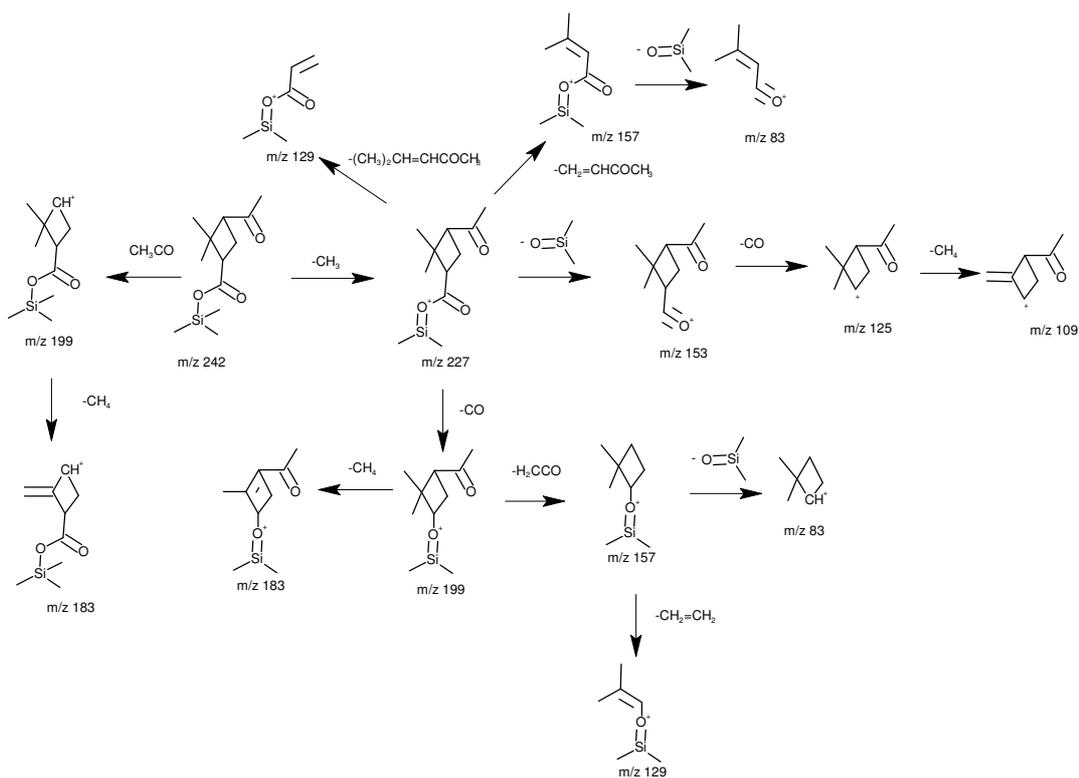
**Figure 61.** Spectre de masse du pinonaldéhyde en impact électronique (70 eV).

- Identification de P<sub>24</sub><sup>bib</sup> et P<sub>25</sub><sup>bib</sup>

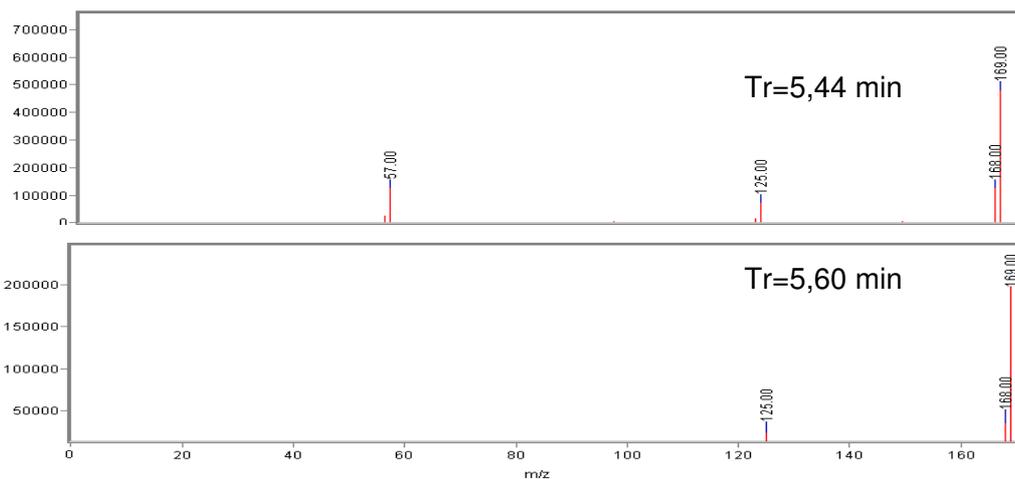
Deux composés de masse 170 ont été détectés en UPLC-MS et un seul en SFE-GC-MS. Ils ont été identifiés comme étant l'**acide norpinonique** (P<sub>24</sub><sup>bib</sup>) et l'**acide 3-pinalique** (P<sub>25</sub><sup>bib</sup>). Le produit détecté en SFE-GC-MS a été identifié comme étant l'acide norpinonique à partir de son spectre de masse en impact électronique (Figure 62) son mécanisme de fragmentation en impact électronique est proposé en Figure 63. Le faible nombre de fragments observés en MS/MS en UPLC-MS (Figure 64), ne permet pas de distinguer les deux produits l'un de l'autre, d'autant qu'aucun spectre ESI(-)MS/MS de ces composés n'a été publié. Néanmoins, ils ont été détectés ensemble par Glasius et al. (2000) avec d'autres produits d'oxydation que nous observons. On constate sur la Figure 65 une parfaite similitude dans l'ordre de rétention des composés, ce qui permet d'identifier le pic m/z 169 de gauche de l'acide norpinonique, et le pic de droite à l'acide 3-pinalique.



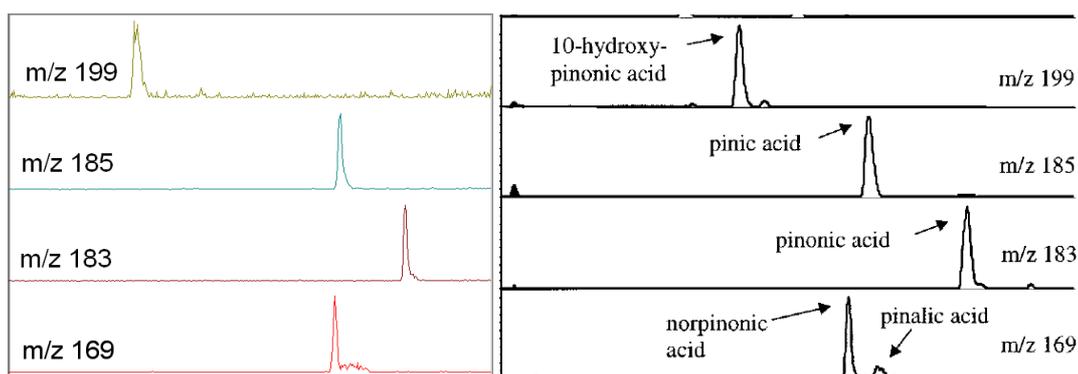
**Figure 62.** Spectre de masse en IE (70ev) de l'acide norpinique triméthylsilylé avec du BSTFA.



**Figure 63.** Mécanisme de fragmentation proposé pour l'acide norpinique en impact électronique.



**Figure 64.** Spectre ESI(-) MS/MS des deux ions  $m/z$  169. Le fragment  $m/z$  125 correspond à la perte de  $\text{CO}_2$  sur les deux molécules. Le nombre réduit de fragment ne permet pas d'établir la structure des composés dans nos conditions d'analyse.

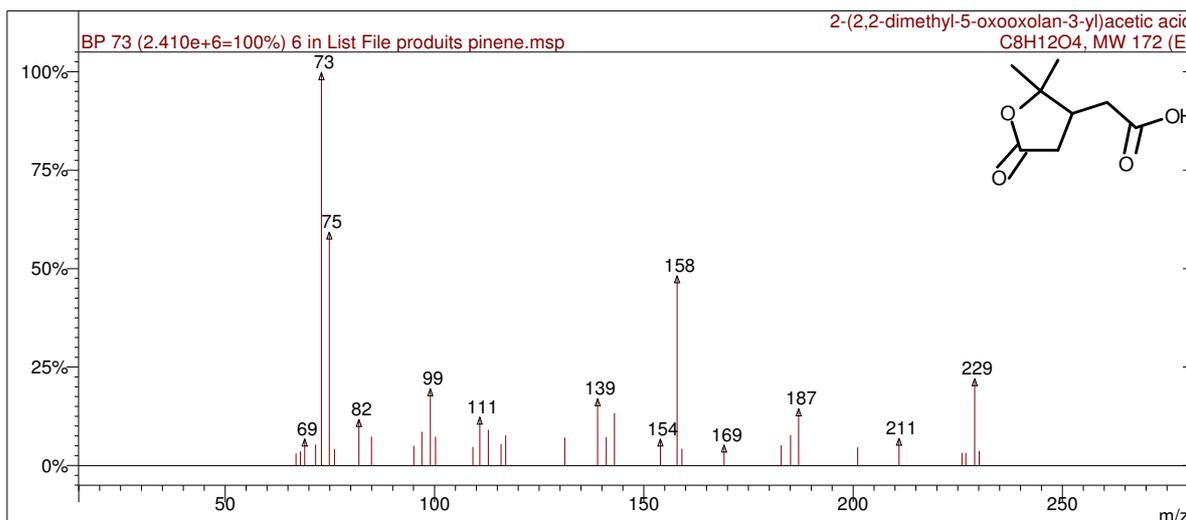


**Figure 65.** Sélection d'ion pour différents produits d'oxydation détectés dans l'AOS dans notre étude (à gauche) et par Glasius et al (2000) (à droite). Les ions  $m/z$  169 peuvent être identifiés à partir de l'ordre de rétention des pics.

- Identification de  $P_{29}^{\text{int}}$

Le spectre de masse Figure 66 de ce composé présente des ions  $m/z$  73 et  $m/z$  75 qui sont caractéristiques de la présence d'une fonction pouvant réagir avec le BSTFA. Et la présence d'un ion  $m/z$  117 permet d'attribuer ce groupement à une fonction acide carboxylique. Comme il n'y a pas d'ion  $m/z$  147, nous pouvons exclure la présence d'une deuxième fonction réactive. Le fragment  $m/z$  229 (M-15) indique que la masse de la molécule initiale non fonctionnalisée est de 172. Ces informations ne permettent pas de mettre en évidence une structure particulière, mais plusieurs composés d'une masse de 172 g/mol ont déjà été détectés parmi les produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène ce qui peut servir de base pour proposer une structure à ce composé. L'absence de multiples groupes fonctionnalisables permet d'exclure l'acide norpinique déjà

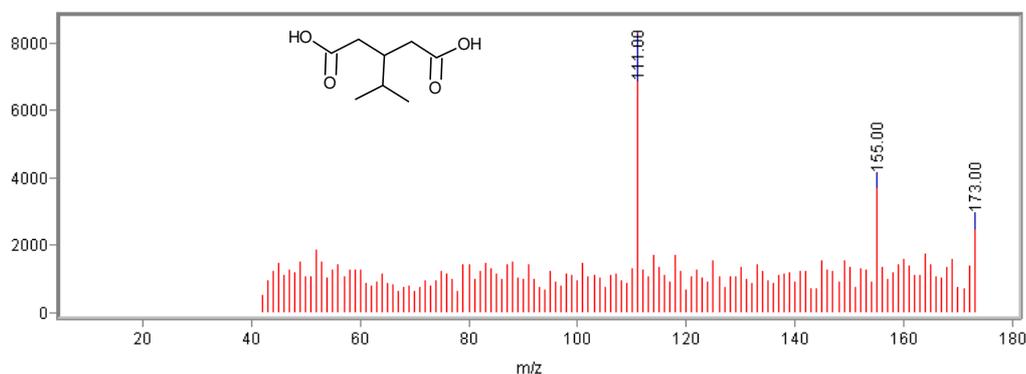
identifié comme  $P_{27}^{et}$  (Hoffmann et al., 1998). Un autre composé de même masse molaire a déjà été détecté au cours d'expériences en chambre de laboratoire (Hoffmann et al., 1998; Glasius et al., 2000; Winterhalter et al., 2003; Inuma et al., 2004) et sur le terrain (Gao et al., 2006). Ce produit a par la suite été identifié comme étant l'acide terpényle à partir d'analyse par ionisation électrospray et fragmentation dans une trappe ionique (Claeys et al., 2009; Yasmeen et al., 2010b). Le produit  $P_{29}^{int}$  a été identifié comme étant l'**acide terpényle**.



**Figure 66.** Spectre de masse de l'acide terpényle triméthylsilylé en EI(+)-MS.

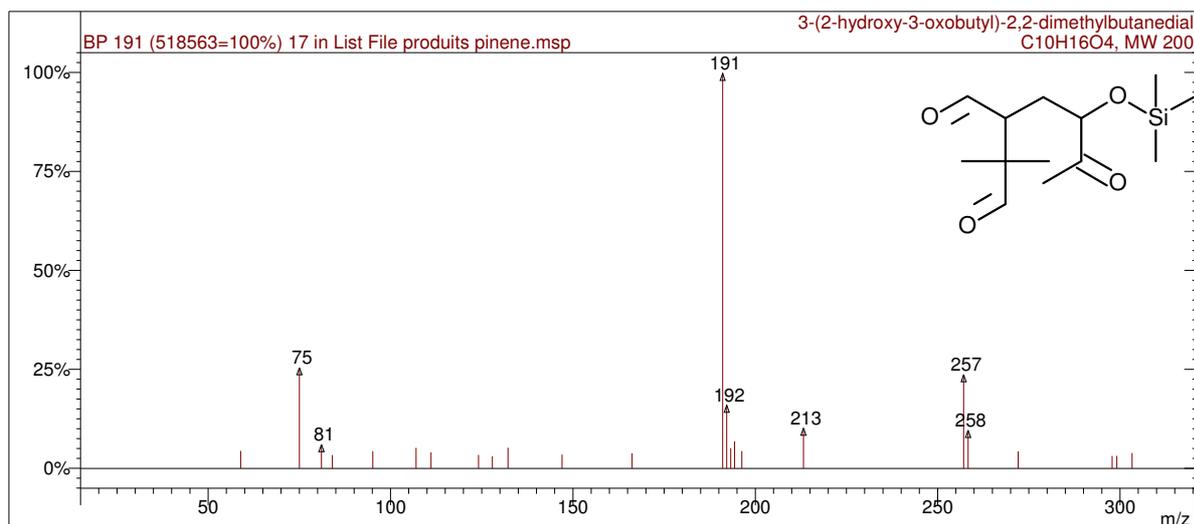
- Identification de  $P_{30}^{int}$

Ce composé a été détecté en UPLC-MS et a été identifié comme étant l'**acide 3-isopropylpentanedioïque** à partir de son spectre MS/MS Figure 67 et de son mécanisme de fragmentation Figure 68. Cette molécule a déjà été observée parmi les produits de photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène (Jaoui et al., 2005) et a déjà été détecté sur le terrain (El Haddad et al., 2011). Cependant, compte tenu du faible nombre de fragments observés en MS/MS, l'attribution de cette structure n'est pas certaine.





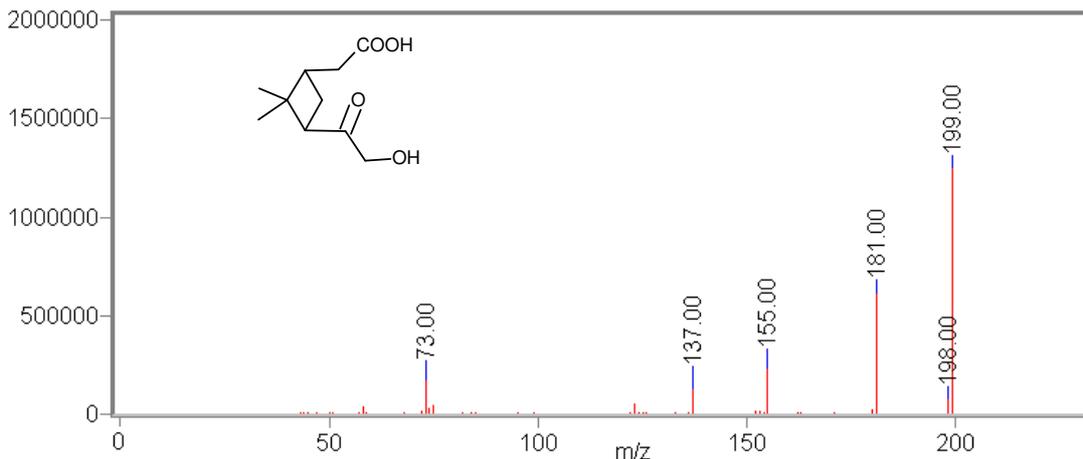
compatibles avec les fragments que nous observons, car la présence de deux fonctions susceptibles de réagir avec le BSTFA conduirait à la présence d'un fragment M-15 à 329 m/z et non 257 m/z. Une autre étude portant sur la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène a permis d'identifier deux autres composés avec une masse de 200 g/mol (Aschmann et al., 1998). La structure du 3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial proposé par l'auteur est compatible avec nos observations car il possède une seule fonction réactive vis-à-vis du BSTFA. Ce dernier composé a également été détecté dans d'autres études par la suite (Aschmann et al., 2002; Winterhalter et al., 2003) mais aucun spectre n'a été publié en impact électronique. En UPLC-MS, l'absence de fragment en ESI ne permet pas d'observer de fragment caractéristique de sa structure. Cependant comme l'acide hydroxypinonique a été attribué à un autre pic et que sa fragmentation est observable dans nos conditions (voir composé suivant) il est proposé d'attribuer ce pic au **3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial**. Compte tenu de l'absence de spectre de composé étalon dans la littérature, cette identification demeure incertaine et doit être confirmée.



**Figure 70.** Fragmentation IE(+)MS du 3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial trimethylsilylé.

- Identification de P<sub>51</sub><sup>bib</sup>

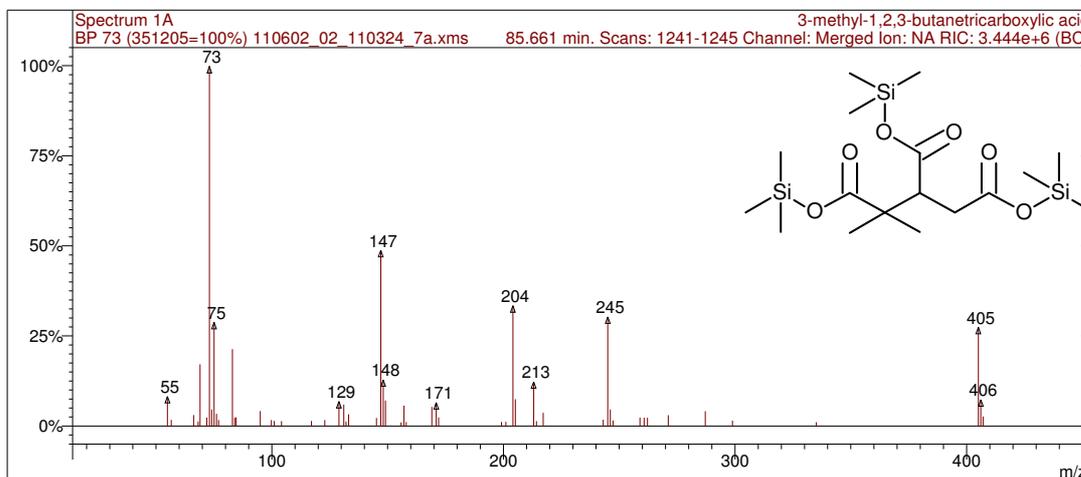
Ce composé a été détecté en UPLC-MS et a été identifié comme étant l'**acide 10-hydroxypinonique**. Les fragments obtenus par ESI(-)MS/MS de l'ion m/z 160 Figure 71 sont en accord avec les données publiées par Yasmeeen et al. (2012) au cours d'une précédente étude de l'AOS formé dans CESAM. Aussi, ce composé a déjà été observé dans d'autres études, parmi les produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (Glasius et al., 1999; Yu et al., 1999).



**Figure 71.** Spectre de masse ESI(-)MS/MS de l'acide 10-hydroxypinonique.

- Identification de P<sub>55</sub><sup>bib</sup>

Ce composé a été détecté en SFE-GC-MS et a été identifié comme étant l'**acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA)**. En effet, le spectre de masse Figure 72 est en accord avec le spectre IE(+)MS publié par Claeys et al. (2007) dont la structure a été élucidée par Szmigielski et al. (2007) avec des analyses par ESI(-)MS/MS. Ce produit a également été détecté au cours d'une précédente étude sur l'AOS formé dans CESAM par Yasmeen et al. (2012) ce qui conforte l'identification de ce composé.

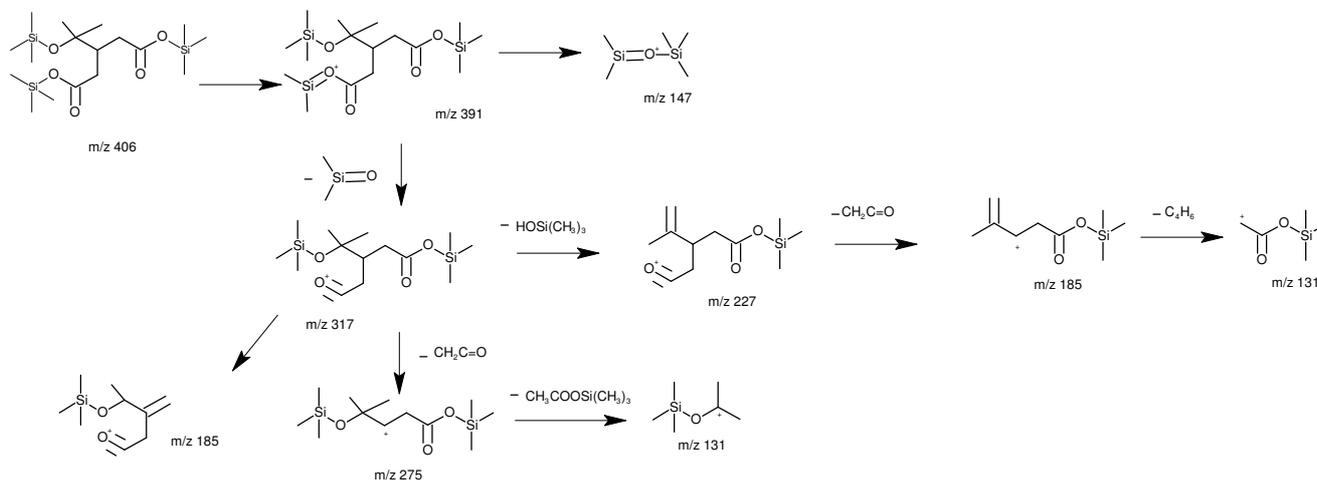


**Figure 72.** Spectre de masse IE(+)MS du composé identifié comme l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique triméthylsilylé.

- Identification de P<sub>73</sub><sup>bib</sup>

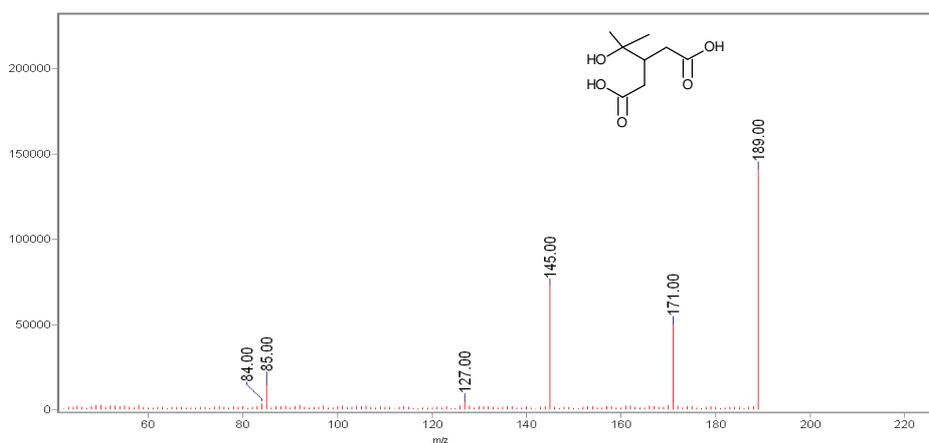
Le composé P<sub>73</sub><sup>bib</sup> de masse 190 a été observé en UPLC-MS et en chromatographie gazeuse. Il a été identifié comme étant l'**acide diaterpénylique**. Cette molécule a été identifiée à partir de son spectre de

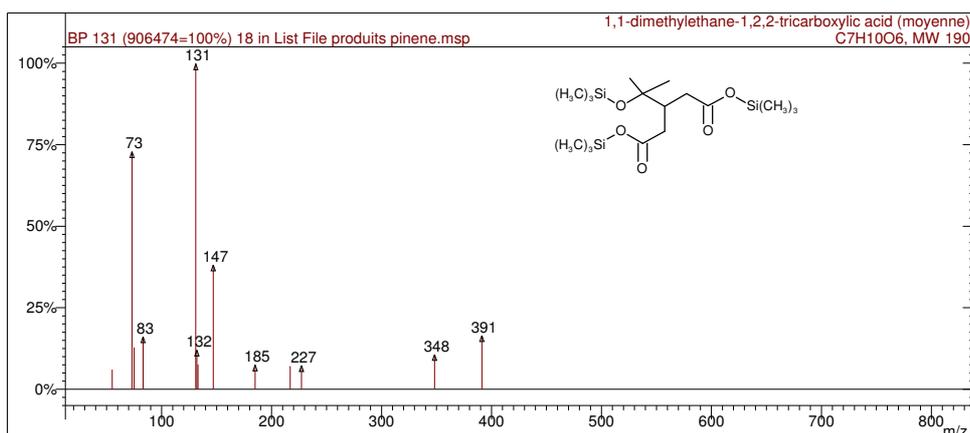
masse en ESI(+)/MS/MS pour la première fois dans une précédente étude sur la photolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM (Yasmeen et al., 2012). Les fragments du spectre de masse ESI(-)/MS/MS Figure 74 ( $m/z$  85, 127, 145, 171) sont en accord avec les données de Yasmeen et al. (2012). Le fragment  $m/z$  101 a également été observé avec une énergie de collision plus grande.



**Figure 73.** Mécanisme de fragmentation proposé pour le composé  $P_{73}^{int}$  permettant d'expliquer les fragments en impact électronique.

L'identification de ce composé en SFE-GC-MS repose sur le mécanisme de fragmentation proposé dans la Figure 73 à partir de son spectre EI(+)/MS (Figure 74). Les fragments  $m/z$  73, 75 et 147 indiquent la présence de plusieurs fonctions réactives avec le BSTFA et le fragment  $m/z$  391 (M-15) indique la présence de 3 fonctions réactives, ce qui donne une masse de 190 pour le composé initial fonctionnalisé.

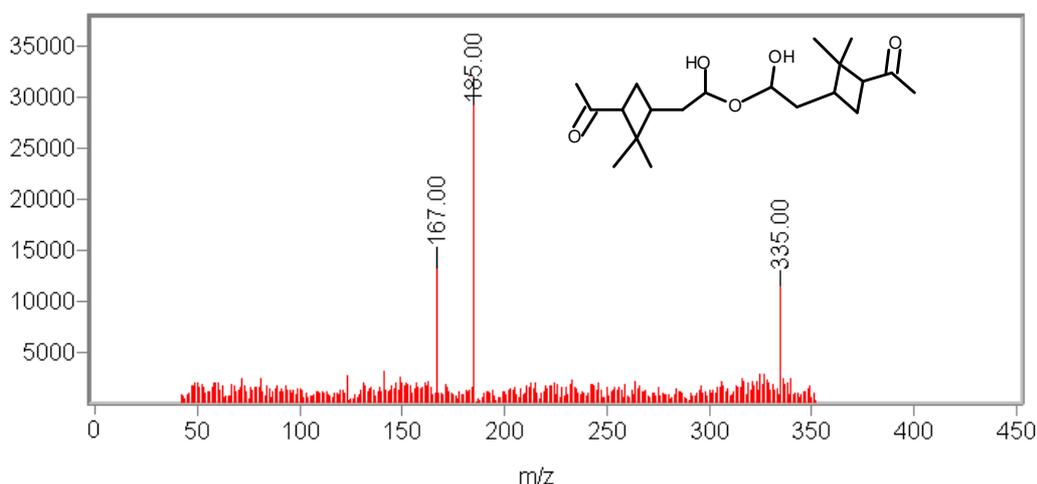




**Figure 74.** Spectre MS<sup>2</sup> de l'ion 189 en ESI(-) à 10 eV obtenu en UPLC-MS (en haut) et spectre de masse IE(+)MS de sa structure triméthysilylé obtenu en SFE-GC-MS (en bas).

- Identification de P<sub>96</sub><sup>bib</sup>

Ce composé a été mesuré en UPLC-MS et a été identifié comme étant un **dimère (1-(3-{2-[2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-1-hydroxyethoxy]-2-hydroxyethyl}-2,2-dimethylcyclobutyl)-ethan-1-one)**. Le spectre de masse Figure 75 est en accord avec les données publiées par linuma et al. (2004). Ce composé a également été observé par Liggio et al. (2006) à partir de l'oxydation du pinonaldéhyde en chambre de simulation.

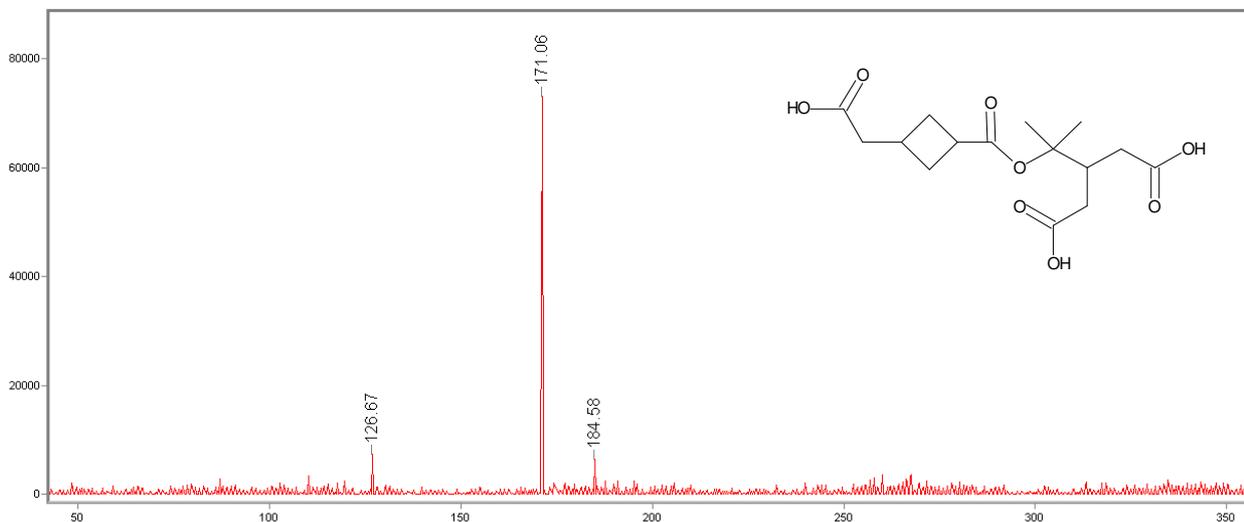


**Figure 75.** Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 353 détecté dans l'AOS formé dans CESAM.

- Identification de P<sub>98</sub><sup>bib</sup>

Ce composé a été mesuré UPLC-MS et a été identifié comme étant un dimère, l'**acide 3-(2-[[3-(carboxyméthyl)-2,2-diméthylcyclobutyl]carbonyloxy]propan-2-yl)pentanedioïque**. La fragmentation en

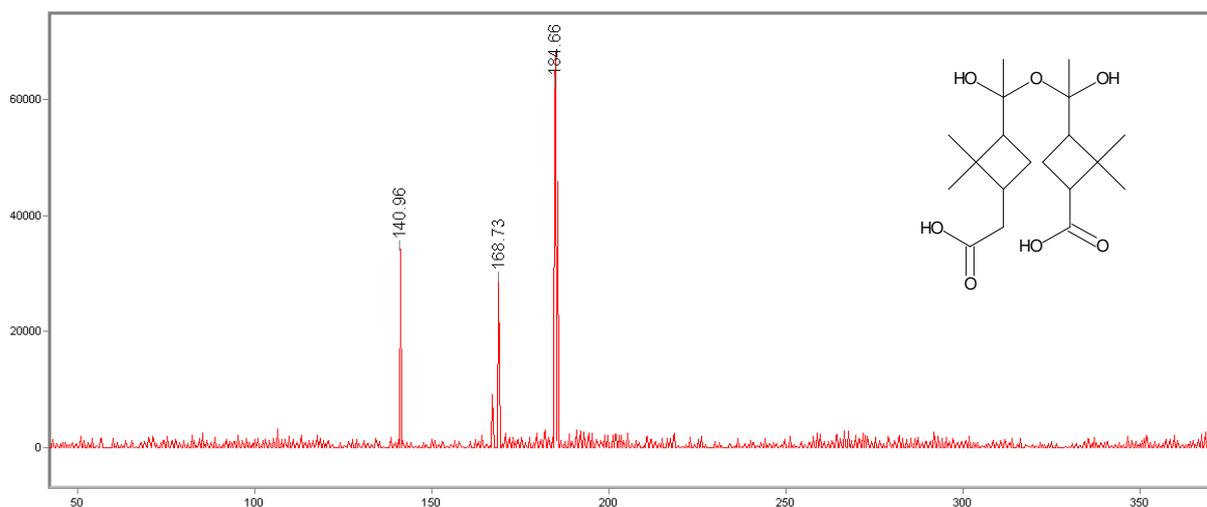
ESI(-)MS/MS (Figure 76) de ce composé permet d'observer les fragments  $m/z$  127, 171 et 185. Ce composé de masse de 358 a déjà été identifié par Yasmeen et al. (2010b) qui observent également la formation de ces ions par ESI(-)MS/MS. De plus, ce composé a également été observé dans CESAM au cours d'une précédente étude ce qui nous conforte dans cette identification (Yasmeen et al., 2012).



**Figure 76.** Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 357 détecté dans l'AOS formé dans CESAM.

- Identification de  $P_{100}^{bib}$

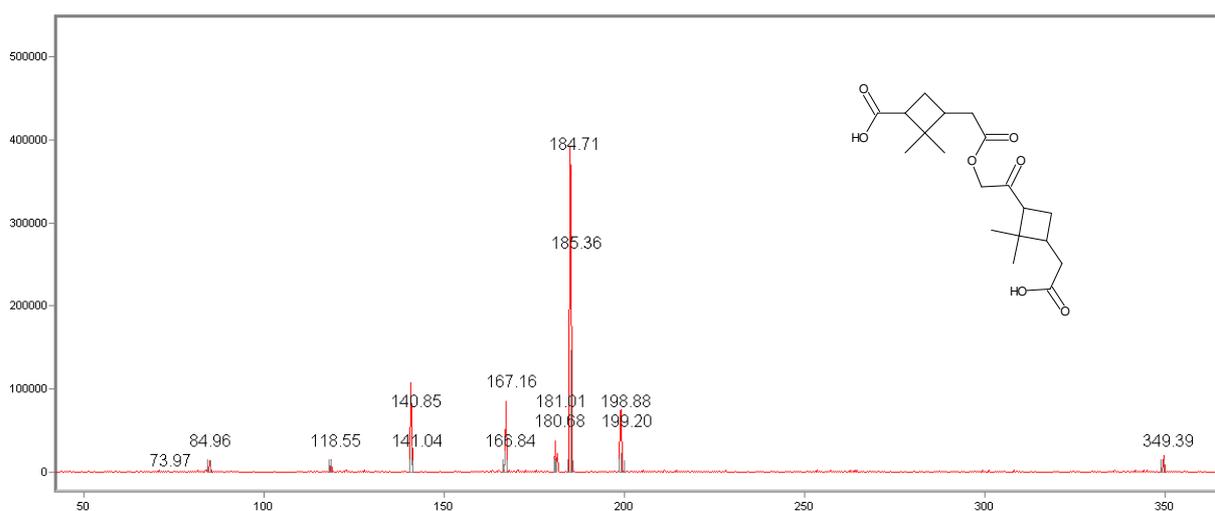
Ce composé a été mesuré en UPLC-MS et a été identifié comme étant un dimère, l'acide **3-(1-{1-[3-(carboxyméthyl)-2,2-diméthylcyclobutyl]-1-hydroxyéthoxy}-1-hydroxyéthyl)-2,2-diméthylcyclobutane-1-carboxylique**. La fragmentation en ESI(-)MS/MS de ce composé n'a permis d'observer que les plusieurs fragments  $m/z$  141, 169 et 185. Un composé de masse moléculaire 372 a déjà été identifié par Gao et al. (2004) et l'identifie comme un dimère formé à partir de produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène.



**Figure 77.** Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 371 détecté dans l'AOS formé dans CESAM.

- Identification de P<sub>101</sub><sup>bib</sup>

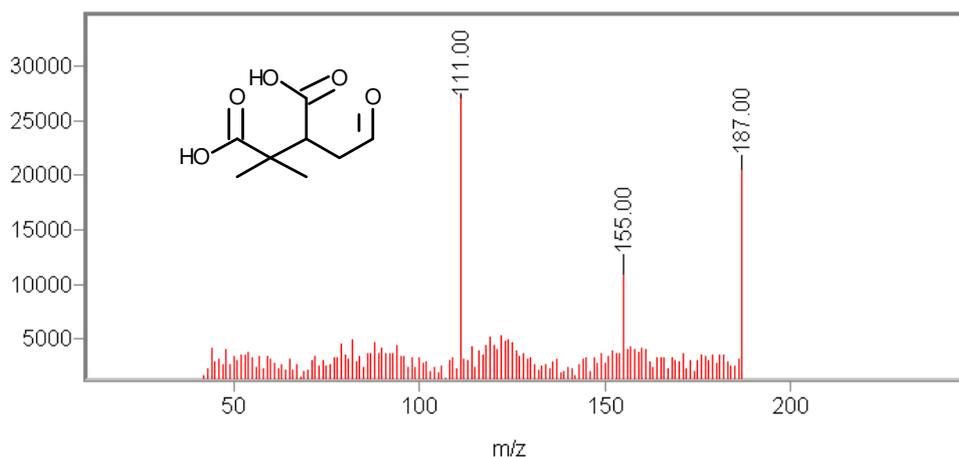
Ce composé a été mesuré en UPLC-MS et a été identifié comme étant un dimère, l'**acide 3-(2-{2-[3-(carboxyméthyl)-2,2-diméthylcyclobutyl]-2-oxoéthoxy}-2-oxoéthyl)-2,2-diméthylcyclobutane-1-carboxylique**. Les fragments observés en ESI(-)MS/MS (Figure 78) de ce composé sont en accord avec ceux reportés par Müller et al. (2008) qui a observé ce composé pour la première fois en chambre de simulation. De plus, ce dimère a également été observé au cours d'une autre étude de l'AOS formé et prélevé dans CESAM lors des mêmes expériences que ce travail, ce qui conforte cette identification (Yasmeen et al., 2012).



**Figure 78.** Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion 368<sup>-</sup> détecté dans l'AOS formé dans CESAM.

- Identification de P<sub>105</sub><sup>bib</sup>

Ce composé a été observé en UPLC-MS et a été identifié comme étant l'**acide 2,2-diméthyl-3-(2-oxoéthyl)butanedioïque** à partir de son spectre de masse ESI(-)MS/MS Figure 79. Ce composé a été identifié pour la première fois par Claeys et al. (2009) parmi les différents produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène. Même si les analyses MS/MS des composés P<sub>44</sub><sup>bib</sup> et P<sub>101</sub><sup>bib</sup> montrent assez peu de fragments par rapport aux données dans la littérature, la présence d'ions spécifiques m/z 111 et 155 permet d'attribuer chacun des composés sans ambiguïté.



**Figure 79.** Spectre ESI(-)MS/MS de l'ion  $m/z$  187 mesuré dans l'AOS formé dans CESAM et identifié comme étant l'ion moléculaire de l'acide 2,2-diméthyl-3-(2-oxoéthyl)butanedioïque.

Pour conclure, 26 composés différents ont été identifiés dans l'AOS. Parmi eux, 4 composés ont été identifiés sur la base d'une interprétation de leurs spectres de masse et les 18 autres ont été identifiés sur la base d'informations spectrales ou de spectres de masses disponibles dans la littérature et 4 composés ont été confirmés à l'aide de composés étalons. Ainsi, les composés notés  $P_i^{\text{et}}$  et  $P_i^{\text{bib}}$  sont identifiés avec confiance, et l'identification des composés  $P_i^{\text{nist}}$  et  $P_i^{\text{int}}$  sont hypothétiques et devraient être confirmés par l'analyse de composés étalon.

Enfin, l'identification de ces composés donne un aperçu de la composition chimique de l'AOS et il est possible de proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation de ces différents produits à partir de l' $\alpha$ -pinène.

### 3.1.6 Mécanismes réactionnels

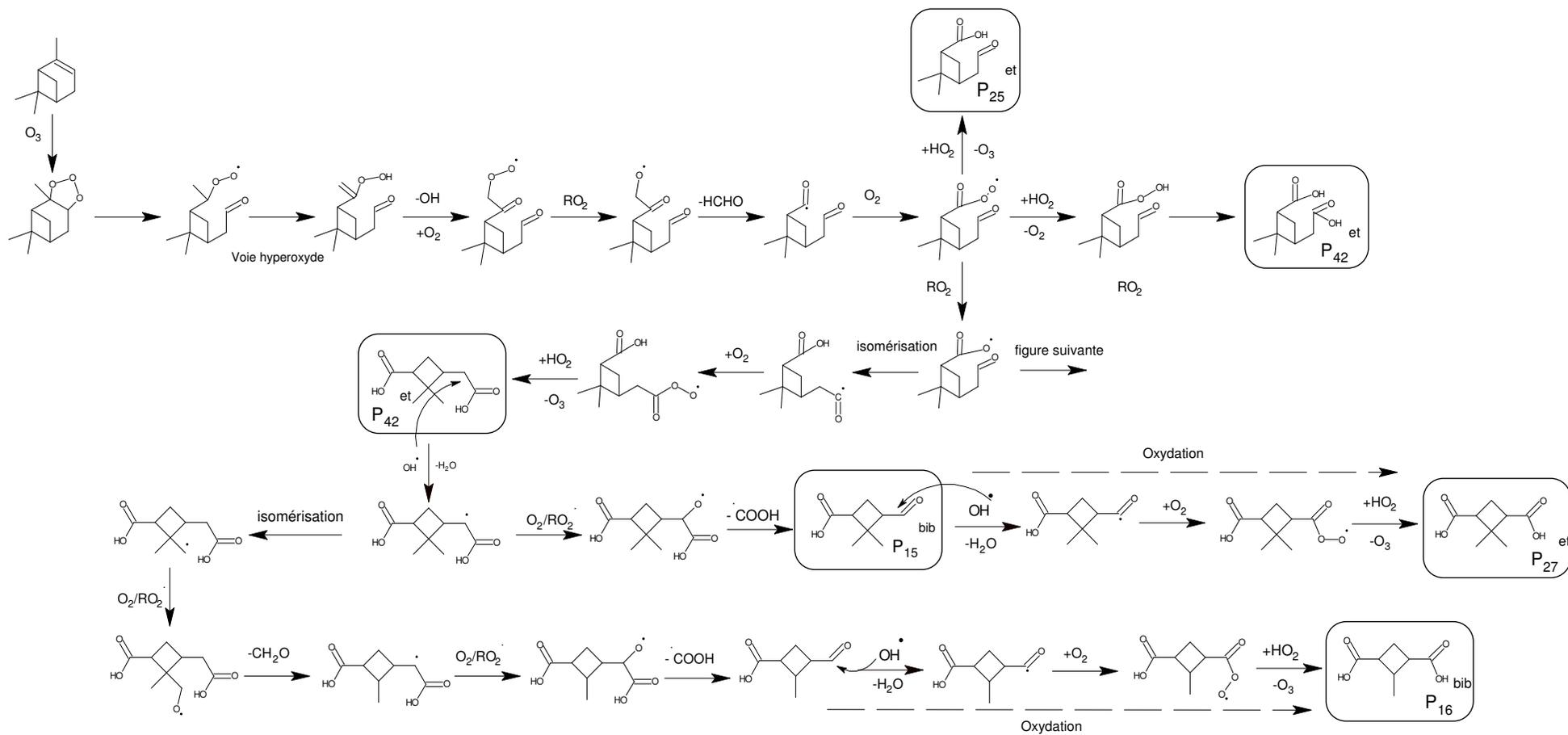
La combinaison des techniques analytiques SFE-GC-MS et UPLC-MS a permis d'aboutir à l'établissement d'une liste de produits de la réaction d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène retrouvé dans la phase particulaire. Cette liste, riche de 26 composés, nous permet aujourd'hui de chercher à établir de nouveaux mécanismes réactionnels ou à valider/invalidier les mécanismes existants. Cette tâche est complexe du fait du grand nombre d'études effectuées sur l' $\alpha$ -pinène qui identifient toujours plus de composés suivant les conditions et les méthodes utilisées. Ainsi, d'après la liste des composés identifiés, notre connaissance de la chimie et les mécanismes déjà rapportés dans la littérature, il a été possible de proposer des mécanismes réactionnels pour expliquer la formation de chacun des composés identifiés dans ce travail.

Les voies de formation sont présentées sur les Figure 80, Figure 83, Figure 84, Figure 85 et Figure 86. Les mécanismes proposés ne peuvent être exhaustifs et servent uniquement à expliquer la présence des composés détectés, il est clair que le schéma réactionnel global ne se réduit pas à ces 4 figures et est

probablement bien plus complexe. Ainsi, d'autres produits d'oxydation sont assurément formés et présents dans les échantillons analysés, mais non identifiés ou non détectés. En outre, il existe peut-être d'autres mécanismes qui conduisent aux produits identifiés et qui ne sont pas présentés ici où seuls ceux qui nous ont paru les plus probables sont proposés. Sur les 26 composés détectés, 23 sont issus de la réaction entre l' $\alpha$ -pinène et l'ozone, et la plupart sont explicables par la formation d'un radical de Criegee (Criegee, 1975) (Figure 80 et Figure 83). Trois composés sont explicables par la formation de l'intermédiaire du campholenal (Figure 84) et des oligomères ont également été observés. Durant ces réactions, des radicaux OH sont libérés dans le milieu réactionnel et peuvent réagir avec l' $\alpha$ -pinène. Quatre composés issus de cette réaction ont été observés (Figure 85). De plus, les mécanismes de formation de quatre dimères identifiés sont reportés.

L'élucidation de ces mécanismes permet de mettre en avant les étapes clés telles que la mise en jeu de radicaux ou les réactions en phase hétérogène nécessaires à la formation des produits. Dans ces différents mécanismes, les réactions déjà présentes dans la littérature sont représentées par une flèche noire et les réactions présentées en rouge sont des propositions nouvelles ou des adaptations expliquant la formation d'un produit en absence de NO par exemple. Les flèches représentées en pointillés représentent les réactions d'oxydation ne pouvant avoir lieu en phase particulaire.

La Figure 80 représente le mécanisme issu de la réaction entre l' $\alpha$ -pinène et l'ozone impliquant la formation d'un ozonide instable. Ce dernier se décompose pour former un biradical excité, le radical de Criegee, lui-même instable. Le radical de Criegee peut se stabiliser par collision avec les molécules de l'air ou se décomposer suivant plusieurs voies dont la voie ester (Figure 83) ou la voie hydroperoxyde (Figure 80). Cette dernière voie a été décrite par Winterhalter et al. (2003) et complétée par Yasmeen et al. (2012) pour expliquer la formation de l'acide dinorpinique ( $P_{16}^{bib}$ ). Dans la première voie, le radical hydroperoxyde formé réagit avec  $O_2$  puis  $RO_2$  pour former un radical peroxyde puis un radical alkyle après perte de formaldéhyde (observé en phase gazeuse). Après une nouvelle réaction avec  $O_2$ , le radical peroxyde formé peut, soit former l'acide pinonique ( $P_{25}^{et}$ ) et une molécule d'ozone par réaction avec  $HO_2$ , soit former l'acide pinique ( $P_{42}^{et}$ ) par réaction avec  $HO_2$  suivi d'un réarrangement. L'acide pinique ( $P_{42}^{et}$ ) peut également être formé par réaction du radical peroxyde avec un autre radical peroxyde pour former un alkoxy puis un radical alkyle par isomérisation. L'alkoxy réagit ensuite avec l'oxygène puis avec  $HO_2$  pour former l'acide pinique ( $P_{42}^{et}$ ) et une molécule d'ozone. L'alkoxy intermédiaire peut également se décomposer pour former les produits  $P_4^{bib}$  et  $P_{30}^{int}$ , leur formation sera expliquée plus tard dans cette partie. L'acide pinique peut alors réagir avec OH par arrachement. L'alkyle obtenu peut réagir de deux manières, soit avec l'oxygène ou par isomérisation.



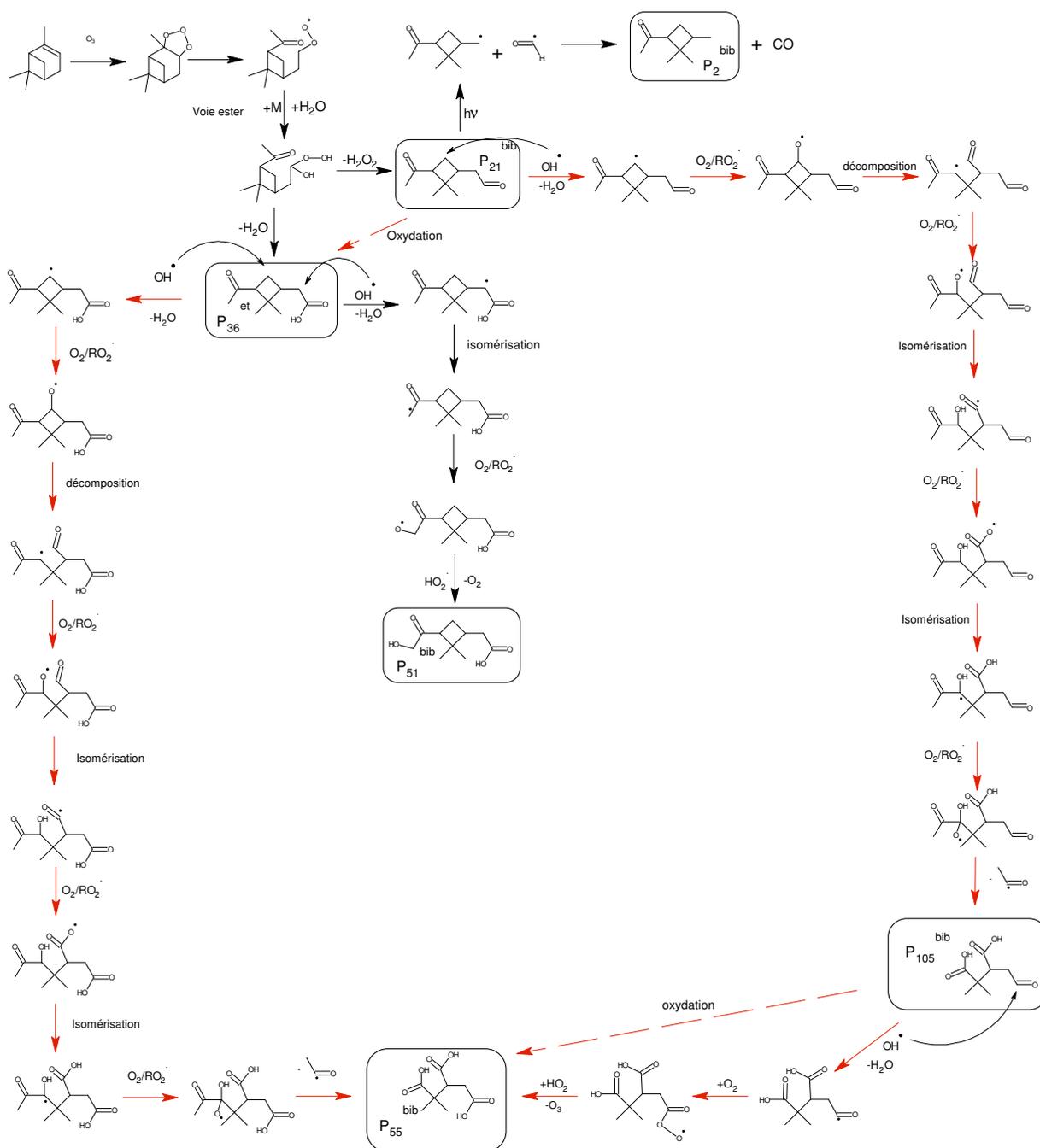
**Figure 80.** Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits  $P_{15}^{bib}$ ,  $P_{16}^{bib}$ ,  $P_{25}^{bib}$ ,  $P_{27}^{et}$ ,  $P_{42}^{et}$ , détectés dans l'AOS à partir de la voie hydroperoxyde de la dégradation de l'ozonide primaire.

La voie isomérisation conduit à la formation de l'acide dinorpinique ( $P_{16}^{bib}$ ) et a été proposée dans une précédente étude par Yasmineen et al. (2012). Après isomérisation, l'alkyle réagit avec  $O_2$  puis  $RO_2$  puis se décompose en perdant une molécule de formaldéhyde. L'alkyle résultant réagit de nouveau avec  $O_2$  puis  $RO_2$  puis se décompose à son tour pour former une fonction aldéhyde. Cette fonction aldéhyde est ensuite oxydée en acide carboxylique par arrachement d'hydrogène suivi d'une réaction avec  $O_2$  puis  $HO_2$  pour former l'acide dinorpinique ( $P_{16}^{bib}$ ) et une molécule d'ozone. Les intermédiaires apparaissant au cours de cette voie nécessitent des réactions qui ne sont pas les plus probables notamment dans les transferts d'hydrogène, d'autres mécanismes plus probables pourraient être envisagés et le recours à la chimie théorique pourrait être précieux.

La voie de réaction avec l'oxygène sans isomérisation conduit à la formation de l'acide 3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylique ( $P_{15}^{bib}$ ). Après réaction avec  $O_2$  puis  $RO_2$  suivi d'une décomposition, l'aldéhyde correspondant est formé. Puis, de la même manière que précédemment, la fonction aldéhyde est oxydée en acide carboxylique ce qui donne l'acide norpinique ( $P_{27}^{et}$ ). La formation de l'acide norpinique a été proposée dans de précédentes études (Jang et Kamens, 1999; Yu et al., 1999). L'absence de ce composé au cours d'expérience en présence de cyclohexane en tant que piège à radicaux ont mis en évidence l'implication de OH dans sa formation (Koch et al., 2000).

La Figure 81 présente la formation de l'acide 3-isopropylpentanedioïque ( $P_{30}^{int}$ ) et l'acide 3-hydroxypentanedioïque ( $P_4^{bib}$ ) qui ont déjà été observés dans la littérature (Jaoui et al., 2005; Claeys et al., 2007). Comme aucun mécanisme de réaction n'a été proposé jusqu'à présent, je propose les mécanismes suivants afin d'expliquer leur formation. Les premières étapes du mécanisme sont issues de la littérature (Capouet et al., 2008). L'alkoxy intermédiaire se décompose pour former du  $CO_2$  puis le cycle s'ouvre après réaction avec  $O_2$  et  $RO_2$  pour former un radical alkyl. Ce radical réagit ensuite avec  $O_2$  puis  $RO_2$  pour former un nouveau radical alkyl par perte de formaldéhyde. La réactivité peut alors se poursuivre suivant deux voies. Dans la voie isomérisation, le radical est déplacé sur la fonction aldéhyde qui peut alors réagir avec  $O_2$  puis  $HO_2$  pour former une première fonction acide. Une seconde fonction acide peut être formée à partir de l'aldéhyde à l'autre extrémité de la molécule par arrachement avec un hydrogène puis réaction avec  $O_2$  puis  $HO_2$ . Dans la seconde voie de réaction, le radical alkyle forme un radical alkoxy, par réaction avec  $O_2$  puis un radical peroxy, puis ce dernier se décompose en donnant de l'acétone et un radical alkoxy. Le radical résultant réagit avec l'oxygène puis avec un radical peroxy pour former une fonction alcool. Les deux fonctions aldéhyde sont ensuite oxydées de la même manière que pour former l'acide 3-isopropylpentanedioïque ( $P_{30}^{int}$ ) ce qui aboutit à la formation de l'3-hydroxypentanedioïque ( $P_4^{bib}$ ). La détection des composés intermédiaires stables conduisant à la formation des composés  $P_4^{bib}$  et  $P_{30}^{int}$  pourrait confirmer ces mécanismes proposés.



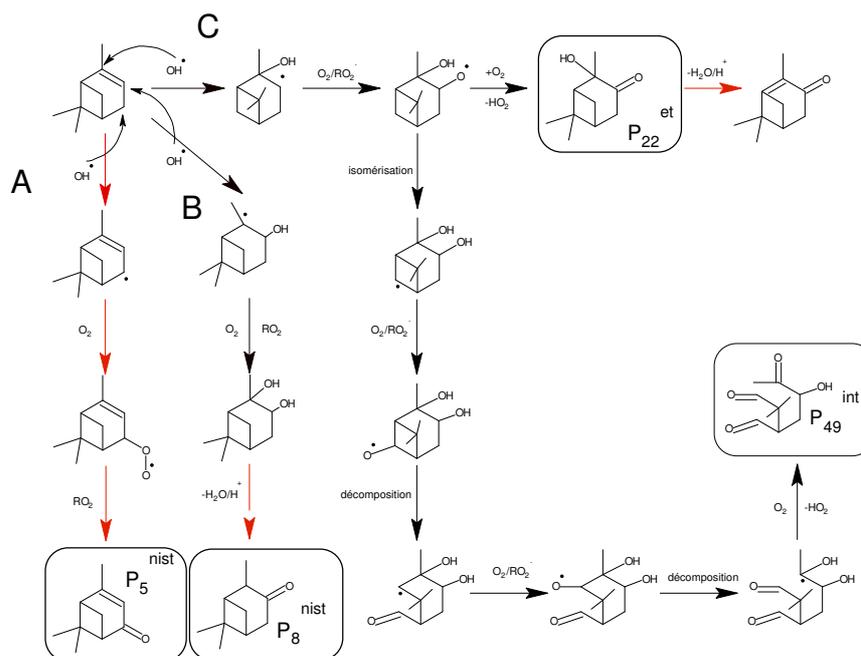


**Figure 83.** Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits  $P_2^{bib}$ ,  $P_{14}^{bib}$ ,  $P_{21}^{bib}$ ,  $P_{24}^{bib}$ ,  $P_{36}^{et}$ ,  $P_{51}^{bib}$ ,  $P_{55}^{bib}$ ,  $P_{105}^{bib}$ , détectés dans l'AOS à partir d'un voie ester de la dégradation de l'ozonide primaire. Les flèches rouges représentent les nouvelles voies réactionnelles proposées pour expliquer la formation des produits. Les flèches rouges indiquent les nouvelles réactions proposées.

La Figure 83, représente les composés formés par ozonolyse et par décomposition suivant la voie ester. L'hydroperoxyde formé peut former l'acide pinonique ( $P_{36}^{et}$ ) par perte d'une molécule d'eau ou le pinonaldéhyde ( $P_{21}^{bib}$ ) par perte de  $H_2O_2$ . Ce dernier composé suivant la réaction de Norrish de type 1 (Holman, 2005) par rupture de liaison pour former deux radicaux. L'hydrogène du radical contenant le



La Figure 84 représente les composés formés impliquant la formation de l' $\alpha$ -campholénal. Ce composé intermédiaire a été mis en évidence au cours des précédentes études d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en chambre de simulation et un mécanisme de formation a déjà été proposé par Jaoui et al. (2001). L' $\alpha$ -campholénal peut réagir avec OH ou O<sub>3</sub> sur sa double liaison carbone-carbone. La réaction d'ozonolyse a déjà été décrite au cours d'autres études (Claeys et al., 2007; Yasmeen et al., 2012). L'ozonide primaire donne un radical de Criegee qui aboutit à la formation d'un radical alkyle par décomposition via la voie ester. Le radical alkyle peut alors réagir avec O<sub>2</sub> puis un radical peroxy pour former un radical alkoxy qui forme ensuite une lactone par cyclisation. La lactone réagit avec un radical OH par arrachement d'hydrogène sur la fonction aldéhyde pour donner un radical alkyle qui aboutit à la formation de l'acide terpénylique (P<sub>29</sub><sup>int</sup>) après réaction avec l'oxygène puis avec HO<sub>2</sub> sur le radical peroxy résultant. Le produit l'acide terpénylique peut ensuite réagir suivant deux voies. Soit par réaction avec OH pour donner un radical alkyle puis avec O<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub> pour former l'acide hydroxyterpénylique (P<sub>44</sub><sup>int</sup>) (déjà détecté par Claeys et al. (2009) en chambre de simulation), soit par réaction avec l'eau pour hydrolyser la fonction lactone et donner le produit l'acide diaterpénylique (P<sub>73</sub><sup>bib</sup>).



**Figure 85.** Mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène expliquant la formation des produits P<sub>5</sub><sup>nist</sup>, P<sub>8</sub><sup>nist</sup>, P<sub>22</sub><sup>et</sup> et P<sub>49</sub><sup>int</sup> détectés dans l'AOS à partir de l'oxydation du précurseur par OH. Les flèches rouges représentent les nouvelles voies proposées pour expliquer la formation des produits.

Nous avons vu que, l'oxydation par le radical OH peut représenter jusqu'à 30% de l'oxydation initiale de l' $\alpha$ -pinène (c.f 3.1.3) puisque aucun piège à radicaux n'a été employé. Ces observations issues de l'utilisation de l'outil modélisation sont confirmées également par nos analyses de la phase particulaire. En

effet, on peut remarquer que la formation de certaines molécules ne peut s'expliquer que par réaction avec le radical OH ou par oxydation d'un composé formé par réaction avec OH. Cette réaction peut être décomposée en plusieurs branches.

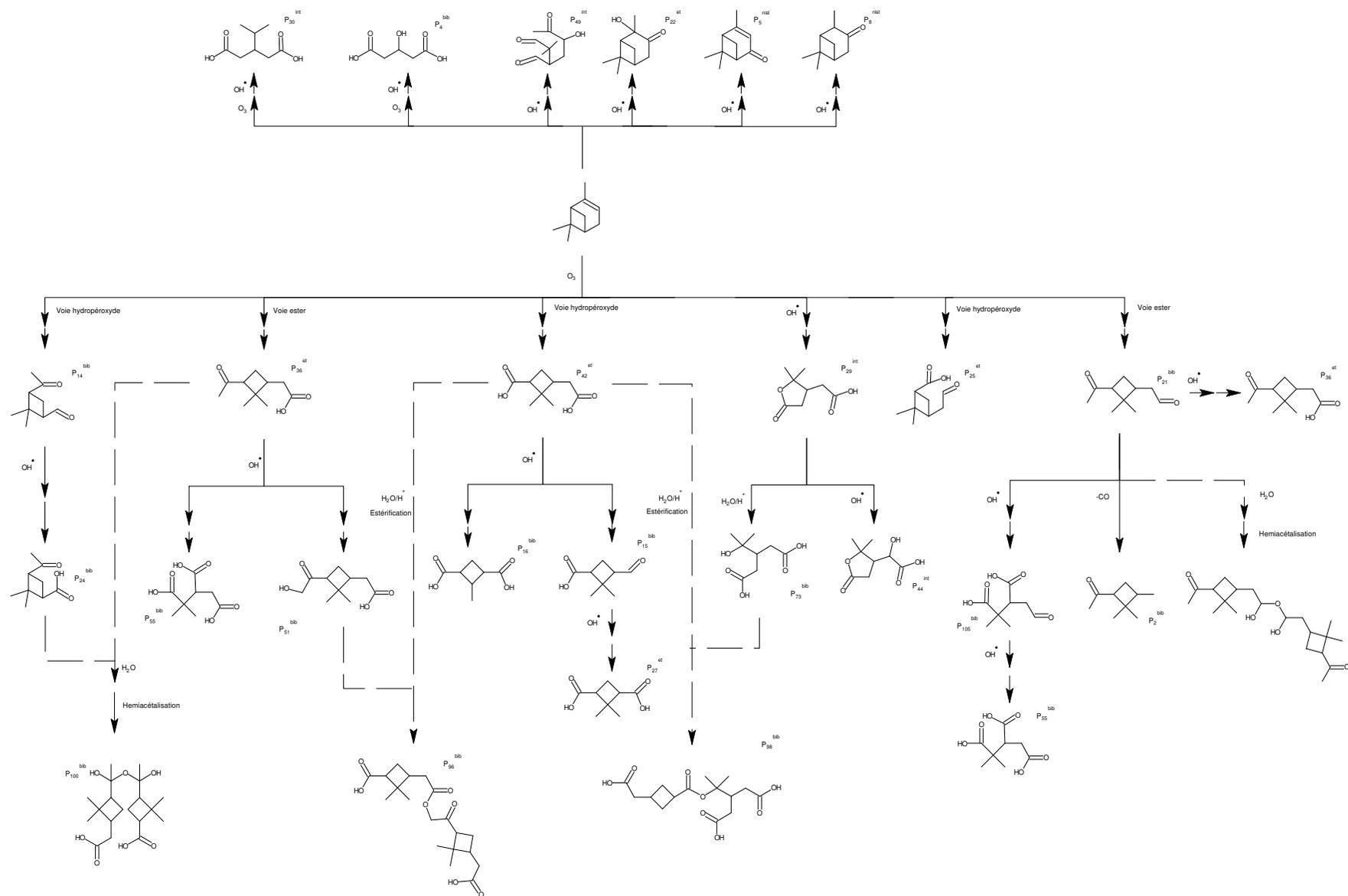
Sur la Figure 85, les différents produits sont issus de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène par le radical OH. Comme aucun mécanisme n'a été proposé dans la littérature pour expliquer la formation de la verbenone ( $P_5^{nist}$ ) et du 2,6,6-triméthylnorpinan-3-one ( $P_8^{nist}$ ) je propose le mécanisme suivant. La voie A est formée par l'arrachement d'un hydrogène sur un carbone secondaire. L'alkyle obtenu conduit alors à la formation de la verbenone par réaction avec  $O_2$  puis avec un radical peroxy. Compte tenu de la présence d'une double liaison sur cette molécule et de la concentration en ozone dans la chambre, cette molécule peut donner d'autres produits par ozonolyse. Cette réaction est minoritaire car l'addition est la voie dominante lors de la réaction avec les alcènes. On peut donc s'attendre à avoir de faibles concentrations pour les composés issus de cette voie. L'addition sur la double liaison donne la voie B et la voie C selon la position du radical. Dans la voie B, le radical alkyle réagit avec l'oxygène puis  $RO_2$  pour former un diol qui peut alors donner du 2,6,6-triméthylnorpinan-3-one par déshydratation en phase condensée. La voie C a déjà été décrite dans de précédentes études (Aschmann et al., 1998; Winterhalter et al., 2003), la réaction du radical alkyle avec  $O_2$  conduit à la formation d'un radical peroxy puis d'un radical alkoxy après réaction avec un autre radical peroxy. Ce radical alkoxy peut soit donner la 2-hydroxy-3-pinanone ( $P_{22}^{et}$ ) avec une molécule d' $HO_2$  par réaction avec l'oxygène, soit former un autre radical alkyle par isomérisation. Une première fonction aldéhyde est formée par réaction du radical alkyle avec  $O_2$  puis avec un radical peroxy pour former à nouveau un radical alkyle par décomposition. Une seconde fonction aldéhyde est formée de la même manière et aboutit à nouveau à un radical alkyle qui forme le 3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-diméthylbutanedial ( $P_{49}^{int}$ ) et un radical  $HO_2$  par réaction avec l'oxygène. La 2-hydroxy-3-pinanone peut être déshydratée de manière à former une molécule présentant les mêmes groupes fonctionnels et un squelette carboné similaire à celui de la verbenone, la 2,6,6-triméthylbicyclo[3.1.1]hept-1-en-3-one. Ces composés peuvent avoir des spectres de masses similaires et être confondus lors des comparaisons de spectre dans les bases de données. De chacune des hypothèses, il ressort que l'isomère est soit un produit primaire formé à partir de l' $\alpha$ -pinène, soit un produit secondaire formé à partir de la 2-hydroxy-3-pinanone.

Au cours de ces réactions des acides carboxyliques sont formés à partir de leur aldéhyde correspondant par formation d'un radical peroxyacyle ( $RC(O)OO$ ) réagissant avec un hydroperoxyde ( $HO_2$ ). Cette réaction conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'une molécule d'ozone, mais qui pourrait aussi former un peracide ( $RC(O)OOH$ ) et de l'oxygène. Ces peracides qui n'ont pas été détectés pourraient expliquer une partie de la masse de matière particulaire non quantifiée. (cf. 3.1.7.1). Les peracides formés pourraient jouer le rôle d'oxydant en phase particulaire et participer à l'oxydation des aldéhydes en acide carboxylique par des réactions de Baeyer-Villiger. En effet, ce type de réaction permettrait d'expliquer la

formation d'acide carboxylique à partir d'aldéhyde autrement qu'en phase gazeuse car si la formation d'acide est possible en début de réaction grâce à la présence du radical HO<sub>2</sub>, cette réaction n'est plus possible lorsqu'il n'y a plus de radicaux en phase gazeuse. On remarque qu'à part le 2,2,3-triméthylcyclobutyl-1-éthanone (P<sub>2</sub><sup>bib</sup>), tous les composés détectés ont été observés dans l'aérosol fraîchement formé, même les oligomères. Ce qui montre que les mécanismes relevant du vieillissement ont lieu très tôt au cours des expériences. Outre les composés précédemment décrits, des oligomères ont été détectés dans l'AOS. Les réactions d'oligomérisation constituent une grande source de produits supplémentaires potentiels remarquables par leur faible concentration de saturation. Elles mettent en jeu les composés possédant des fonctions hypéroxydes, alcools, aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques pour former des hémiacétals (Jang et al., 2002), des aldols ou cétols (Czoschke et Jang, 2006), des esters (Surratt et al., 2006; Szmigielski et al., 2007) et ont lieu en phase particulaire ou à l'interface gaz-particule. La somme de tous ces processus appliqués aux composés détectés dans l'AOS représente plus d'une centaine de molécules qui pourraient représenter une grande part de la masse de l'AOS. En effet, d'après les analyses de l'AOS formé par oxydation de l'α-pinène en ESI-FTICR effectuées par Hall et Johnston (2011), les oligomères représentent jusqu'à 50% de la masse de l'AOS.

Dans les différentes expériences réalisées, quatre oligomères ont pu être identifiés. Le composé P<sub>98</sub><sup>bib</sup>, peut être formé par estérification à partir de l'acide pinique et de l'acide diatérpénylique, sa formation a déjà été mise en évidence en chambre de simulation (Yasmeen et al., 2010b). De la même manière, l'ester P<sub>101</sub><sup>bib</sup> est formé à partir de l'acide pinonique et de l'acide 10-hydroxypinonique et a déjà été observé en chambre de simulation (Müller et al., 2008). Ces deux esters ont également été détectés sur le terrain (Kristensen et al., 2012). La formation de l'hémiacétal P<sub>96</sub><sup>bib</sup> à partir de deux molécules de pinonaldéhyde a été proposée par Liggio et al., (2006b) et l'hémiacétal P<sub>100</sub><sup>bib</sup> peut également être expliqué à partir de l'acide norpinonique et de l'acide pinonique. En principe, ces espèces relèvent du vieillissement mais ici, elles sont détectées dès le début en phase particulaire ce qui montre que la réactivité en phase particulaire a lieu très tôt au cours de nos expériences. La formation de ces espèces faisant intervenir des précurseurs déjà présents dans l'AOS, les mécanismes seront traités dans la partie vieillissement de l'étude (cf. §3.2).

Pour conclure, plusieurs espèces intermédiaires stables ont été mises en évidence dans ce mécanisme réactionnel et certaines n'ont pas encore été mesurées dans l'AOS à ce jour. C'est le cas pour l'acide 2-hydroxy-3-oxopropanoïque et l'acide 2-formyl-3-méthylbutanoïque. Comme leur détection ne pose pas de problème a priori, il est possible que ces composés fassent partie de la fraction non identifiée de la matière particulaire. La confirmation de leur présence serait utile pour confirmer leur mécanisme de formation proposé dans cette étude. On remarque également que plusieurs composés très oxydés ont été mis en évidence, ainsi que des composés formés en phase condensée. Ces composés pourront être utilisés pour observer l'évolution de la réactivité de l'aérosol au cours du vieillissement.



**Figure 86.** Mécanisme simplifié de la réactivité de l' $\alpha$ -pinène décrit à partir des composés détectés dans l'AOS. Seules les réactions en phase gazeuse ou avec OH sont signalées. Les flèches en pointillé ont lieu en phase condensée.

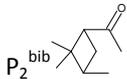
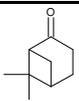
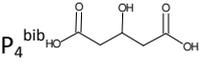
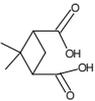
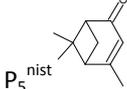
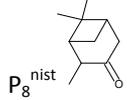
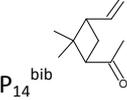
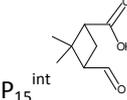
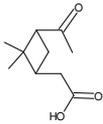
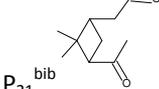
### 3.1.7 Caractérisation quantitative à l'échelle moléculaire

Parmi les 26 composés identifiés, 16 sont quantifiés par SFE-GC-MS et 17 sont suivis de manière relative au cours du temps par UPLC-MS. Les données apportées par UPLC-MS ne sont donc pas utilisables pour comparer les concentrations des composés à un temps  $t$ , mais serviront lors de la description de l'évolution de l'AOS au cours du vieillissement. Les données fournies par l'analyse en SFE-GC-MS permettent de décrire l'AOS de manière quantitative au niveau moléculaire. Cela permet de comparer nos données pour l'AOS fraîchement formé avec les résultats de la littérature et de modélisation, basée sur le modèle GECKO-A.

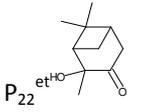
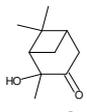
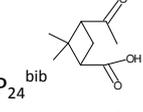
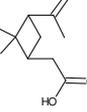
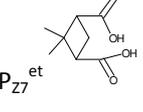
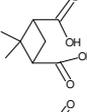
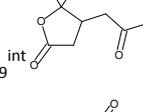
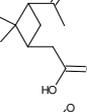
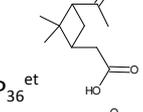
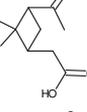
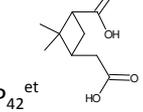
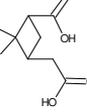
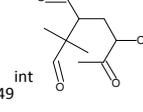
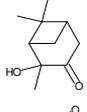
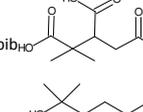
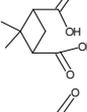
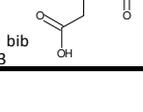
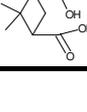
#### 3.1.7.1 Quantification des produits

Afin de quantifier les composés détectés au cours de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, un étalonnage a été effectué pour chaque composé identifié en suivant la démarche décrite dans la partie 2.3.4.1 et en choisissant des étalons de substitution si le composé n'est pas disponible. Le choix des étalons est résumé dans le

**Tableau 12.** Etalons ou étalons de substitution choisis pour l'étalonnage des composés dans la phase particulaire de l' $\alpha$ -pinène.

Composés	Etalon/ Etalon de substitution	Pente de la droite d'étalonnage
 $P_2^{bib}$		$6.0 \pm 1.4$
 $P_4^{bib}$		$0.302 \pm .024$
 $P_5^{nist}$		$6.0 \pm 1.4$
 $P_8^{nist}$		$6.0 \pm 1.4$
 $P_{14}^{bib}$		$6.0 \pm 1.4$
 $P_{15}^{int}$		$0.370 \pm 0.037$
 $P_{21}^{bib}$		$6.0 \pm 1.4$

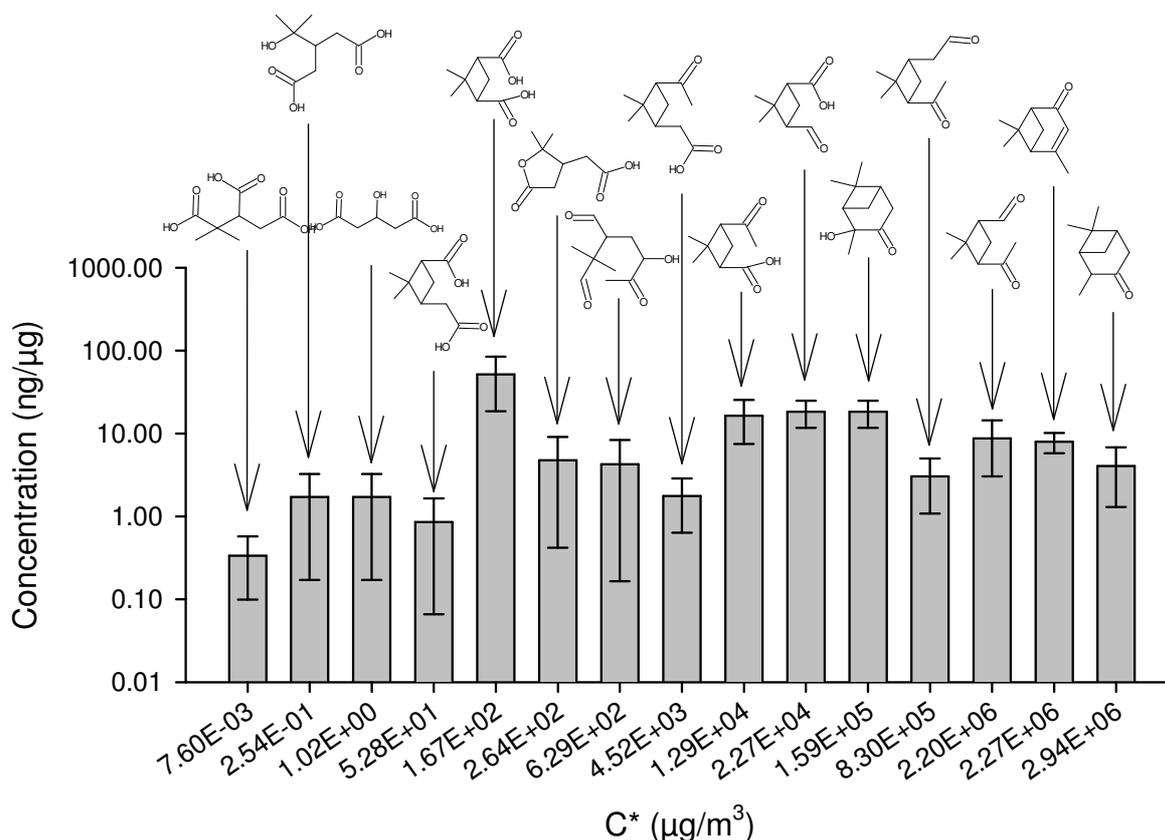
**Tableau 12 (suite).** Etalons ou étalons de substitution choisis pour la calibration des composés dans la phase particulière de l' $\alpha$ -pinène.

Composés	Etalon/ Etalon de substitution	Pente de la droite d'étalonnage
 P <sub>22</sub> <sup>et</sup>		0.183 ± 0.028
 P <sub>24</sub> <sup>bib</sup>		0.370 ± 0.037
 P <sub>27</sub> <sup>et</sup>		0.302 ± 0.024
 P <sub>29</sub> <sup>int</sup>		0.370 ± 0.037
 P <sub>36</sub> <sup>et</sup>		0.370 ± 0.037
 P <sub>42</sub> <sup>et</sup>		0.349 ± 0.020
 P <sub>49</sub> <sup>int</sup>		0.183 ± 0.028
 P <sub>55</sub> <sup>bib</sup>		0.302 ± .024
 P <sub>73</sub> <sup>bib</sup>		0.302 ± .024

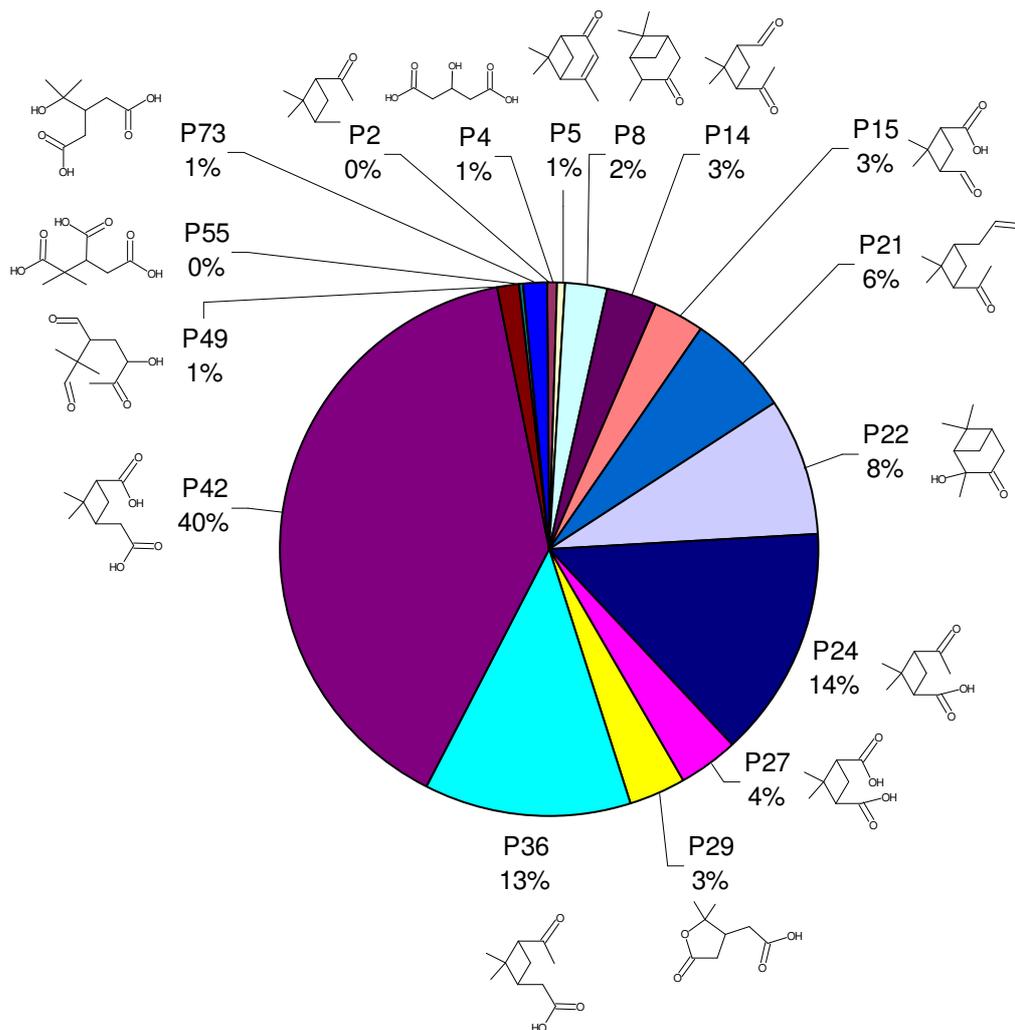
Les concentrations moyennes des différents composés détectés en SFE-GC-MS pour l'AOS fraîchement formé à partir de l'ozonolyse de 250 ppb d' $\alpha$ -pinène sont représentées sur la Figure 87. Les composés y sont classés suivant leur pression de vapeur saturante théorique calculée (Nannoolal et al., 2008). Le composé P<sub>2</sub><sup>bib</sup> n'est pas représenté car il n'a été détecté qu'après vieillissement de l'AOS. Les incertitudes associées à ces valeurs représentent la variabilité des expériences et les incertitudes associées aux calibrations. On remarque que l'incertitude totale peut représenter environ un ordre de grandeur alors que l'incertitude sur l'étalonnage ne représente qu'environ 10%. La variabilité observée dans la mesure des concentrations dans CESAM provient donc majoritairement de la variabilité des expériences plutôt que de l'instrument analytique. Les produits détectés couvrent un domaine de pression de vapeur saturante de 16

ordres de grandeur. D'après nos résultats, on remarque que ni l'incertitude ni les concentrations ne sont dépendantes de la pression de vapeur saturante des composés mesurés.

La Figure 88 représente la contribution relative des différents composés identifiés et quantifiés dans la fraction de l'AOS quantifié. On remarque qu'une grande part (87%) de l'aérosol reste non quantifiée. En revanche, une partie de cette fraction a été identifiée en UPLC-MS. Il est cependant impossible d'estimer la part de cette fraction supplémentaire identifiée car aucune quantification n'a pu être faite en UPLC-MS en raison de l'absence d'étalons. Notamment, plusieurs oligomères ont été mesurés en UPLC-MS ( $P_{96}^{bib}$ ,  $P_{98}^{bib}$ ,  $P_{101}^{bib}$ ,  $P_{101}^{bib}$ ) mais ne sont pas quantifiés. La fraction non quantifiée pourrait donc être constituée d'oligomère et de composés volatils dont on sait qu'ils ne sont pas détectables en SFE-GC-MS.



**Figure 87.** Concentrations moyennes de 16 composés identifiés et quantifiés par SFE-GC-MS dans l'AOS après sa formation en fonction de leur concentration saturante. Les composés identifiés couvrent une large plage de concentration de saturation. L'incertitude associée aux points englobe la variabilité de la mesure et la variabilité des expériences dans CESAM.



**Figure 88.** Part des différents composés identifiés dans la fraction de l'AOS élucidée.

Concernant les produits spécifiques de la réaction entre OH et l' $\alpha$ -pinène ( $P_5^{nist}$ ,  $P_8^{nist}$ ,  $P_{22}^{et}$  et  $P_{49}^{int}$ ), leur quantité représente en moyenne au moins 10% de toute la matière quantifiée en SFE-GC-MS. C'est une estimation minimum car il n'est pas possible de séparer entièrement la matière provenant de l'oxydation par OH et par l'ozone car certains produits sont formés par les deux réactions tels que le pinonaldéhyde ( $P_{21}^{bib}$ ) ainsi que tous les composés issus de son oxydation (Eddingsaas et al., 2012). Cette proportion confirme donc que la réactivité entre OH et l' $\alpha$ -pinène n'est pas négligeable dans nos conditions vis-à-vis de la contribution de produits à la masse d'AOS formé. Le Tableau 13 montre les rendements molaires des différents composés quantifiés dans la phase particulaire.

**Tableau 13.** Rendements molaires (%) en phase particulaire des composés identifiés en SFE-GC-MS dans l'AOS fraîchement formé par réaction de l' $\alpha$ -pinène avec OH et/ou O<sub>3</sub>.

Composé	Ce travail	Winterhalter et al., (2003)	Yu et al., (1999) <sup>a,c</sup>	Glasius et al., (2000) <sup>a</sup>	Koch et al., (2000) <sup>a</sup>	Aschmann et al., (2002) <sup>b</sup>	Iinuma et al. (2004a) <sup>c</sup>	Jaoui et al., (2001) <sup>d</sup>	Muller et al., (2012) <sup>d</sup>
$\alpha$ -pinène (ppbv)	210-270	100	50-110	1800	5000	400-10000	100	980	- <sup>e</sup>
1-(2,2,3-trimethylcyclobutyl)-ethan-1-one	0								
Acide 3-hydroxypentanedioïque	0,022 ± 0,019								
Verbenone	0,017 ± 0,005								
2,6,6-Trimethylnorpinan-3-one	0,08 ± 0,07								
Norpinonaldehyde	0,1 ± 0,07							0,77- 1,11	
Acide 3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylique	0,1 ± 0,04								
Pinonaldéhyde	0,19 ± 0,05	0,29 ± 0,09	0,3 - 0,9	1,9		0,28 ± 0,05		1,9 - 3,6	
2-hydroxy-3-pinanone	0,21 ± 0,14							0	
Acide norpinonique	0,43 ± 0,18	0,37 ± 0,13	2,1 - 4,8	0,19			0,06	0,1 1- 0,44	
Acide norpinique	0,11 ± 0,10	0,06 ± 0,02	0,05 - 0,09	0,04				< 0,1	
Acide terpénylique	0,10 ± 0,09	0,99 ± 0,22					0,3 - 1,14		
Acide pinonique	0,36 ± 0,21	0,71 ± 0,24	1,3 - 1,7	1,5	1,2		0,02	2,0 - 3,1	
Acide pinique	1,12 ± 0,74	1,55 ± 0,28	1,8 - 3,9	1,4	3,2		2,12	11 - 13	
3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial	0,03 ± 0,02					0,11			
MBTCA	0,007 ± 0,005								0,6
Acide diaterpénylique	0,031 ± 0,028								

<sup>a</sup> Un piège à radicaux a été utilisé.

<sup>b</sup> Seule la réaction avec OH a été étudiée.

<sup>c</sup> L'aérosol a été formé en présence de particules préexistantes.

<sup>d</sup> L'aérosol a été photolysé.

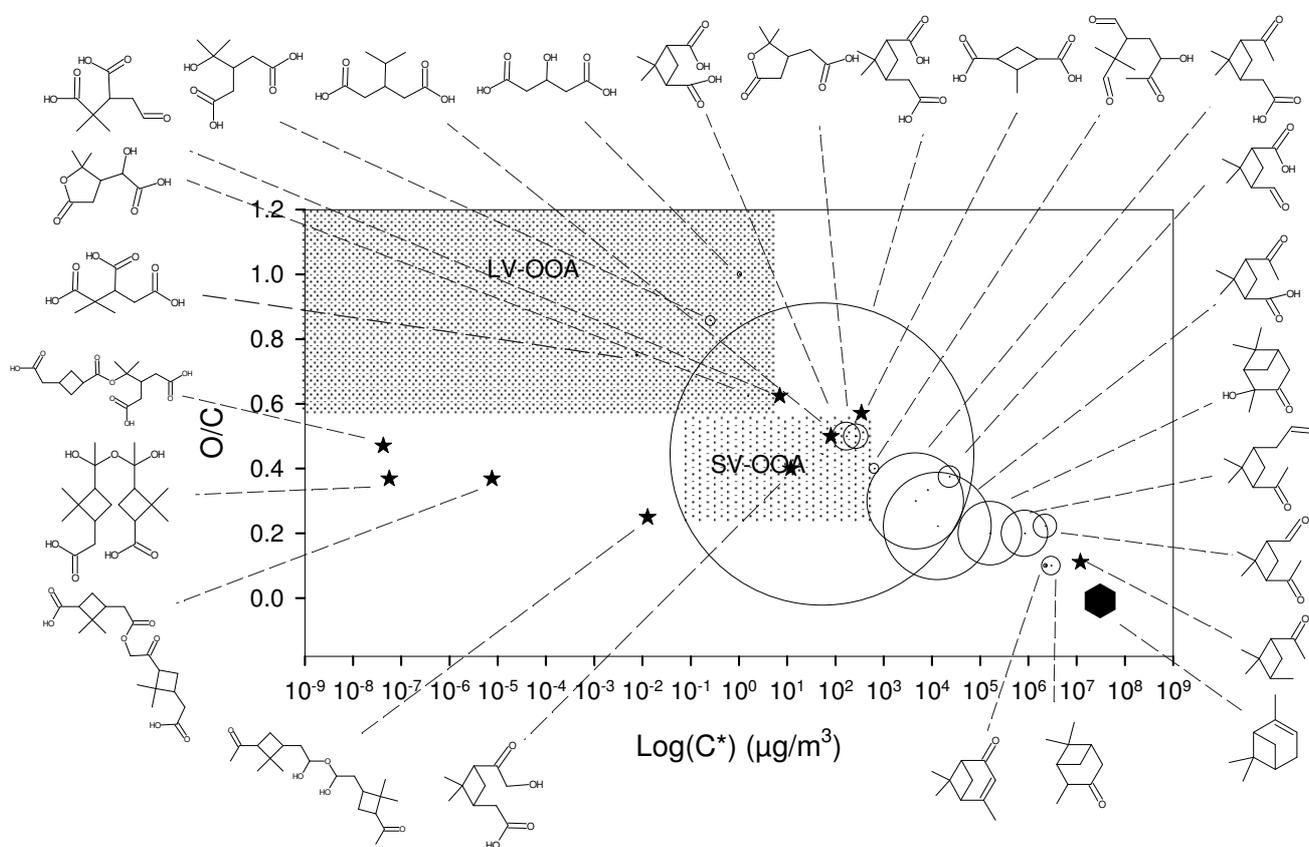
<sup>e</sup> Non précisé, 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de particule a été formée.

Ces rendements sont comparés avec des valeurs obtenues par d'autres équipes. Parmi ces résultats, certains composés n'ont à ce jour pas encore été étudiés de manière quantitative car leur formation a été mise en évidence à partir de l'oxydation du pinonaldéhyde et non de l' $\alpha$ -pinène comme la 1-(2,2,3-trimethylcyclobutyl)-ethan-1-one (Jaoui et Kamens, 2003b) ou parce que leur formation n'a pas été étudiée en chambre de simulation comme la verbenone et la 2,6,6-Trimethylnorpinan-3-one (Pio et al., 2001) ou parce que le rendement pour ces produits n'a pas été calculé comme pour l'acide 3-hydroxypentanedioïque (Jaoui et al., 2005), l'acide 3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylique (Jang et Kamens, 1999) et l'acide diaterpénylique (Yasmeen et al., 2012). Les quantités de précurseurs utilisées ne sont pas identiques, de même que certaines expériences ont été effectuées en présence de piège à radicaux ce qui peut influencer la composition chimique du mélange réactionnel.

En comparant nos valeurs avec les études les plus complètes comme celles de Winterhalter et al. (2003), Yu et al. (1999), Glasius et al. (2000) et Jaoui et al. (2001), on remarque que les composés ayant les plus hauts rendements sont souvent les mêmes, c'est-à-dire l'acide pinique, l'acide pinonique et l'acide norpinique puis le pinonaldéhyde. Les rendements obtenus dans notre étude sont en accord avec ceux calculés par Winterhalter et al. (2003) à part pour l'acide terpénylique, mais il faut noter que dans ces deux études la quantification de l'acide terpénylique a été réalisée sans étalon exact, le facteur de réponse a été déterminé à partir la moyenne des composés étalons disponibles. La différence entre ces valeurs pourrait donc s'expliquer par le fait les facteurs de réponse moyens soient différents dans le cas d'une ionisation par impact électronique utilisée dans ce travail par rapport à l'ionisation électrospray utilisée par Winterhalter et al. (2003). Les rendements calculés par Yu et al. (1999) montrent quant à eux, une plus grande différence dispersion par rapport aux résultats de ce travail. Il y a un accord pour les rendements de l'acide norpinique et l'acide pinique, mais il peut y avoir un écart significatif comme dans le cas de l'acide norpinonique où leurs valeurs sont nettement plus élevées. On constate par ailleurs, qu'il existe des désaccords entre ces différentes études précédemment publiées. L'étude la plus proche des conditions expérimentales de notre série est celle de Winterhalter et al. (2003), les différences entre nos rendements peuvent donc s'expliquer par l'utilisation de pièges à radicaux, de lumière ou de particules préexistantes, dans le cas des expériences de Yu et al. (1999), Glasius et al. (2000), Koch et al. (2000), Jaoui et al. (2001) et Iinuma et al. (2004a). Dans l'étude d'Aschmann et al. (2002), l' $\alpha$ -pinène n'a pas été ozonolysé, mais a été oxydé par réaction avec des radicaux OH générés par photolyse du nitrite de méthyl. En considérant que 30% de l' $\alpha$ -pinène a été oxydé par le radical OH dans notre cas, le rendement de l'oxydation de l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique est de  $1.0 \pm 0.7\%$  ce qui est en accord avec le rendement calculé par Aschmann et al. (2002). Le rendement molaire du MBTCA obtenu dans cette étude est très inférieur à celui calculé par Müller et al. (2012). Contrairement aux expériences réalisées par Müller et al. (2012), les expériences dans CESAM ont été réalisées en absence de NO<sub>x</sub>, or Szmigielski et al. (2007) ont montré que la présence de NO<sub>x</sub> favorise la formation de MBTCA. En

absence de NOx le MBTCA est aussi formé au cours de la réaction, mais en quantité beaucoup plus faible comme l'indique le faible rendement calculé ici.

Plusieurs projections peuvent être utilisées pour représenter l'AOS obtenu dans CESAM à partir des concentrations en composés mesurées. La distribution du rapport O/C en fonction de la pression de vapeur saturante permet de déterminer l'influence d'un processus sur le rapport entre la « fragmentation » et la « fonctionnalisation » des produits dans l'AOS (Jimenez et al., 2009) (cf. partie 1.2.3). Ceci permet d'observer l'avancement de la réaction chimique à partir de la position des composés représentatifs de produits de première ou deuxième génération et de représenter l'évolution de la volatilité de l'AOS. La Figure 89 montre la distribution des composés mesurés en SFE-GC-MS et en UPLC-MS.

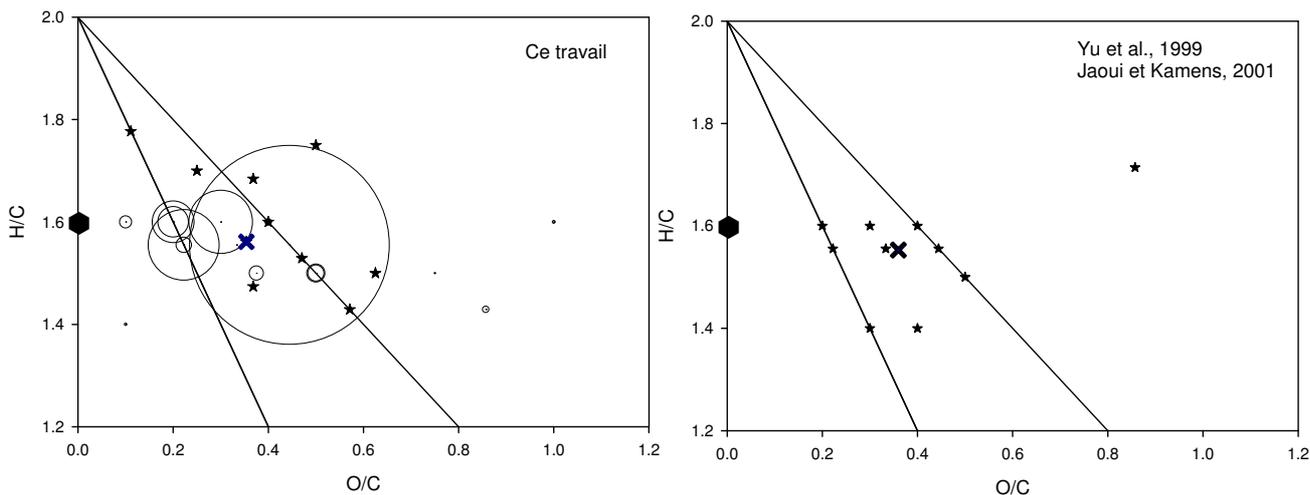


**Figure 89.** Distribution relative des composés quantifiés en fonction de leur concentration de saturation et leur rapport O/C dans l'AOS fraîchement formé dans les expériences à 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène. Les cercles représentent les composés quantifiés en SFE-GC-MS (leur diamètre est proportionnel à leur concentration). Les étoiles concernent les composés identifiées en UPLC-MS. L'hexagone représente l' $\alpha$ -pinène.

Cette représentation illustre bien que l'analyse en UPLC-MS donne accès à une fraction de l'AOS moins volatile obtenue par fonctionnalisation ou par oligomérisation et complémentaire de la fraction

analysée par SFE-GC-MS qui permet d'observer les produits issus des processus de fonctionnalisation principalement et potentiellement la fragmentation. Dans nos conditions, des composés de rapport O/C de 0 à 1 sont représentés avec des concentrations de saturation de  $10^9$  à  $10^8$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Lorsque la fragmentation de la matière organique se produit, la distribution des produits a tendance à se déplacer vers le haut (O/C augmente avec pour valeur ultime de 2 pour le  $\text{CO}_2$ ) et vers la droite (produits plus volatils). Quand il s'agit de fonctionnalisation, elle se déplace vers le haut (O/C augmente) et à gauche (produits moins volatils). Enfin, pour les processus d'oligomérisation la distribution des produits se déplace horizontalement (O/C quasi inchangé) vers la gauche du graphique. Globalement, la fraction identifiée de l'AOS se déploie vers des composés plus oxygénés et moins volatils, ce qui correspond à des processus de fonctionnalisation et aussi d'oligomérisation. Cette projection pourra être utilisée par la suite pour évaluer l'influence des processus de vieillissement sur ces rapports de branchement.

Le diagramme de Van Krevelen ( $\text{HC}=\text{f}(\text{O}/\text{C})$ ) est utilisé pour décrire l'évolution des groupements fonctionnels dans l'AOS. L'évolution chimique, traduite par des modifications de groupes fonctionnels peut être tracée sur des droites de pente définie traversant le nuage de point. L'addition d'une fonction carbonylée sur un composé aliphatique suit une pente de -2. L'addition d'alcool ou d'une fonction peroxyde produit une ligne de pente nulle et l'addition d'une fonction acide carboxylique ou d'hydroxycarbonyl donne une pente de -1. Enfin l'hydratation ou les réactions de condensation donnent une pente de +2. Les mesures effectuées sur l'aérosol organique en laboratoire ou dans l'atmosphère indique globalement que la matière organique est décrite par une droite de pente de -1, ce qui implique qu'en moyenne l'AOS gagne des fonctions acide carboxylique ou une quantité égale d'alcool et de fonction carbonylée (Heald et al., 2010). La Figure 90 représente le diagramme de Van Krevelen avec les composés mesurés en SFE-GC-MS et en UPLC-MS dans le cadre de ce travail. La croix bleue représente la moyenne pondérée à partir des concentrations massiques des composés quantifiés. Les rapports O/C et H/C moyen calculé pour l'aérosol fraîchement formé dans CESAM sont de 0.35 et 1.56 respectivement. Ces valeurs de O/C et H/C sont en accord avec les données obtenues dans d'autres chambres de simulation qui sont de 0.36 et 1.56 (Yu et al., 1999; Jaoui et Kamens, 2001; Chhabra et al., 2011). Cependant ces valeurs sont inférieures aux rapports O/C mesurées sur le terrain qui sont plus proches de 1 (Chhabra et al., 2011). Plusieurs raisons pourraient expliquer cette différence. Tout d'abord, dans le cas de la figure présentée ici, seule une partie des composés, ceux qui ont été identifiés, est prise en compte. En outre, l'AOS caractérisé ici n'a pas encore subi de vieillissement.



**Figure 90.** Diagramme de Van Krevelen pour l'AOS formé par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM (à gauche) et à partir des précédentes études Yu et al. (1999), Jaoui et Kamens (2001). Les pentes de -1 et -2 sont représentés par des traits pleins. Les cercles représentent les contributions relatives des composés quantifiés. Les étoiles représentent la position des autres composés identifiés en UPLC-MS et non quantifiés. La croix bleue représente la moyenne pondérée à partir des concentrations massiques des composés quantifiés. L'hexagone représente l' $\alpha$ -pinène

Ce diagramme de Van Krevelen montre également que la majorité des points dans CESAM semblent s'aligner sur une droite de pente comprise entre -1 et -2 bien que la dispersion soit assez importante, ce qui indiquerait une oxydation du précurseur et la formation de produits portant des fonctions carbonylées (-2) mais aussi hydroxylées et carboxylées (-1). Ces informations qualitatives sont cohérentes avec les résultats de l'analyse chimique moléculaire de l'AOS et avec les résultats obtenus au cours d'autres études qui ont un alignement similaire de leurs données (Yu et al., 1999; Jaoui et Kamens, 2001).

### 3.1.7.2 Comparaison avec la modélisation

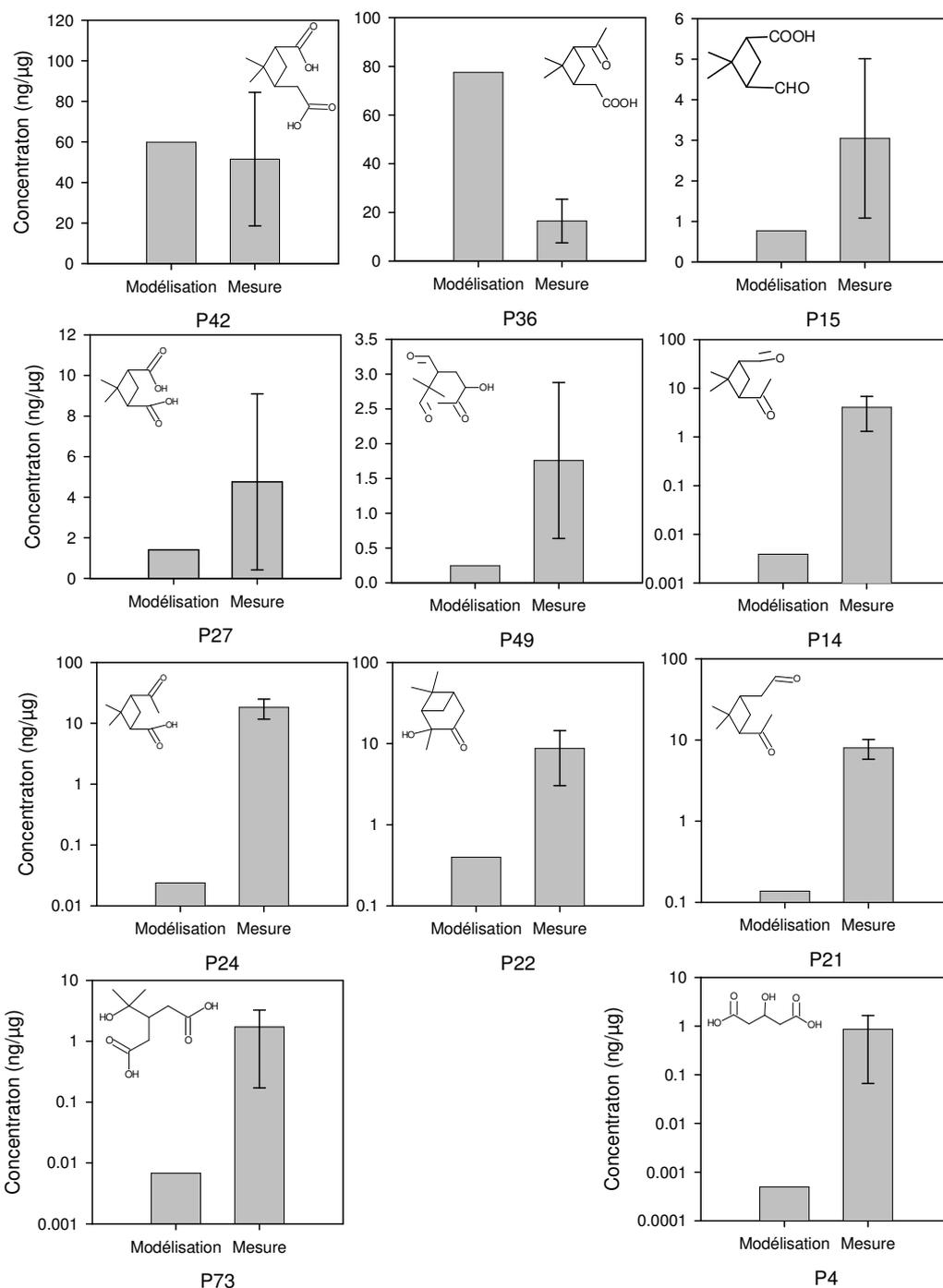
Les concentrations des différentes espèces mesurées dans l'AOS ont été comparées à des concentrations calculées par le modèle GECKO. GECKO-A est un outil de modélisation qui génère le schéma chimique explicite de dégradation atmosphérique d'un précurseur donné. Le précurseur est oxydé pour former de nombreux produits dont les pressions de vapeur saturante sont estimées afin de déterminer le partage des espèces entre les phases gazeuse et particulaire dans un modèle de boîte (Valorso et al., 2011). Cette confrontation avec le modèle devrait permettre de vérifier si la réactivité de l' $\alpha$ -pinène mais surtout ses sous-produits donnés par le modèle sont en accord avec nos résultats expérimentaux dans le cas de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène sans vieillissement. L'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène a donc été simulée en utilisant un schéma chimique contenant environ 400 000 réactions chimiques. Le transfert gaz-particule a été simulé partir des pressions de vapeur saturante des produits déterminées en utilisant les règles structure-propriété

de Nannoonal et al. (2008). Le modèle a été initialisé à partir des conditions expérimentales définies dans le cas d'un excès d'ozone avec 250 ppbv de précurseur.

Avant de comparer les concentrations des différents produits, il est intéressant de regarder les produits qui ont été mesurés en SFE-GC-MS mais qui n'apparaissent pas dans le modèle, et les produits qui apparaissent dans le modèle mais pas dans les analyses. Sur les 26 composés détectés en SFE-GC-MS 13 apparaissent dans le modèle. Les composés communs entre la mesure et la modélisation sont l'acide 3-hydroxypentanedioïque ( $P_4^{bib}$ ), le norpinonaldéhyde ( $P_{14}^{bib}$ ), l'acide 3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylique ( $P_{15}^{bib}$ ), le pinonaldéhyde ( $P_{21}^{bib}$ ), la 2-hydroxy-3-pinanone ( $P_{22}^{et}$ ), l'acide norpinique ( $P_{27}^{et}$ ), l'acide pinonique ( $P_{36}^{et}$ ), l'acide pinique ( $P_{42}^{et}$ ), le 3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial ( $P_{49}^{int}$ ), l'acide 10-hydroxypinonique ( $P_{51}^{bib}$ ) et l'acide diaterpénylique ( $P_{73}^{bib}$ ). Les autres composés ne peuvent apparaître dans les résultats de la modélisation car leur formation met en jeu des processus tels que des réarrangements, des isomérisations ou encore des réactions d'accrétion qui ne sont pas pris en charge actuellement par le modèle. A l'inverse, plusieurs milliers de composés proposés dans les résultats de la modélisation n'ont pas été détectés expérimentalement.

S'il est impossible de faire la liste de tous ces composés, il est intéressant de noter la forte présence de familles de composés non détectées par les instruments tels que les hydroperoxydes et les peracides. La détection de ces espèces est possible par fonctionnalisation des hydroperoxydes avec du MSTFA (Turnipseed et al., 1993; Docherty et al., 2004), mais cette réaction n'a pas été utilisée avec la SFE-GC-MS dans ce travail.

La Figure 91 montre les comparaisons des concentrations mesurées en SFE-GC-MS pour un aérosol fraîchement formé avec les concentrations calculées par le modèle. Comme aucune concentration n'a pu être déterminée pour les composés détectés en UPLC-MS, 11 composés sur les 13 peuvent être comparés. D'après ces comparaisons, la concentration de l'acide pinique et celles de l'acide norpinique sont bien modélisées puisque les valeurs mesurées et modélisées sont dans la limite des incertitudes de mesure. Les concentrations de modélisées de 3 autres composés ( $P_{36}^{et}$ ,  $P_{15}^{bib}$  et  $P_{49}^{int}$ ) sont à moins d'un ordre de grandeur des valeurs mesurées et pour 6 composés ( $P_4^{bib}$ ,  $P_{14}^{bib}$ ,  $P_{73}^{bib}$ ,  $P_{21}^{bib}$ ,  $P_{22}^{et}$  et  $P_{24}^{et}$ ) les valeurs diffèrent de plus d'un ordre de grandeur. On peut remarquer que les résultats de la modélisation semblent meilleurs sur les espèces les plus concentrées dans l'AOS. Il est également intéressant de noter que les valeurs modélisées sont toutes systématiquement supérieures aux valeurs mesurées (à part pour le composé  $P_{36}^{et}$ ). Cependant, sur la seule base de ces informations, il n'est pas possible de déterminer si cette tendance vient plus d'une sous-estimation par le calcul des coefficients de partage des espèces considérées ou relève de la non prise en compte par le modèle de certaines réactions dans l'AOS.



**Figure 91.** Comparaison des concentrations mesurées dans l'AOS et des résultats obtenus à partir du modèle GECKO-A pour un aérosol prélevé 20 minutes après le début de la réaction. Afin de faciliter la visualisation des résultats, lorsque les écarts sont importants, les concentrations sont affichées en échelle log.

Enfin, notons que les rapports O/C et H/C sont de 0.47 et 1.64 pour l'aérosol moyen modélisé par GECKO-A, ce qui est légèrement supérieur à la moyenne obtenue par les mesures qui sont de 0.35 et 1.56 pour O/C et H/C respectivement. Le fait que seule, une fraction de l'AOS soit prise en compte dans les

mesures peut expliquer cette différence par rapport à la modélisation, par exemple, l'absence de mesure d'hydroperoxydes qui sont riches en oxygène pourrait expliquer un O/C plus faible. On observe donc un bon accord entre certains composés mesurés et les concentrations modélisées par GECKO-A malgré un désaccord sur d'autres composés spécifiques. Compte tenu de l'approche totalement théorique de GECKO-A, un certain accord entre la mesure et la modélisation montrent l'efficacité de la méthode utilisée par le modèle.

### 3.1.7.3 Comparaison entre 250 ppbv et 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène

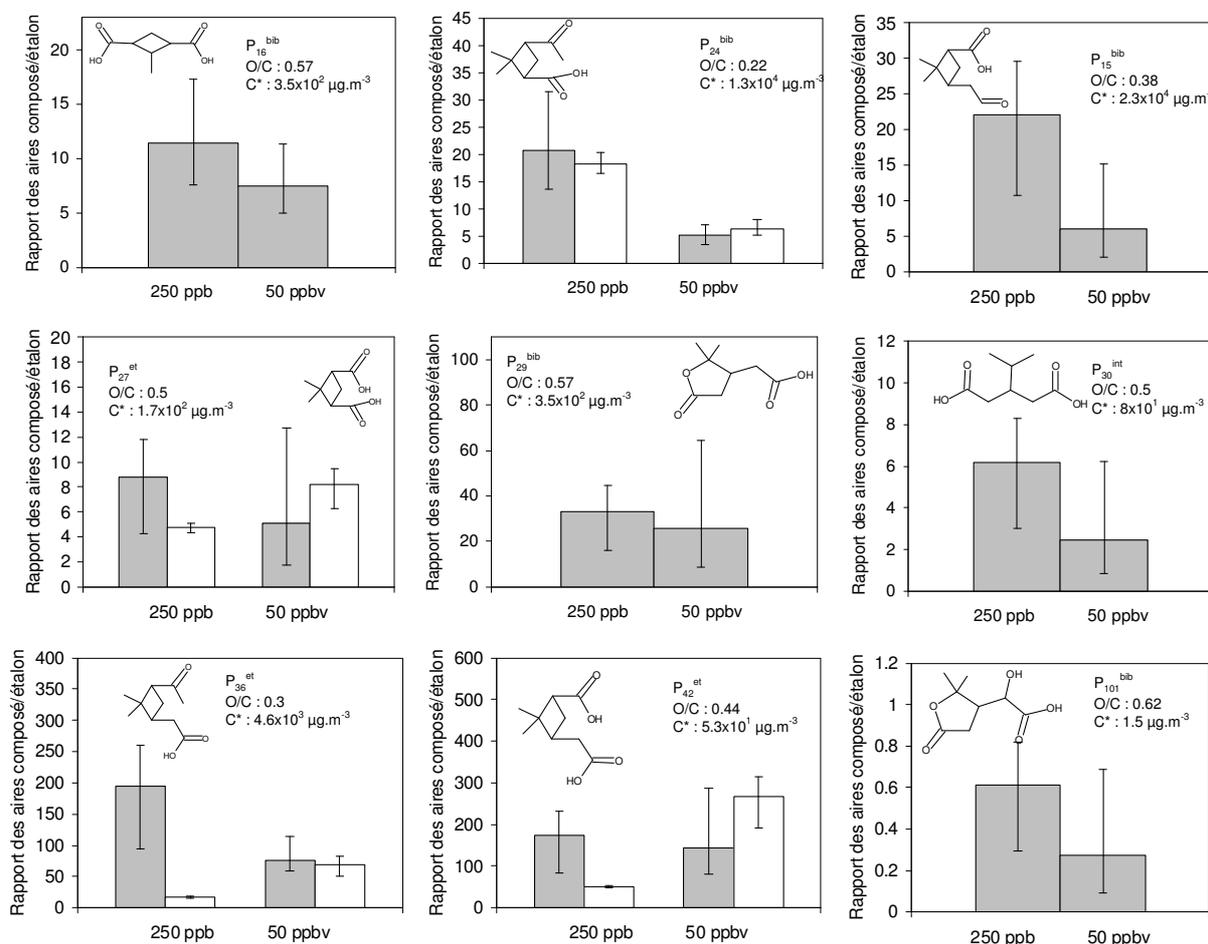
Notre compréhension actuelle de l'AOS suspecte que les concentrations initiales de précurseurs sont susceptibles d'affecter la composition de l'AOS produit. En effet, certaines espèces semi-volatiles produites peuvent atteindre leur concentration critique  $C^*$  et condenser massivement alors que leur concentration relative dans l'AOS eut été négligeable à plus faible concentration. Afin d'étudier ce phénomène, nous avons mené deux série d'expériences avec des concentrations initiales d' $\alpha$ -pinène de 250 et 50 ppbv.

Cette stratégie s'est cependant heurtée à un problème technique. En effet, en raison de la faible quantité de matière à analyser et des problèmes liés aux analyses effectuées en sélection d'ion, certains composés n'ont pas pu être détectés par SFE-GC-MS dans les expériences avec 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène. En effet, en raison d'une évolution des temps de rétention après les multiples analyses effectuées, certains composés ont été élués hors des fenêtres de temps prévues dans la méthode en mode sélection d'ions. Ainsi les composés  $P_2^{bib}$ ,  $P_4^{bib}$ ,  $P_5^{nist}$ ,  $P_8^{nist}$ ,  $P_{14}^{bib}$ ,  $P_{15}^{bib}$ ,  $P_{21}^{bib}$  et  $P_{22}^{et}$  n'ont pas pu être mesurés dans l'ensemble des prélèvements. Les composés  $P_{73}^{bib}$ ,  $P_{55}^{bib}$ ,  $P_{29}^{bib}$  quant à eux n'ont pas été détectés dans l'AOS car ils étaient en trop faible concentration par rapport aux limites de détection de l'instrument. Tous ces produits ont cependant été détectés dans l'AOS dans les prélèvements réalisés en continu sur la durée total de l'expérience et pour lesquels suffisamment de matière particulaire a été accumulée pour être analysée en mode balayage. Ces analyses ont confirmé la présence de ces composés dans l'AOS. Il n'est donc pas possible de comparer les concentrations dans les échantillons prélevés continuellement durant l'expérience avec les concentrations en début d'expériences. Finalement 5 composés ( $P_{24}^{bib}$ ,  $P_{27}^{et}$ ,  $P_{36}^{et}$ ,  $P_{42}^{et}$ , et  $P_{49}^{bib}$ ) ont été identifiés et quantifiés dans les expériences menées à « faible » concentration initial de précurseur et leurs concentrations ont pu être comparées à celles mesurées dans les expériences à « hautes » concentration de précurseurs.

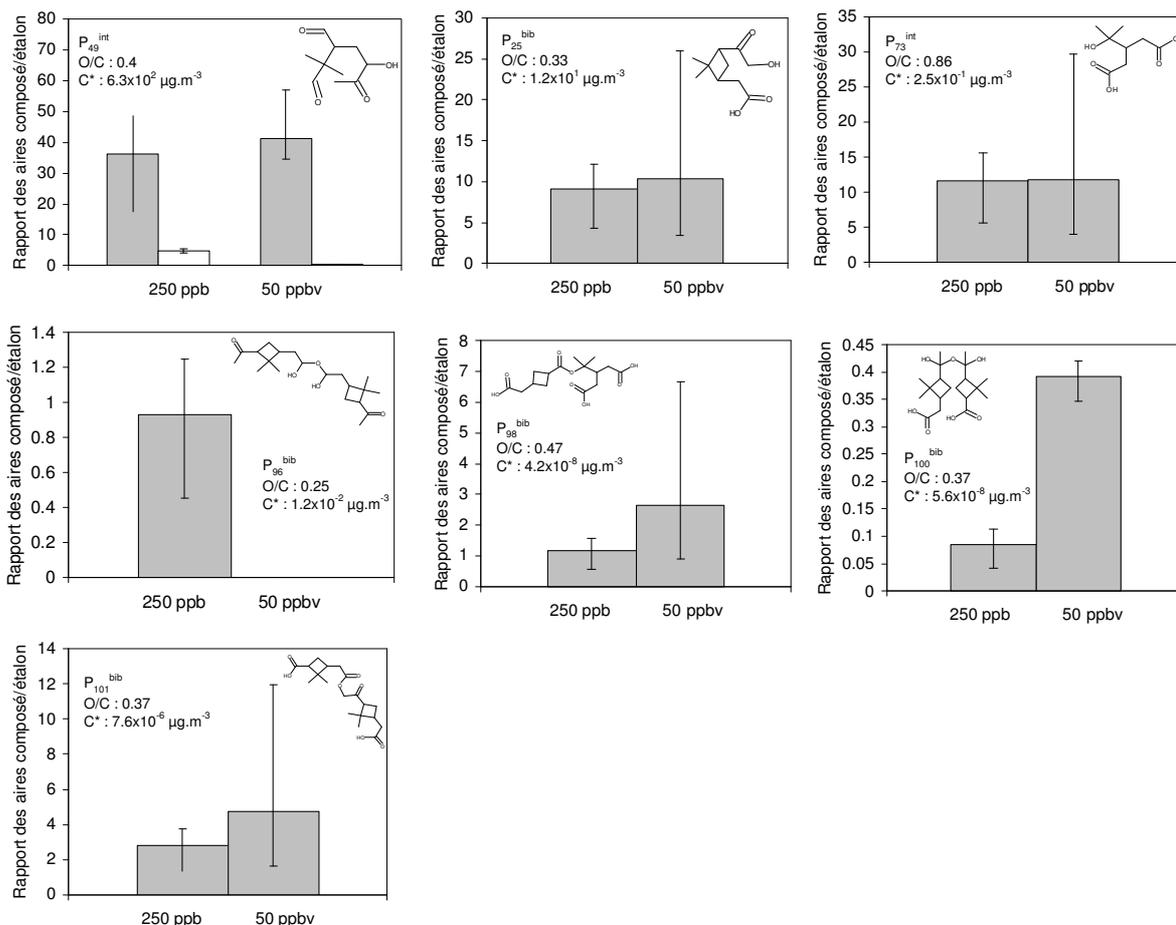
Par contre, les 16 composés ont été détectés en UPLC-MS pour les deux niveaux de concentration en précurseur initial. Sachant qu'en UPLC-MS, la concentration des composés ne peut être mesurée, seules les valeurs des aires attribuées à un composé normalisées par les étalons ont été calculées et utilisées ici.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par SFE-GC-MS et par UPLC-MS sur un même graphique, un coefficient a été appliqué arbitrairement au signal mesuré par UPLC-MS de manière à ajuster sa valeur et la faire correspondre aux mesures SFE-GC-MS. Pour chaque composé, ce coefficient a été ajusté à partir des données de l'ensemble des filtres analysés par les deux instruments, incluant ceux prélevés au cours du vieillissement, soit un total de 26 échantillons prélevés à des temps et des vieillissements différents. Ces coefficients sont de 1.96 pour  $P_{24}^{bib}$ , 1.5 pour  $P_{27}^{et}$ , 3.0 pour  $P_{36}^{et}$ , 1.5 pour  $P_{42}^{et}$ , et 4.0 pour  $P_{49}^{int}$ .

La Figure 92 présente la comparaison des concentrations obtenues par SFE-GC-MS et des différents rapports d'aires déterminés en UPLC-MS pour chaque composé dans l'AOS issu de l'ozonolyse de 250 ppbv et 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène. Les rapports O/C et les concentrations de saturation sont spécifiés à côté de chaque produit. L'incertitude affichée correspond à l'écart-type mesuré sur les filtres analysés.



**Figure 92.** Comparaison des facteurs de concentration dans l'AOS après sa formation, avec 250 ppbv et 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène. Les barres grises représentent les mesures effectuées par UPLC-MS et les barres blanches, les mesures effectuées par SFE-GC-MS. Les rapports O/C et la concentration de saturation  $C^*$  sont donnés pour chaque composé.



**Figure 92 (suite).** Comparaison des facteurs de concentration des composés mesurés dans l'AOS après sa formation, avec 250 ppbv et 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène. Les barres grises représentent les mesures effectuées par UPLC-MS et les barres blanches, les mesures effectuées par SFE-GC-MS. Les rapports O/C et la concentration de saturation  $C^*$  sont donnés pour chaque composé.

Les résultats obtenus par analyse UPLC-MS ne sont, compte tenu des incertitudes importantes, pas significativement différents pour les deux niveaux de concentration initial d' $\alpha$ -pinène, sauf pour les produits  $P_{24}^{et}$  et  $P_{100}^{bib}$  qui sont respectivement appauvri et enrichi lors des expériences en « basse » concentration de précurseur initial.

Il semblerait qu'il y ait un appauvrissement en acide norpinonique dans l'AOS généré avec des concentrations initiales en précurseur plus faible, et de façon moins nette, il semblerait également qu'il y ait un enrichissement en dimère  $P_{100}^{bib}$ . Les résultats obtenus en SFE-GC-MS confirment l'appauvrissement de l'acide norpinonique qui est aussi le composé le plus volatil parmi ceux détectés en SFE-GC-MS. Et pour trois des quatre composés restant, on observe un enrichissement à « basse concentration » qui est cohérent avec ce qui est observé pour  $P_{100}^{bib}$ . Toutefois, compte-tenu des incertitudes sur les concentrations, aucune tendance vraiment significative ne peut être déduite de cette comparaison.

Le rapport O/C dans l'expérience à faible concentration de précurseur a également été calculé. En moyenne le rapport O/C est de 0.4 en ne comptant que les espèces mesurées par SFE-GC-MS. Dans les expériences réalisées avec une plus grande concentration de précurseur, ce rapport était de 0,35. Dans une précédente étude (Shilling et al., 2009) où le rapport O/C d'un AOS, formé par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans le noir, est mesuré en fonction de la quantité de précurseur, les auteurs montrent que le rapport O/C des particules diminue lorsque la quantité de précurseur augmente. Dans une autre étude sur l'AOS formé à partir du  $\beta$ -caryophyllène (Alfarra et al., 2012) à deux niveaux de concentration, les mesures du rapport O/C des particules montrent que l'AOS est plus oxydé lorsqu'il est formé à partir d'une plus faible concentration en précurseur. Nos résultats sont donc en accord avec ces observations. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec des concentrations initiales de précurseur plus faibles, l'AOS est enrichi par des composés de plus faible pression de vapeur saturante plutôt plus fonctionnalisés donc ayant un rapport O/C plus grand. Cependant, en raison des problèmes analytiques reportés précédemment, la valeur du rapport O/C calculée dans ces expériences ne prend pas en compte les mêmes composés qu'à plus haute concentration, cela ne reflète donc pas totalement la phase particulaire.

On remarque aussi qu'en moyenne, sur l'ensemble des expériences à faible concentration, 30% de la masse de l'AOS est quantifiée à partir de 5 composés seulement dont l'acide pinique est le principal contributeur, cette observation montre de manière indirecte que la quantité de précurseur consommée influence la composition chimique de l'AOS.

Si on suppose, d'après les comparaisons faites précédemment pour des composés individuels, que l'AOS généré avec une plus faible concentration de précurseur initial est enrichi en composés moins volatils et notamment en espèce de concentration de saturation inférieures à celle de l'acide pinique, ces résultats semblent montrer qu'à « haute concentration » une part de l'AOS non identifiée est constituée de produits relativement volatils.

### **3.1.8 Conclusion**

L'aérosol issu de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM a été caractérisé à de multiples niveaux (rendement, rapport O/C, concentration des espèces moléculaires). De plus, les comparaisons de l'aérosol fraîchement formé dans CESAM avec les autres études montrent que notre aérosol est en très bon accord avec les caractérisations déjà publiées. Notre étude apporte même des informations supplémentaires quant à la quantification d'un certain nombre de produits importants.

Au niveau moléculaire, 26 composées peuvent être suivis dans le temps, la caractérisation de l'AOS à ce niveau est donc très efficace et couvre des molécules aux propriétés variées. On détecte aussi bien des produits de première génération, que des produits fortement fonctionnalisés ou des oligomères. La mesure de ces composés a permis de mettre en évidence de nouvelles voies de formation.

Des mécanismes de formation ont été établis pour chaque molécule mesurée et présentent des étapes pouvant être influencées par les conditions de vieillissement de l'AOS. En effet, le radical OH intervient à de nombreuses étapes, il y a des réactions en phase condensée, des réactions catalysés par H<sup>+</sup> et des réactions de type hydrolyse ou déshydratation.

A partir de la fraction de l'AOS caractérisée après sa formation, il est alors possible d'observer l'influence des différentes conditions de vieillissement sur la composition chimique de l'AOS, afin de tenter d'en trier des informations sur les mécanismes spécifiques mis en jeu lors de ces différents processus de vieillissement.

### **3.2 Etude du vieillissement de l'AOS**

Comme nous l'avons vu, la réactivité en phase gazeuse au cours de ces expériences est rapide et l'aérosol atteint l'équilibre gaz-particule en une vingtaine de minutes. Au cours des simulations, les aérosols formés ont été exposés à différentes conditions de vieillissement durant plusieurs heures. Dans cette partie, la réflexion porte sur le devenir de cet aérosol au niveau moléculaire au cours du temps et dans ces différentes conditions de vieillissement. Nous avons vu dans les précédentes parties de ce manuscrit, que les composés présents dans l'AOS sont susceptibles de réagir au cours du vieillissement. La matière particulaire a donc été prélevée au cours de ces expériences et analysée afin d'évaluer cette réactivité, d'en déterminer les mécanismes et d'évaluer l'influence des conditions de vieillissement sur la composition chimique de l'AOS.

Ainsi, le vieillissement de l'AOS a été étudié en analysant des particules, prélevées tout au long des différentes expériences, avec les mêmes outils analytiques que ceux utilisés pour caractériser la composition chimique de l'AOS suite à sa formation : les couplages SFE-GC-MS et UPLC-MS. Les concentrations des différents composés mesurés sont représentées individuellement et sont discutées en fonction du type de vieillissement dans les parties spécifiques suivant les types de réactions dont ils sont issus : composés primaire, réaction avec OH, oligomérisation. De plus, seuls les principaux composés pour lesquels des tendances sont observables et permettent une discussion sont présentés. L'ensemble des mesures sont disponibles dans l'annexe 5. Comme il a été expliqué dans le chapitre précédent, la quantification des composés est relative en UPLC-MS, il est donc impossible de connaître la concentration exacte en ng/μg de particule, ainsi lorsqu'une molécule n'a été identifiée qu'en UPLC-MS, seule une unité arbitraire est proposée. A contrario, quand un composé a été détecté en SFE-GC-MS et en UPLC-MS, les valeurs trouvées par UPLC-MS ont été ajustées avec un coefficient unique pour chaque composé afin de les rapprocher de la valeur obtenu par SFE-GC-MS. De cette manière il est possible de comparer l'accord entre les deux techniques sur les différentes expériences sans modifier la tendance suivie par les concentrations.

Afin de représenter la variabilité entre deux expériences identiques, les mesures des concentrations sont représentées par un nuage de points décrivant chacun une expérience. L'incertitude affichée sur les graphiques correspond donc à l'incertitude sur la quantification effectuée sur un prélèvement. Dans le cas des données UPLC-MS, l'incertitude relative sur les mesures a été calculée à partir de la variation de la réponse d'un étalon de contrôle (l'acide pinique) analysé avant, après et entre les analyses des échantillons. Dans le cas des données SFE-GC-MS, l'incertitude relative est calculée à partir de la droite d'étalonnage du composé mesuré.

Dans cette étude, la description du vieillissement de l'AOS en présence d'un excès d'ozone dans le noir constitue le système de référence avec lequel les autres conditions de vieillissement sont comparées. De cette manière, il est possible de déterminer l'effet de l'irradiation, de la formation d'un nuage et de particules préexistantes sur le vieillissement de l'AOS.

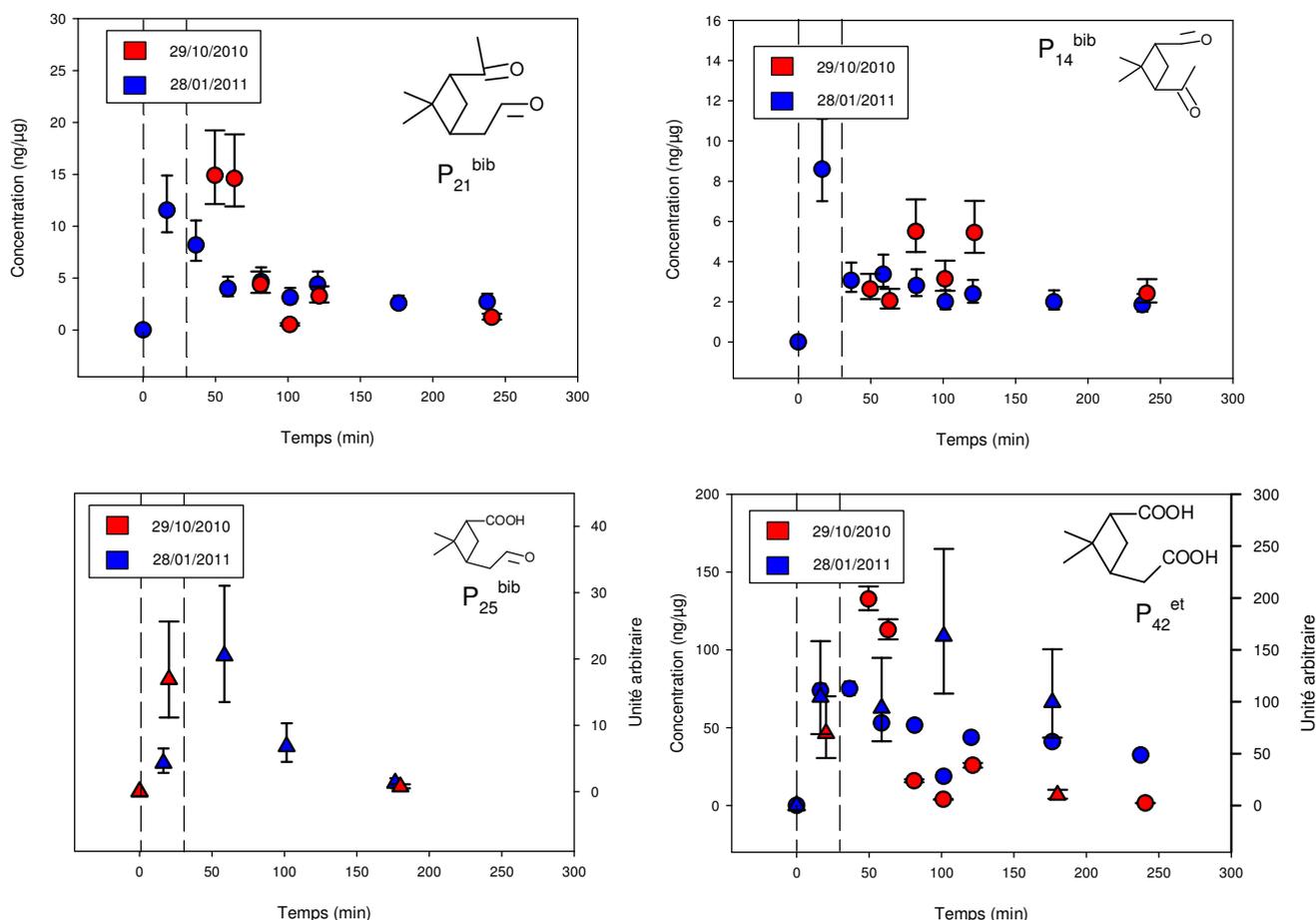
### 3.2.1 Vieillissement de l'AOS en présence d'un excès ozone

La description de la phase gazeuse et des propriétés physico-chimiques du système de référence ont déjà été présentés dans la partie précédente (Figure 48 page 116). L'analyse par infrarouge à transformée de Fourier du mélange montre que l' $\alpha$ -pinène est rapidement consommé en début d'expérience et les simulations à l'aide du modèle MCM v3.1 montre que le radical OH est également rapidement consommé, ainsi les variations des concentrations observées ne peuvent être expliquées que par des modifications d'équilibre, des réactions à la surface de l'aérosol ou par des mécanismes en phase particulaire.

- Composés de première génération

La Figure 93 représente l'évolution des concentrations des composés de première génération. Les profils typiques de ces composés montrent une augmentation rapide lors de la formation de l'AOS, ainsi que dans la première demi-heure du vieillissement, suivi d'une décroissance jusqu'à un niveau faible et apparemment stabilisé en fin de vieillissement. Après 3 heures de réaction, l'acide pinique ( $P_{42}^{et}$ ) qui est le plus oxydé des produits primaires reste majoritaire parmi tous les composés mesurés. Ces tendances montrent également que ces produits continuent de réagir pendant plusieurs heures après stabilisation de la masse de l'AOS. Les mécanismes réactionnels présentés précédemment montrent que le pinonaldéhyde ( $P_{21}^{bib}$ ), le norpinonaldéhyde ( $P_{14}^{bib}$ ) et l'acide 3-pinalique ( $P_{25}^{bib}$ ) peuvent subir des processus d'oxydation transformant leur fonction aldéhyde en acide carboxylique, la possibilité de former des péraacides dans le milieu réactionnel permet d'envisager ce type de réaction. En principe l'acide pinique doit être assez stable

vis-à-vis de l'oxydation, cependant il peut être impliqué dans des réactions d'accrétion de la même manière que le norpinonaldéhyde ou l'acide 3-pinalique. Nous verrons d'ailleurs à la suite de cette analyse qu'une augmentation de la concentration des oligomères a été observée ce qui conforte cette hypothèse.

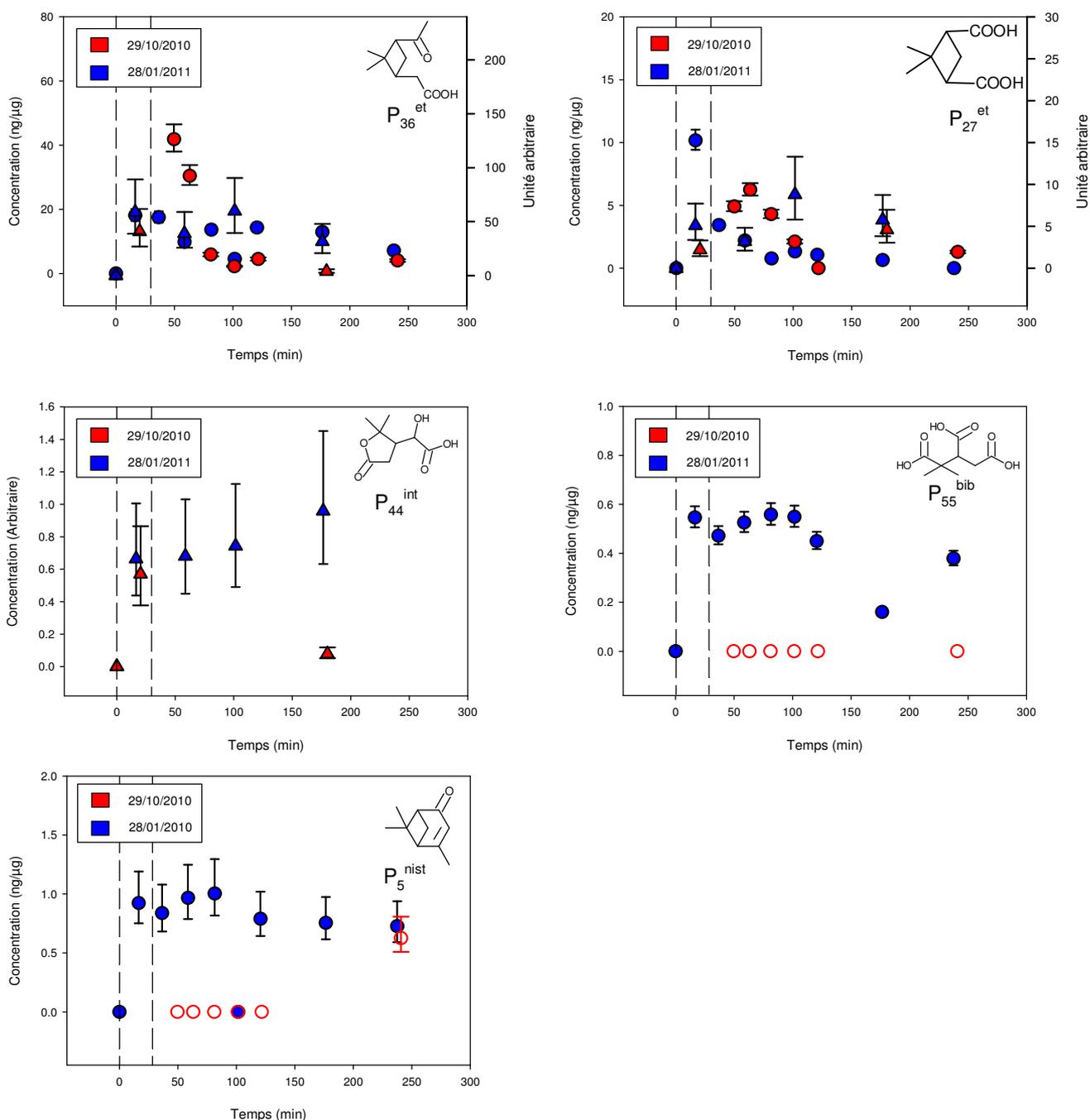


**Figure 93.** Suivi de la concentration des composés  $P_{21}^{bib}$ ,  $P_{14}^{bib}$ ,  $P_{25}^{bib}$  et  $P_{42}^{et}$  au cours du vieillissement dans le noir et en présence d'un excès d'ozone. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS (échelle de droite) et les ronds, les concentrations mesurées SFE-GC-MS (échelle de gauche). La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé.

- Composés traceurs de réaction avec OH

L'acide pinonique ( $P_{36}^{et}$ ), l'acide norpinique ( $P_{27}^{et}$ ), l'acide terpénylique ( $P_{44}^{bib}$ ) et le MBTCA ( $P_{55}^{int}$ ) sont des produits de seconde génération résultant de l'oxydation par OH de composés de première génération. Les tendances de l'évolution de leur concentration dans la phase particulaire sont présentées sur la Figure 94. Les profils de concentration de l'acide pinonique et de l'acide norpinique montrent qu'ils sont tous les deux formés rapidement puis consommés au cours du vieillissement. Ils sont donc également suspectés de

participer à la formation de produits de génération supérieure. Cette observation est confirmée par l'observation d'un dimère formé à particule de l'acide pinonique.



**Figure 94.** Suivi de la concentration des composés  $P_5^{nist}$ ,  $P_{36}^{bib}$ ,  $P_{27}^{bib}$ ,  $P_{44}^{bib}$  et  $P_{55}^{et}$  au cours du vieillissement dans le noir et en présence d'un excès d'ozone. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS (échelle de droite) et les ronds, les données SFE-GC-MS (échelle de gauche). La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé. Les ronds vides ont été exclus à cause d'une diminution de la sensibilité de l'analyse.

La tendance de la concentration de l'acide hydroxyterpénylique ( $P_{44}^{int}$ ) n'est pas claire en raison d'un point en fin de vieillissement le 29/10/2010 qui est en désaccord avec les autres mesures effectuées le 28/10/2010. Dans une précédente étude, Claeys et al (2007) suggère que ce composé est formé en phase particulaire par oxydation de l'acide terpénylique. Or, ceci pourrait être confirmé par ce travail puisque l'acide terpénylique décroît au cours du vieillissement après une formation rapide, alors que l'acide hydroxyterpénylique semble augmenter.

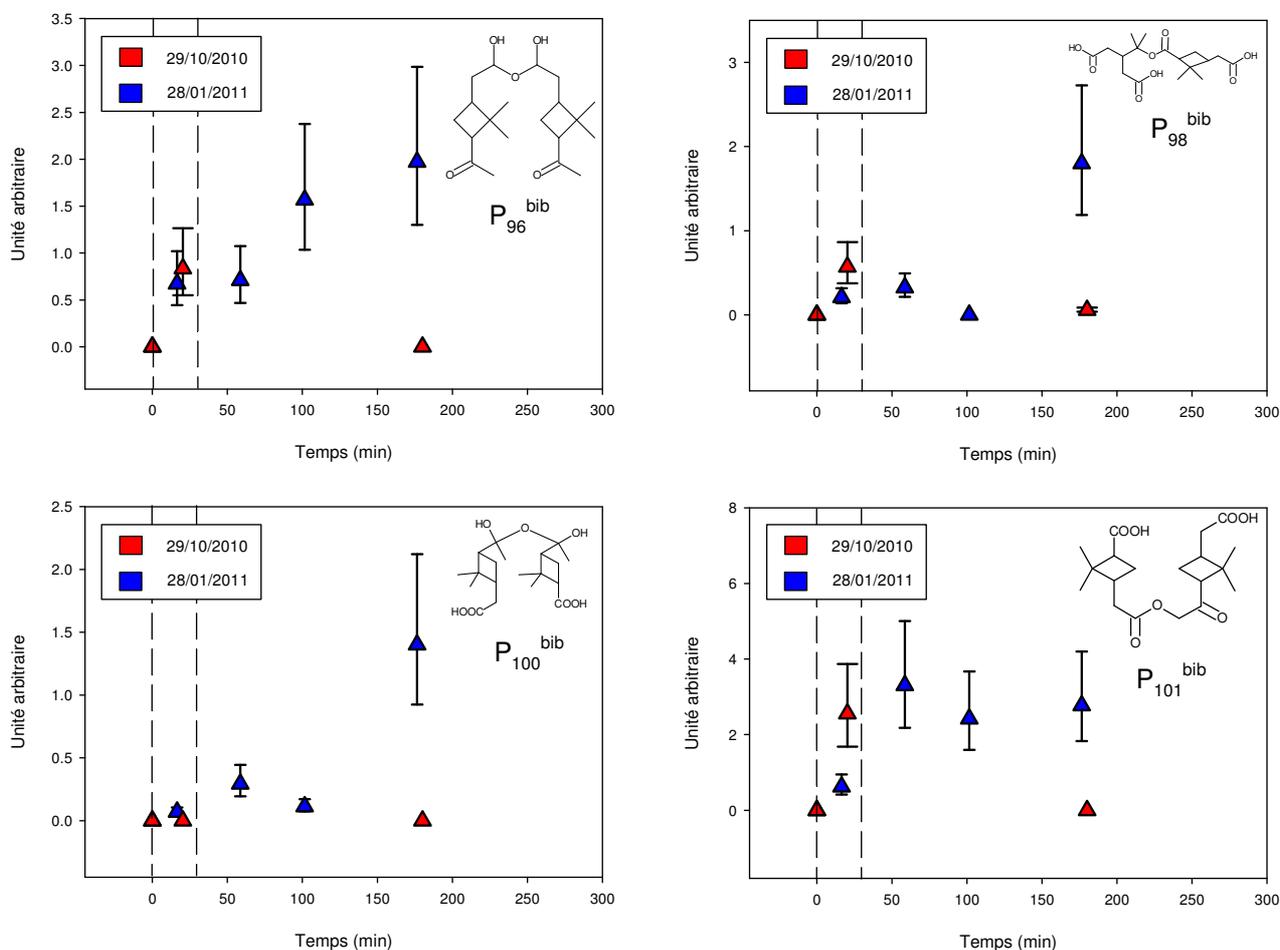
Dans cette expérience, le MBTCA ( $P_{55}^{bib}$ ) n'est formé qu'en très faible concentration en raison de l'absence de NOx qui participent à sa formation (Szmigielski et al., 2007). Ce triacide fortement oxydé est utilisé comme traceur de la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène sur le terrain. Son profil de concentration montre qu'il est rapidement formé en début de réaction lorsque des radicaux OH sont présents dans le milieu réactionnel avec l'acide pinonique. Il est cependant remarquable que sa concentration reste stable au cours du vieillissement alors que la plupart des autres espèces voient leur concentration diminuer. Si cette propriété se confirmait quand exposé aux autres conditions de vieillissement, cela justifierait pleinement son utilisation en tant que traceur sur le terrain.

Concernant la verbenone, même si les mécanismes qui conduisent à sa formation sont encore spéculatifs, l'identification de la verbenone ou d'un de ses isomères portant une double liaison carbone-carbone fait peu de doute. Or, il est remarquable de constater que sa concentration particulaire reste stable alors même que l'aérosol est exposé à une forte concentration d'ozone (1,2 ppmv). Cette observation indique qu'une fraction très significative de la verbenone reste inaccessible à l'ozone et apporte certainement des informations quant à la morphologie des particules. On pourrait ainsi avancer l'hypothèse de particules s'entourant d'une membrane imperméable au cours de l'oxydation. Dans une précédente étude à propos de l'exposition à l'ozone d'aérosol synthétique formé du mélange d'acide stéarique et d'acide oléique, l'hypothèse d'un tel phénomène qui protégeait l'acide oléique de l'ozonolyse avait déjà été faite (Katrib et al., 2005). L'aérosol ainsi formé était certes bien moins complexe et réaliste que celui que nous étudions ici, mais il semble que les conclusions restent valables ici. Enfin, plus récemment une étude a repris l'hypothèse d'un AOS présentant une couche externe de composition différente de la couche interne (McIntire et al., 2009).

- Oligomérisation

Le suivi des quatre oligomères (dimère) détectés dans ce travail au cours du temps est présenté dans la Figure 95. On remarque que ces composés sont formés dès le début de la réaction ce qui montre que la réactivité mettant en jeu la phase particulaire commence rapidement. L'expérience du 28/01/2011 montre une augmentation de concentration des différents oligomères au cours du temps dans l'AOS, cependant cette tendance n'est pas confirmée par le seul point au cours du vieillissement dans l'expérience du 29/10/2010. Le

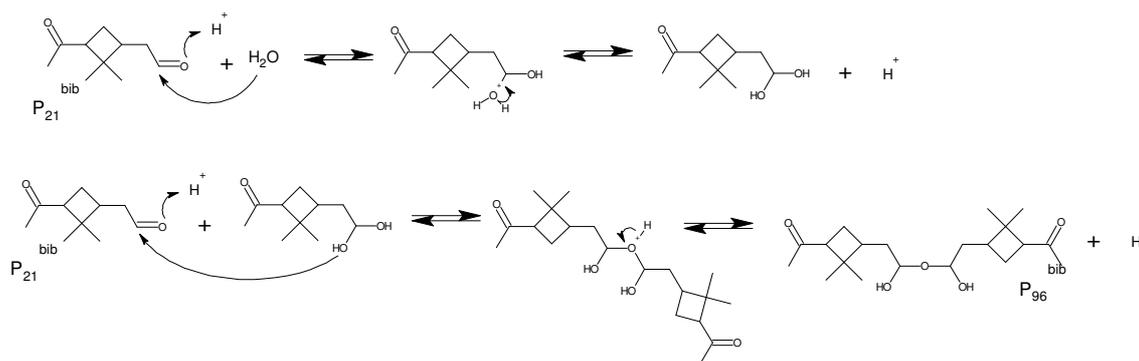
fait de ne pas avoir d'autres points sur cette expérience rend difficile l'interprétation de cette mesure particulière.



**Figure 95.** Suivi de la concentration des composés P<sub>96</sub><sup>bib</sup>, P<sub>98</sub><sup>bib</sup>, P<sub>100</sub><sup>bib</sup> et P<sub>101</sub><sup>et</sup> au cours du vieillissement dans le noir et en présence d'un excès d'ozone. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS et les ronds, les données SFE-GC-MS. La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé.

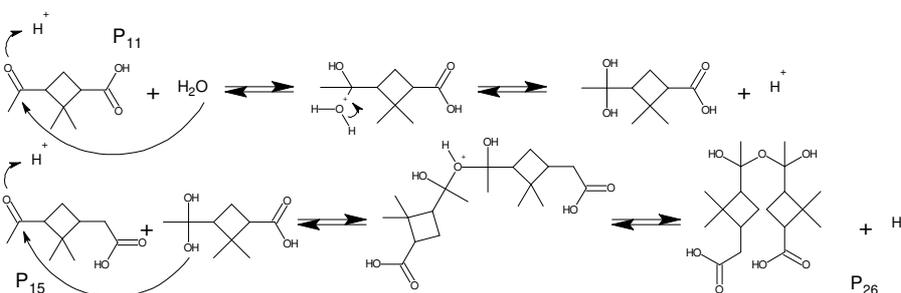
La formation de ces dimères au cours du vieillissement pourrait expliquer la disparition de leurs différents précurseurs.

La Figure 96 représente la formation de l'hémiacétal P<sub>96</sub><sup>bib</sup> à partir du pinonaldéhyde. La réaction nécessite dans un premier temps la formation d'un gemdiol par hydratation de la fonction aldéhyde. Le gemdiol réagit ensuite par attaque nucléophile sur une fonction aldéhyde d'une autre molécule de pinonaldéhyde pour former l'hémiacétal. On remarque que l'ensemble de la réaction est catalysé dans des conditions acides (Clayden et al., 2012). Cette réaction a été mise en évidence par Ligio et al. (2006).



**Figure 96.** Formation de l'hémiacétal  $P_{96}^{bib}$  à partir du pinonaldéhyde

La formation du deuxième hémiacétal  $P_{100}^{bib}$  d'après un mécanisme similaire est représentée sur la Figure 97. Un gemdiol tertiaire est d'abord formé par hydratation catalysée de la fonction cétone de l'acide norpinonique. Le gemdiol formé réagit ensuite sur la fonction carbonyle de l'acide pinonique pour former l'hémiacétal. On remarque également que l'ensemble de la réaction est catalysée dans des conditions acides. Le même mécanisme peut être envisagé mais à partir de l'hydratation de l'acide pinonique pour former un gemdiol suivi d'une attaque nucléophile de l'acide norpinonique. La formation de ce composé a été observée pour la première fois par Gao et al. (2004).

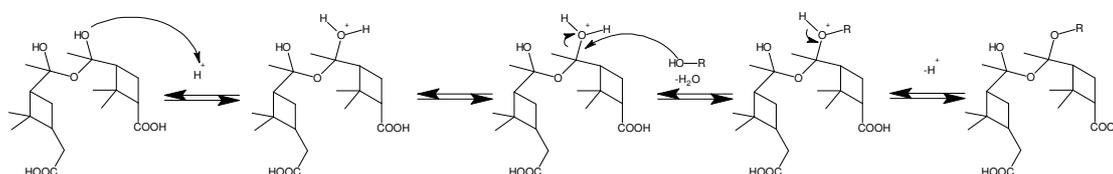


**Figure 97.** Formation de l'hémiacétal  $P_{100}^{bib}$  à partir de l'acide norpinonique et de l'acide pinonique.

Le composé  $P_{98}^{bib}$  est formé par estérification catalysée (Figure 99) à partir de l'acide diaterpénique et de l'acide pinique. La fonction alcool de l'acide diaterpénique réagit sur le carbone du groupement acide carboxylique puis l'ester est formé par déshydratation du produit résultant et libération du proton catalysant la réaction. Remarquons que les deux mécanismes différents d'hémiacétalisation présentés ci-dessus nécessitent la présence d'eau dans le système réactionnel pour former des diols. Or, ces expériences étaient en conditions sèches compte tenu de la précision du capteur utilisé (1 à 2% RH). L'observation de ces réactions montre que de l'eau était présente dans CESAM. En effet, la concentration de l'eau en phase gazeuse peut aller jusqu'à quelques centaines de ppbv avant d'être détecté par la sonde d'humidité relative.

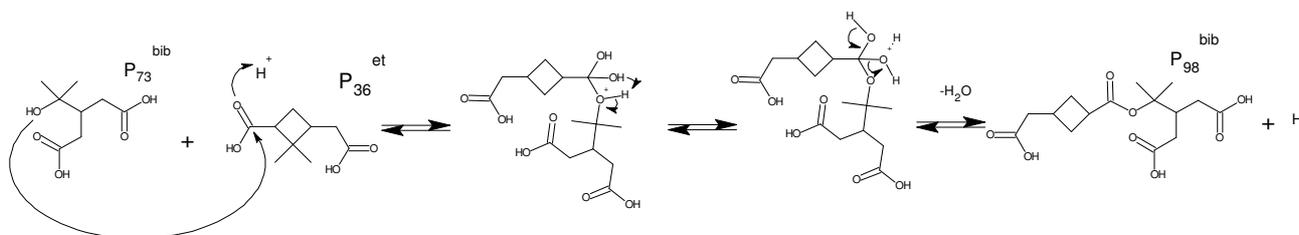
L'absence totale d'eau dans le milieu réactionnel n'est donc pas certifiée. Finalement, ceci montre qu'une très faible quantité d'eau suffit pour observer ces réactions.

En principe, les hémiacétals sont des espèces peu stables pouvant réagir avec un alcool pour former un cétal qui est une espèce plus stable. Le mécanisme d'acétalisation est présenté sur la Figure 98. Une fonction alcool est protonée puis un alcool réagit avec la molécule par addition nucléophile. L'acétal est ensuite formé en libérant un proton servant de catalyseur. On remarque que deux sites de réaction sont disponibles ce qui multiplie le nombre d'oligomères pouvant être formés suivant ce mécanisme, mais aussi le nombre de fonctions pouvant être impliquées dans d'autres réactions d'oligomérisation.



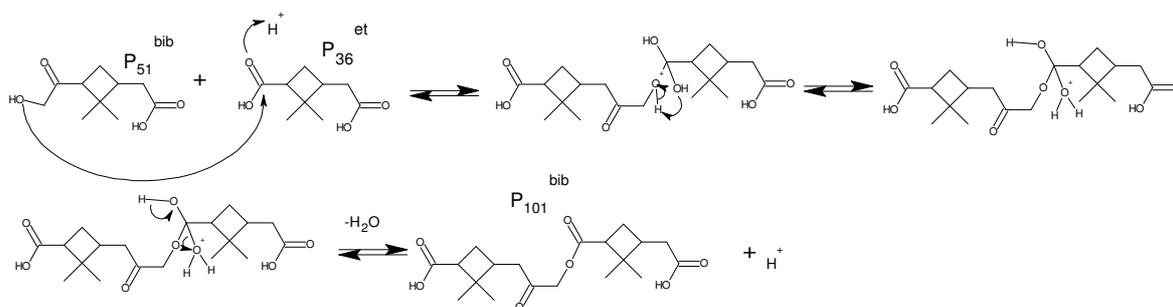
**Figure 98.** Mécanismes de formation d'un cétal à partir de l'hémiacétal  $P_{96}^{bib}$ . R pouvant être n'importe quel alcool présent dans l'AOS

Le nombre important d'acétals différents pouvant être formés à partir d'un hémiacétal explique que ces produits seraient présents à des concentrations probablement inférieures à nos limites de détection qu'ils n'ont pas été identifiés.



**Figure 99.** Formation de l'ester  $P_{96}^{bib}$  à partir de l'acide diatérpénylique et de l'acide pinique.

Le composé  $P_{101}^{bib}$  est formé par estérification (Figure 100) de la même manière que l'ester précédent à partir de l'acide hydroxypinonique et de l'acide pinique. La fonction alcool de l'acide hydroxypinonique réagit sur le carbone du groupement acide carboxylique de l'acide pinique puis l'ester est formé par déshydratation du produit résultant et libération du proton catalysant la réaction.

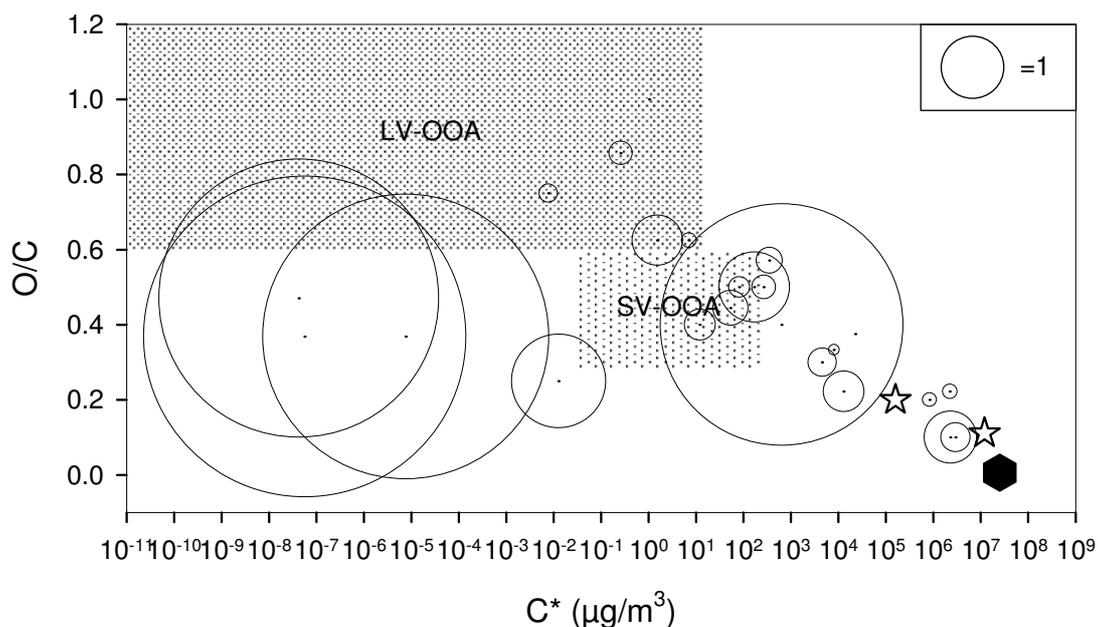


**Figure 100.** Formation de l'ester  $P_{101}^{bib}$  à partir de l'acide pinonique et de l'acide hydroxypinonique.

Dans le cas d'un excès d'ozone, la formation d'oligomères serait donc un processus important de la réactivité de l'AOS au cours de son vieillissement, ce qui souligne l'importance de quantifier ces processus et de les inclure dans les modèles afin de mieux simuler l'aérosol après sa formation. Il faut par ailleurs relever plusieurs points remarquables.

- Chacune de ces réactions conduit à la formation de dimères qui ont conservé des fonctions permettant à ces processus de continuer. Il est donc tout à fait possible que des oligomères soient formés par la suite et qu'ils ne soient pas détectés dans nos conditions analytiques. L'apparente stabilité des niveaux de dimères que l'on peut observer sur la Figure 95 ne traduit pas peut-être qu'une stationnarité entre les processus produisant ces dimères et d'autres réactions les consommant.
  - Chacune de ces réactions présente une catalyse acide et il est donc raisonnable d'attendre un effet du substrat (seeds) et en particulier de son pH.
  - Chacune de ces réactions conduit à des espèces hydrolysables (acétal, ester) et l'on pourrait s'attendre à ce que leur durée de vie atmosphérique soit affectée par l'inclusion dans des hydrométéores ou la déliquescence de l'aérosol.
- Projection de l'évolution de la composition chimique analysée

A partir des différentes concentrations mesurées après formation de l'AOS et en fin de vieillissement, il est possible de caractériser la réactivité de l'AOS durant son vieillissement d'une manière plus globale, à partir de la concentration de saturation et l'état d'oxydation des composés identifiés. La Figure 101 montre que dans le cas d'un vieillissement en présence d'un excès d'ozone, l'évolution de la composition chimique de l'AOS est dominée par une diminution de presque toutes les espèces détectées et une augmentation des dimères.



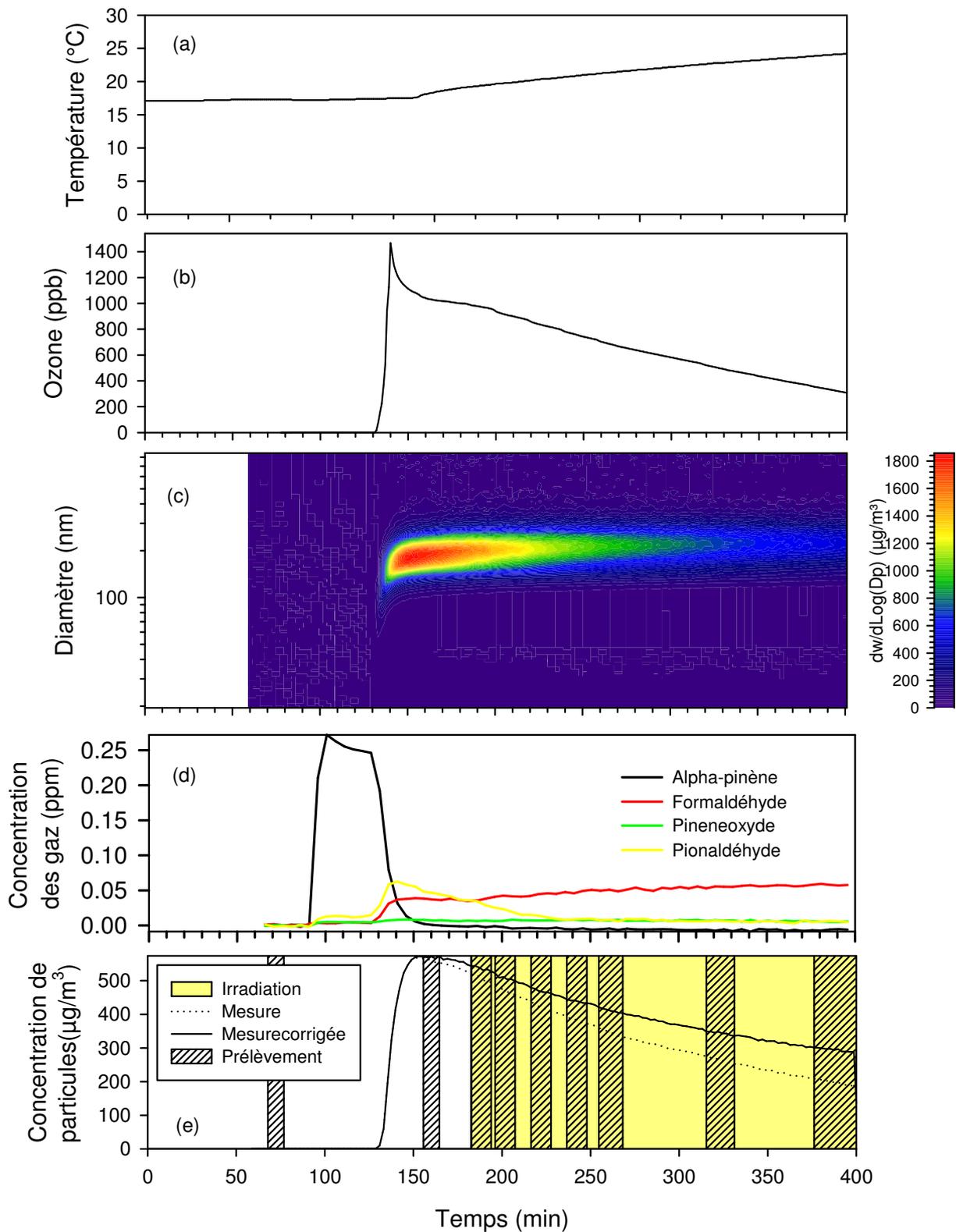
**Figure 101.** Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en présence d'un excès d'ozone en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C. L'aire du cercle est proportionnelle au rapport des concentrations du composé considéré en fin et en début de vieillissement. Le cercle dans la légende représente l'air pour laquelle aucune variation n'a été observée. L'hexagone représente l' $\alpha$ -pinène. Les étoiles représentent les composés absents en début de vieillissement (de gauche à droite :  $P_{22}^{et}$  4 ng/ $\mu$ g ; et  $P_2^{bib}$  0,9 ng/ $\mu$ g).

En conclusion, la composition chimique de l'aérosol dans le noir en présence d'un excès d'ozone change même après plusieurs heures. En particulier ce changement se traduit par une forte augmentation de la quantité de dimères (entre  $10^{-2}$  et  $10^{-8}$   $\mu$ g/ $m^3$ ). Au vu de ces résultats, on constate que les réactions de dimérisation sont efficaces dans le noir pour les espèces détectées. Les produits issus de la fonctionnalisation quant à eux sont très faiblement formés. Enfin, compte tenu de l'efficacité des réactions d'accrétion dans ces conditions et du fait que les dimères formés peuvent poursuivre la voie d'oligomérisation, on peut s'interroger sur la présence de molécules de type trimères, quadrimères qui à priori pourraient se former mais qui n'ont pas été détectées.

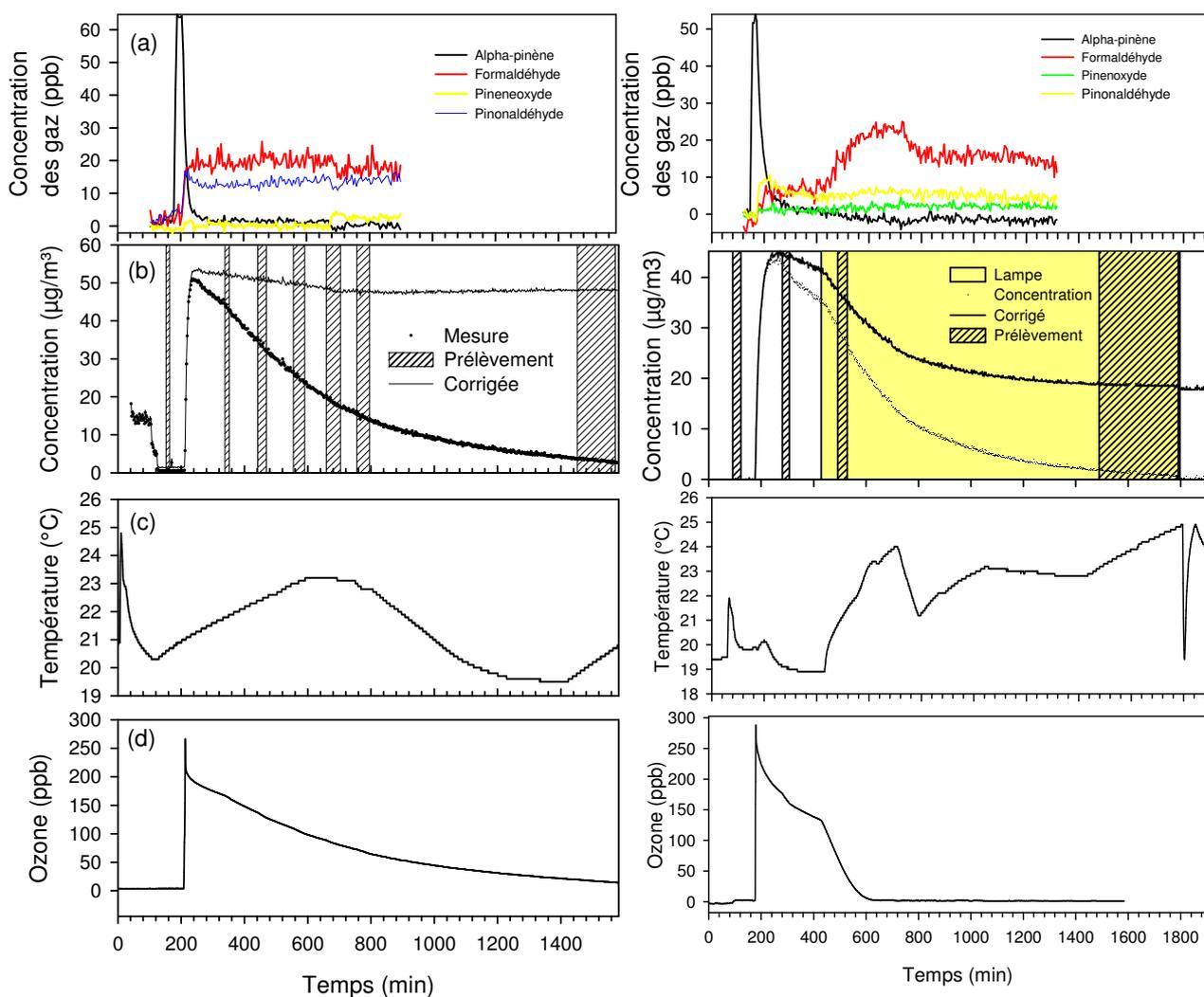
### 3.2.2 Vieillissement de l'AOS en présence d'irradiation

Dans ces expériences, l'irradiation a débuté après la formation de l'AOS. La Figure 102 représente les mesures de température, des concentrations des différents gaz ainsi que la distribution granulométrique et la concentration en particules corrigée des différents prélèvements effectués au cours de l'expérience dans la chambre de simulation. La formation de l'AOS est identique aux expériences précédentes, cependant

plusieurs effets dus à la présence de l'irradiation sont observables. Tout d'abord, il y a une augmentation de 6°C due à la puissance des lampes. Ensuite, la concentration en ozone diminue plus rapidement à partir du moment où le mélange est irradié. A ce moment, on observe également une production de formaldéhyde dans le mélange réactionnel. Enfin, la correction de la dilution et des prélèvements ne suffisent pas à expliquer la diminution de la masse d'aérosol. Cette observation a également été réalisée au cours des expériences effectuées à basse concentration. La Figure 103 représente les mêmes mesures effectuées avec une plus faible concentration de particules. De la même manière, on observe une consommation d'ozone (d), une production de formaldéhyde (a) et une réduction de la masse de particules (b). Cependant, la concentration d'AOS atteint un seuil contrairement aux expériences avec une plus grande quantité de précurseur. Cela signifie que le processus mis en évidence n'affecte pas l'ensemble de l'AOS. Cette perte de masse d'AOS ne peut s'expliquer seulement par l'évaporation de la matière organique liée à l'augmentation de la température car l'évolution de la masse d'AOS n'est pas corrélée aux variations de la température dues aux lampes. En effet, lorsque la température diminue sous l'effet du système de refroidissement, la réduction de la masse de particules ne cesse pas (Figure 103). Des résultats similaires ont été observés au cours de la photolyse de l'AOS issu de l'oxydation l' $\alpha$ -pinène (Henry et Donahue, 2012). Les auteurs interprètent cette diminution de masse d'AOS par le fait que lorsque l'AOS est oxydé en présence de lumière la réactivité est pilotée par la fragmentation qui augmente la volatilité des produits alors que dans le noir, elle est pilotée par la fonctionnalisation qui entraîne une diminution de la volatilité des produits.



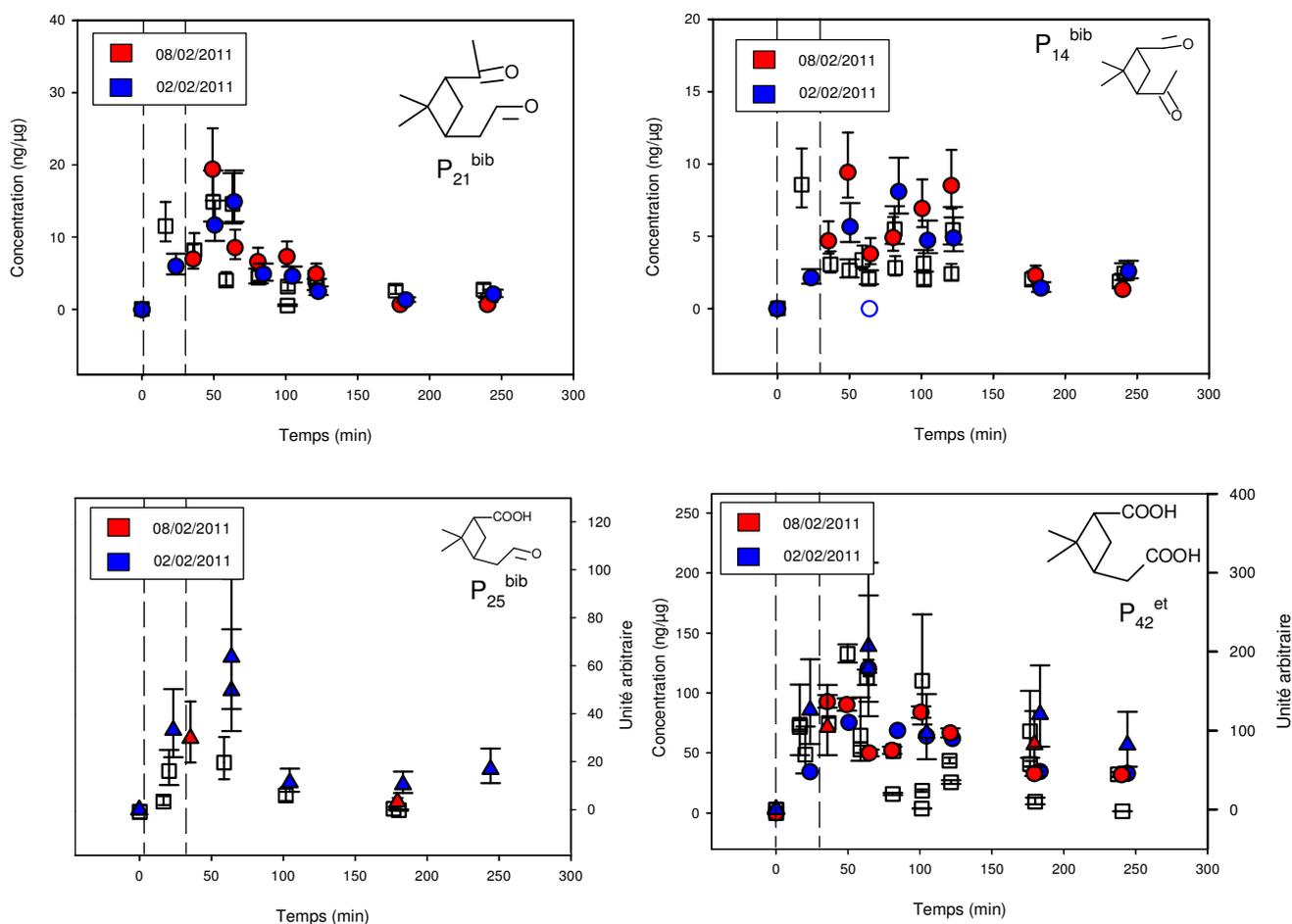
**Figure 102.** Mesure de la température (a), concentration corrigée en ozone (b), distribution granulométrique des particules (c), concentration corrigée des prélèvements et de la dilution des gaz mesurés par IRTF (d) et concentration de particules mesurée ainsi que corrigée des prélèvements (e) en fonction du temps pour l'expérience du 02/02/2011. Le moment où les lampes sont allumées est représenté en jaune et le prélèvement sur filtre est représenté par des hachures.



**Figure 103.** Comparaison du vieillissement en présence d'un excès d'ozone dans le noir (à gauche) et en présence de lumière (droite). La ligne (a) représente les concentrations corrigées de la dilution des gaz mesurées par IRTF, la ligne (b) représente l'évolution de la concentration massique de particule mesurées et corrigées de la dilution par SMPS, la ligne (c) représente l'évolution de la température et la ligne (d) représente l'évolution de la concentration en ozone, la zone jaune indique la présence de l'irradiation.

Les mêmes analyses de la composition chimique ont été effectuées en présence d'irradiation après la formation de l'AOS afin de comparer les tendances des concentrations des composés. L'évolution des concentrations est représentée sur la Figure 104, la Figure 109 et la Figure 110. Afin de comparer les mesures effectuées dans ces conditions avec les mesures du système de référence avec de l'ozone seulement, les concentrations mesurées en présence d'ozone seulement sont représentées sur les mêmes graphiques sous forme de carrés blancs.

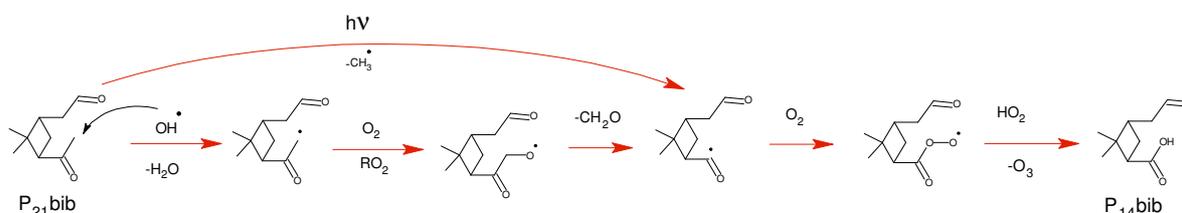
• Composés de première génération



**Figure 104.** Suivi de la concentration des composés  $P_{21}^{bib}$ ,  $P_{14}^{bib}$ ,  $P_{25}^{bib}$  et  $P_{42}^{et}$  au cours du vieillissement en présence d'irradiation. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS (échelle de droite) et les ronds, les concentrations mesurées SFE-GC-MS (échelle de gauche). La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé et l'irradiation UV commence. Les carrés blancs représentent les concentrations mesurées en présence d'ozone seulement.

La Figure 104 représente l'évolution de la concentration des composés de première génération, le pinonaldéhyde ( $P_{21}^{bib}$ ), le norpinonaldéhyde ( $P_{14}^{bib}$ ), l'acide 3-pivalique ( $P_{25}^{bib}$ ) et l'acide pinique ( $P_{42}^{et}$ ). Pour chaque composé on retrouve une tendance similaire, c'est-à-dire une production en début de réaction et même pendant la phase de vieillissement puis une diminution de leur concentration au cours du vieillissement ce qui indiquerait que ces composés soient consommés. Comparé au système de référence, les concentrations du pinonaldéhyde, norpinonaldéhyde de l'acide pinique ne sont pas significativement différentes, à contrario, on observe une plus grande quantité d'acide 3-pivalique en phase particulaire au début du vieillissement en présence de lumière puis celui-ci est rapidement consommé. D'après le

mécanisme initial défini dans la première partie de ce chapitre, la photolyse ne peut favoriser la formation de l'acide 3-pinalique à partir de l' $\alpha$ -pinène. Par contre certains produits présents en phase gazeuse pourraient conduire par photooxydation à la formation d'acide 3-pinalique. La Figure 105 représente la production d'acide 3-pinalique ( $P_{25}^{bib}$ ) à partir du pinonaldéhyde suivant deux voies différentes. La réaction de Norrish de type 1 (Holman, 2005) conduit à la formation d'un radical acyle qui peut ensuite être oxydé en acide carboxylique en phase gazeuse par réaction avec l'oxygène.



**Figure 105.** Production d'acide 3-pinalique par photo-oxydation à partir du pinonaldéhyde

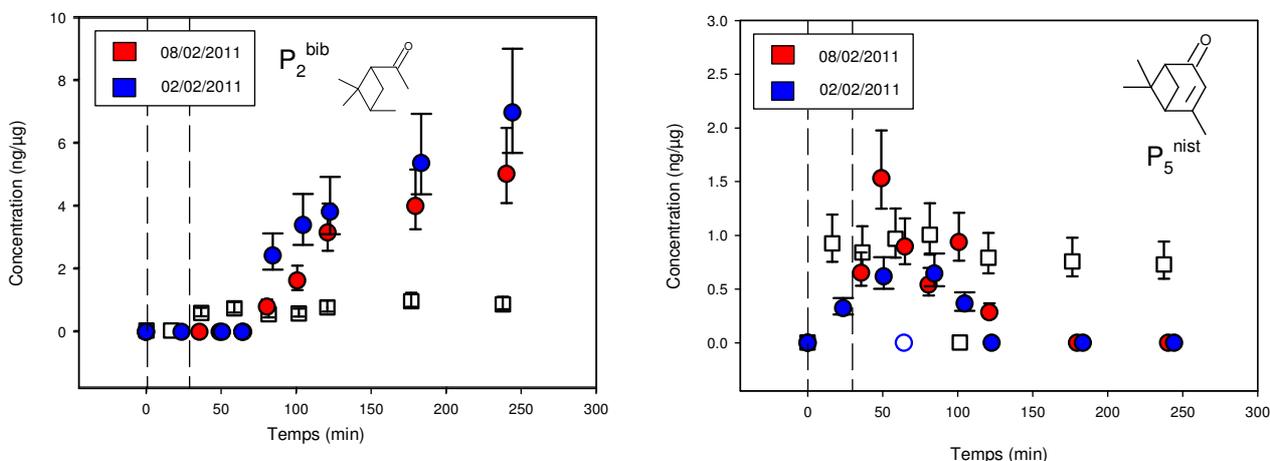
Le radical acyle peut être formé par arrachement d'hydrogène par le radical OH sur le groupement méthyl de la fonction cétone suivi d'une décomposition. Cette dernière hypothèse est toutefois moins probable car la molécule possède plusieurs carbones secondaires et tertiaires plus réactifs vis-à-vis du radical OH. Remarquons qu'un autre produit présent dans l'AOS comme le 10-hydroxypinonaldéhyde (Yu et al., 1998 ; Jaoui et Kamens., 2003) ( $P_{35}$  voir annexe) peut former de l'acide 3-pinalique suivant le même mécanisme, mais ce produit n'a pas été détecté dans les filtres de prélèvement.

- Les traceurs du radical OH

Les Figure 107 et Figure 109 représentent le suivi des concentrations des composés oxydés de deuxième génération détectés dans l'AOS. Dans un premier temps, on peut constater la présence de la 2-hydroxy-3-pinanone ( $P_{22}^{et}$ ) et de l'acide 3-hydroxypentanedioïque ( $P_4^{bib}$ ) qui étaient absents sans d'irradiation. Le composé  $P_{22}^{et}$  a déjà été détecté et identifié comme produit de la réaction entre l' $\alpha$ -pinène et OH (Jaoui et Kamens, 2001). Cependant son profil montre qu'il est également formé durant le vieillissement donc en absence d' $\alpha$ -pinène. L'une des sources de la 2-hydroxy-3-pinanone pourrait être la 2,6,6-triméthylnorpinan-3-one d'après le mécanisme présenté sur la Figure 106. L'arrachement de l'hydrogène par un radical OH conduit à la formation d'un radical alkyle qui est oxydé en alcool après réaction avec l'oxygène du milieu réactionnel.

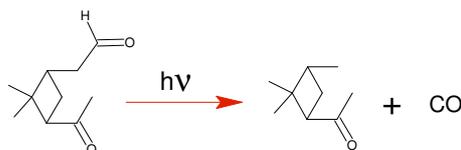


**Figure 106.** Formation de la 2-hydroxy-3-pinanone à partir de verbenone en phase gazeuse.



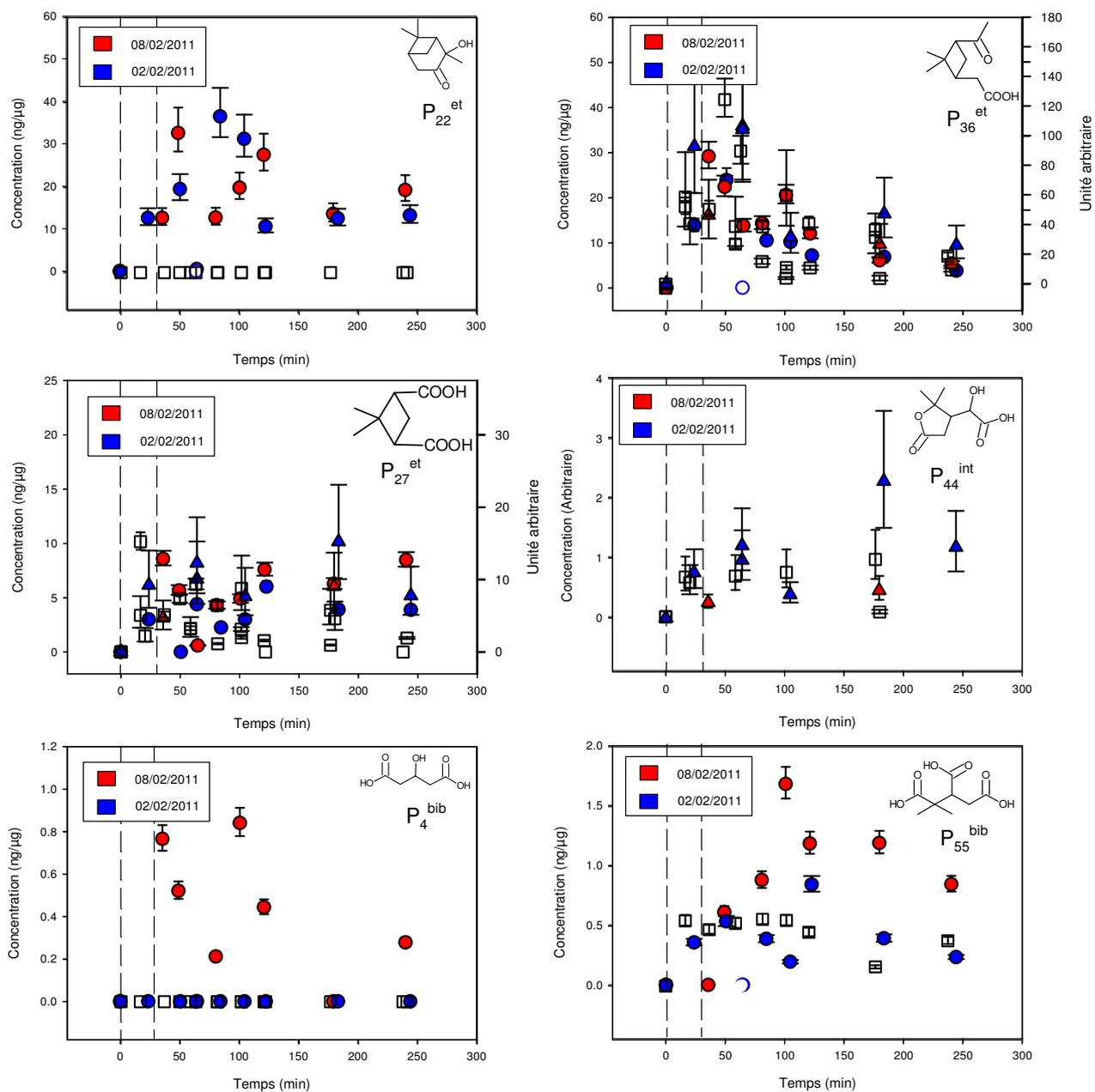
**Figure 107.** Suivi de la concentration des composés  $P_2^{\text{bib}}$  et  $P_5^{\text{nist}}$  au cours du vieillissement en présence d'irradiation. Les triangles représentent les mesures par UPLC-MS (à droite) et les ronds les mesures par SFE-GC-MS (à gauche). La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé et la lumière est allumée. La courbe en pointillé représente la tendance sans lumière.

Le mécanisme de formation de l'acide 3-hydroxypentanedioïque quant à lui a déjà été présenté dans le mécanisme général (Figure 86). Il peut être expliqué à partir de la décomposition du radical de Criegee. Un autre composé dont l'évolution de la concentration est modifiée lors du vieillissement est le 1-(2,2,3-triméthylcyclobutyl)éthan-1-one ( $P_2^{\text{bib}}$ ) dont la formation est continue en présence d'irradiation. Sa formation peut s'expliquer par la photolyse du pinonaldéhyde ( $P_{21}^{\text{bib}}$ ) selon une réaction de Norrish de type 1 pour donner le produit  $P_2^{\text{bib}}$  et une molécule de CO (Figure 108).



**Figure 108.** Formation du 1-(2,2,3-triméthylcyclobutyl)éthan-1-one par photolyse du pinonaldéhyde.

Il faut remarquer ici que contrairement à la plupart des autres processus de vieillissement, celui-ci conduit à une augmentation drastique de la volatilité des produits. En effet, selon cette hypothèse, on passerait d'une concentration de saturation de  $8 \cdot 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  pour  $P_{21}^{\text{bib}}$  à  $1 \cdot 10^7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  pour  $P_2^{\text{bib}}$ .



**Figure 109.** Suivi de la concentration des composés  $P_{22}^{et}$ ,  $P_{36}^{et}$ ,  $P_{27}^{et}$ ,  $P_4^{bib}$  et  $P_{55}^{bib}$  au cours du vieillissement en présence d'irradiation. Les triangles représentent les mesures par UPLC-MS (à droite) et les ronds les mesures par SFE-GC-MS (à gauche). La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé et la lumière est allumée.

Concernant la verbenone ( $P_5^{\text{nist}}$ ), contrairement aux résultats obtenus dans le noir, la verbenone sous irradiation ne semble plus « protégée » de la réactivité. Plusieurs hypothèses sont envisageables.

- La verbenone serait photolysable et subirait un bombardement photonique efficace au cœur même de la particule. En absence d'étude de sa photochimie, cette hypothèse est difficile à étayer plus avant.
- La photolyse d'autres composés de l'AOS pourrait initier une chimie radicalaire au sein de la phase condensée qui viendrait consommer la verbenone.
- Enfin, nous avons émis l'hypothèse que la protection de la verbenone vis-à-vis de l'ozonolyse pouvait provenir de l'existence d'une couche protectrice autour de la particule, l'irradiation et l'échauffement qui en résulte pourrait modifier la structure tridimensionnelle de la particule et rendre accessible l'ozone et l'irradiation à la verbenone.

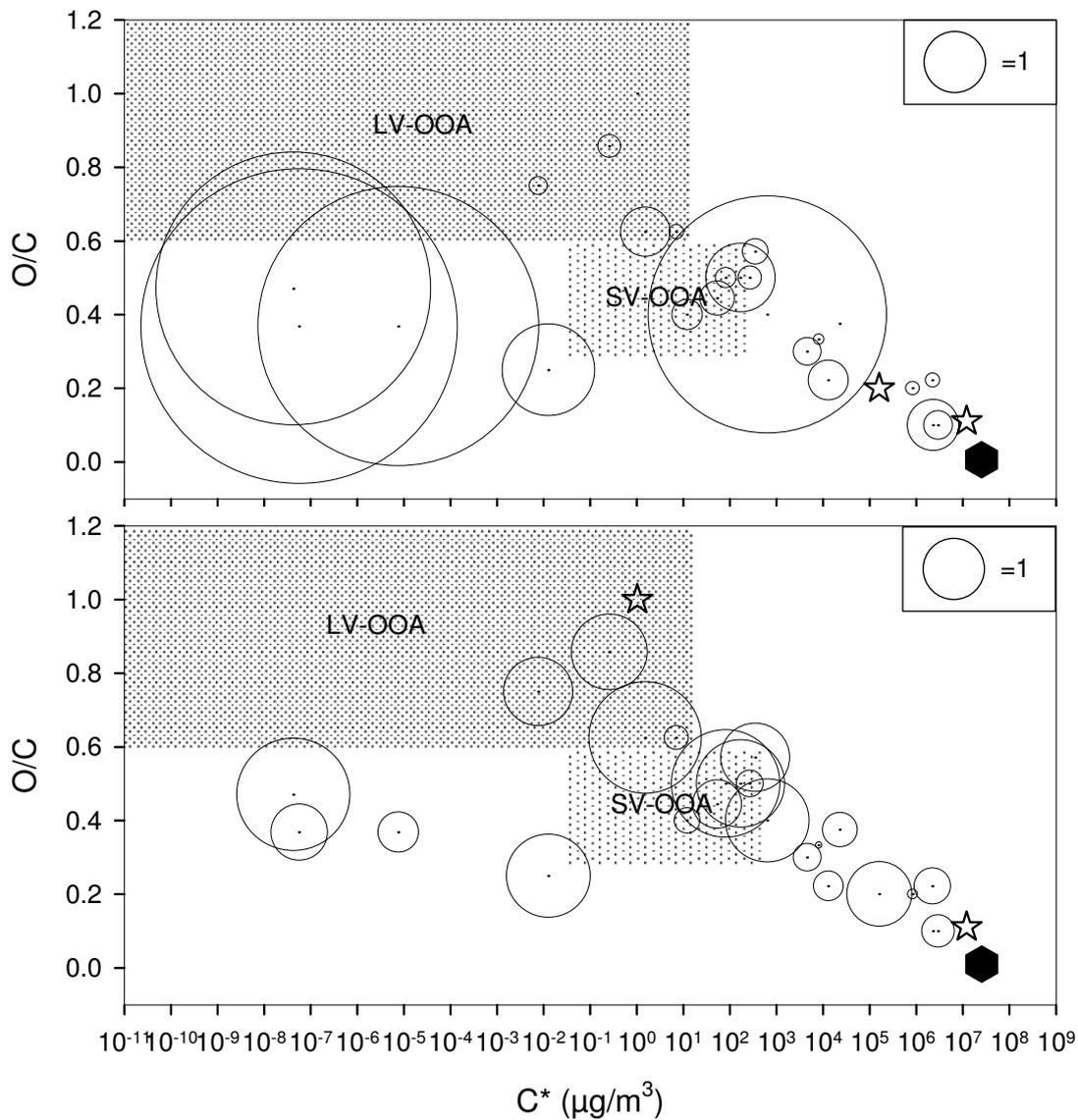
En dehors de ces composés spécifiques, l'influence de l'irradiation sur l'évolution des concentrations des autres espèces ne semble pas significative

- Les oligomères

Le suivi des concentrations au cours du temps montre que l'effet de l'irradiation sur les oligomères n'est pas significatif au vue de la dispersion des points selon les expériences considérées. Néanmoins, il est intéressant de commenter les tendances observées, même si elles nécessiteraient d'être confirmées par des expériences supplémentaires.

Ainsi, d'après l'évolution de la concentration de  $P_{101}^{\text{bib}}$ , la formation de cet ester semblerait plus importante en présence d'irradiation. Aussi, les mesures de concentrations effectuées pour l'autre ester  $P_{98}^{\text{bib}}$  montrent que cette influence ne semble pas s'appliquer au processus d'estérification en général. L'augmentation de la formation de cette espèce pourrait alors provenir d'une modification de la concentration de l'espèce précurseur  $P_{51}^{\text{bib}}$  et  $P_{42}^{\text{et}}$ . Cependant la dispersion des points ne permet pas d'observer avec certitude une net augmentation des concentrations pour le composé  $P_{42}^{\text{et}}$ .

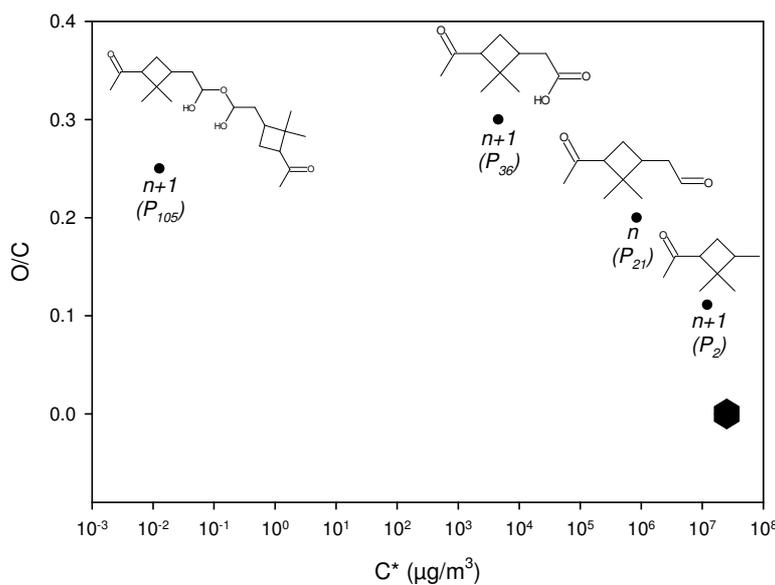




**Figure 111.** Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C sans lumière (en haut) et avec lumière (en bas). L'aire du cercle est proportionnelle au rapport des concentrations du composé considéré en fin et en début de vieillissement. Le cercle dans la légende représente l'aire pour laquelle aucune variation n'a été observée. L'hexagone représente l' $\alpha$ -pinène. Les étoiles représentent les composés absents en début de vieillissement (de gauche à droite :  $<1\text{ng}/\mu\text{g}$  ;  $4,3\text{ ng}/\mu\text{g}$ ).

Ces résultats montrent que l'irradiation influence la réactivité de l'AOS et oriente la formation des espèces fonctionnalisées ou issues de fragmentation ce qui est en accord avec une précédente étude effectuée sur la photolyse de particules déposées sur des filtres (Walser et al., 2007) mettant en avant l'effet fragmentant de l'irradiation et une augmentation de l'oxydation de la matière particulaire.

Comme le montre la Figure 112, le devenir du pinonaldéhyde illustre bien le mécanisme général d'évolution de la matière organique et ces différentes voies de réactions. Le pinonaldéhyde est un produit de génération  $n$  pouvant former les différents composés de génération  $n+1$ , par fragmentation pour former le produit ( $P_2^{\text{bib}}$ ), par fonctionnalisation pour former l'acide pinique ( $P_{36}^{\text{et}}$ ) mais aussi par oligomérisation et former un dimère ( $P_{96}^{\text{bib}}$ ). Cet exemple montre comment la caractérisation des rapports de branchement permet de mettre en évidence les processus pilotant l'évolution de la matière organique.

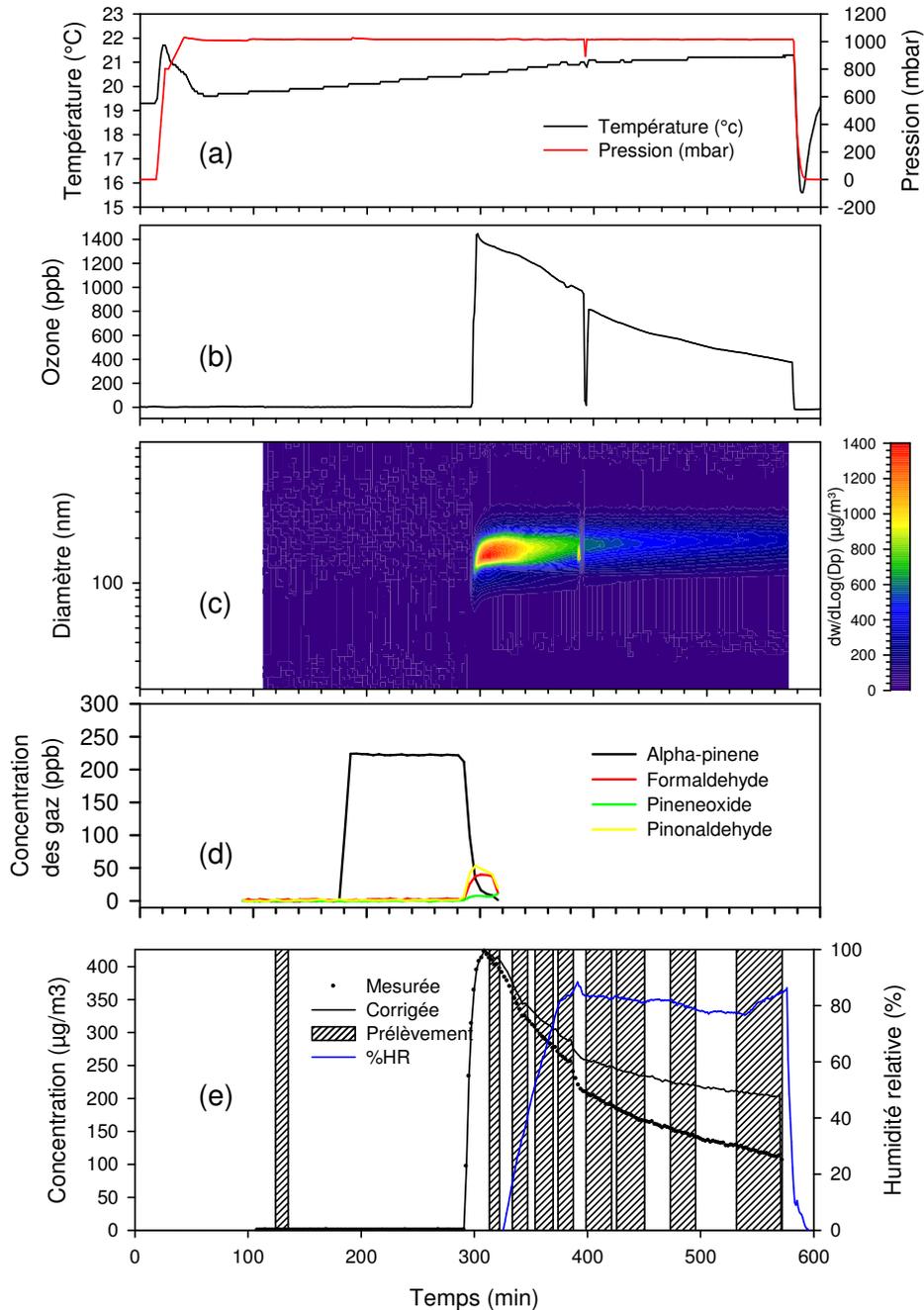


**Figure 112.** Représentation des produits de réaction illustrant les différentes voies de réaction du pinonaldéhyde. L'oligomérisation forme le produit  $P_{96}^{\text{bib}}$ , la fonctionnalisation forme le produit  $P_{36}^{\text{et}}$  et la fragmentation forme le produit  $P_2^{\text{bib}}$ . L'hexagone représente l' $\alpha$ -pinène.

### 3.2.3 Vieillessement de l'AOS en présence d'un nuage

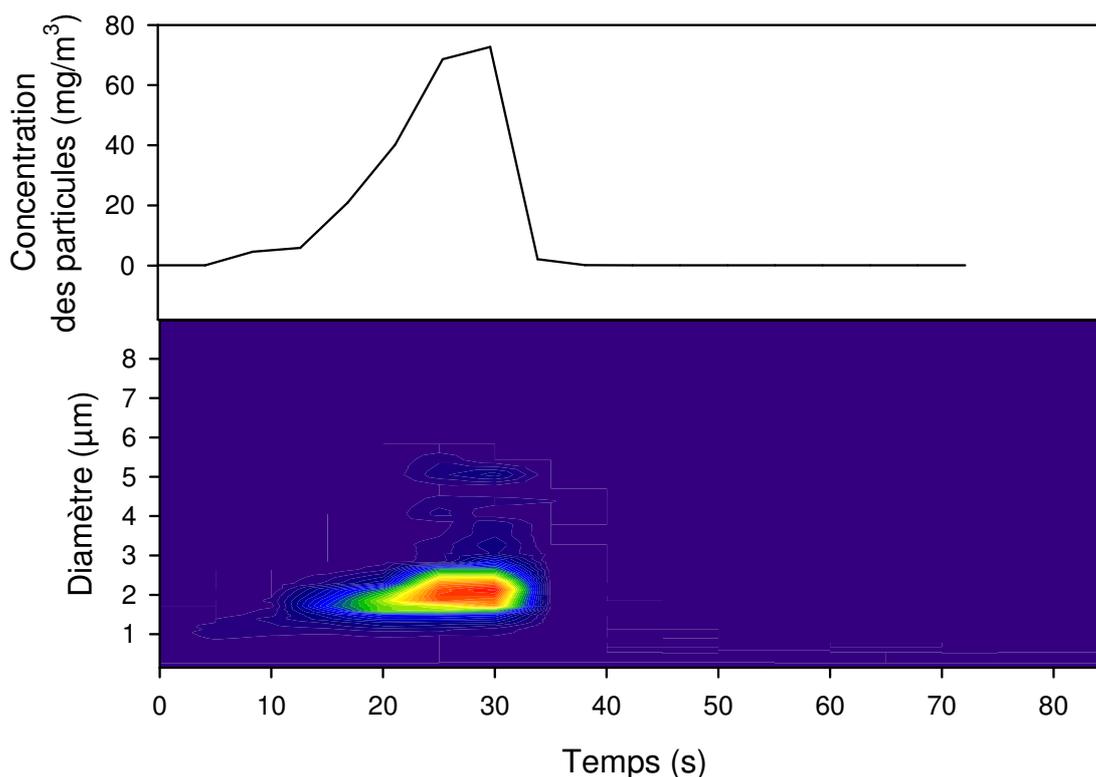
Dans les expériences impliquant la formation d'un nuage, de la vapeur d'eau a été introduite dans le réacteur après la formation de l'AOS de manière à pouvoir former ensuite un nuage par détente. La Figure 113 représente les mesures effectuées dans CESAM d'une expérience typique du vieillissement en présence de nuage. Le pic négatif de pression représente le pompage effectué pour créer le nuage. Les prélèvements effectués avant la détente sont donc des mesures de l'AOS vieilli en présence d'humidité relative croissante, et les prélèvements après pompage indiquent l'influence du nuage. La forte concentration en eau dans la phase gazeuse a pour effet de rendre impossible toute quantification des COV après quelques minutes de vieillissement. Durant la détente, les instruments ont été déconnectés du réacteur car ils ne peuvent fonctionner à une pression inférieure à la pression atmosphérique, ce qui explique le fort pic négatif d'ozone. Les courbes de concentration de particules montrent que la correction de la dilution ne suffit pas pour avoir

une concentration de particules constante, qui est obtenue en absence d'eau dans le réacteur. Ainsi, la présence d'eau a pour effet de rendre une partie des particules inaccessibles aux instruments de mesure. Il est ainsi possible que la présence d'humidité dans le réacteur favorise l'adsorption des particules sur les parois humides de chambre de simulation ce qui entraîne une décroissance de la concentration en particules.



**Figure 113.** Mesure de la température (a en noir), de la pression (a en rouge), la concentration corrigée en ozone (b), distribution granulométrique des particules (c), concentrations corrigées des prélèvements et de la dilution des espèces gazeuses mesurées par IRTF (d) et concentration de particules mesurée ainsi que corrigée des prélèvements (e) en fonction du temps pour l'expérience du 09/02/2011. La courbe bleue représente l'humidité relative et le prélèvement de particules est représenté par des hachures.

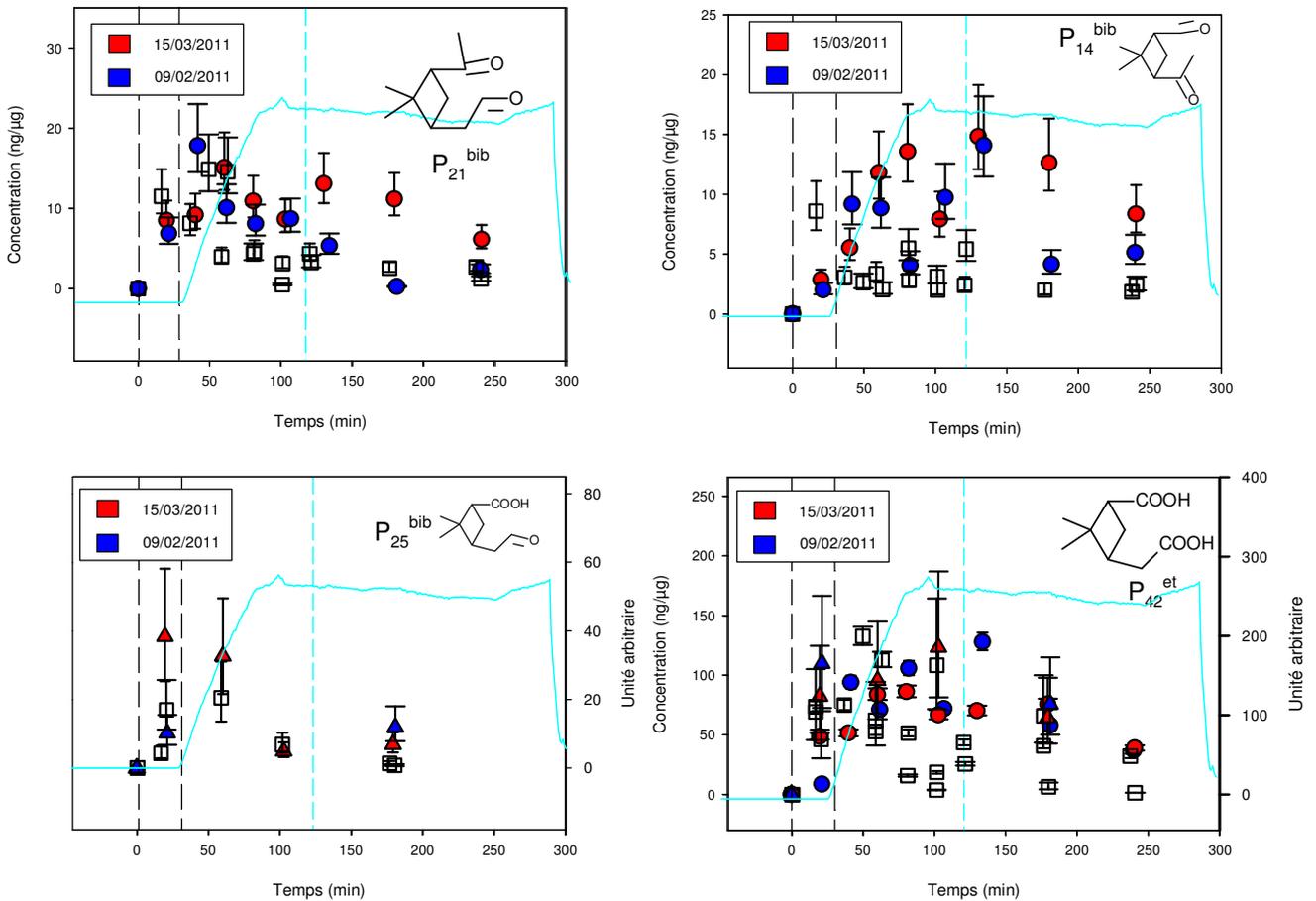
Le nuage n'apparaît pas dans la mesure de particules car le SMPS n'était pas connecté à CESAM pendant sa formation. L'observation du nuage par le compteur optique Welas est représentée sur la Figure 114. Quelques secondes après le pompage, la concentration des particules supérieures à 1  $\mu\text{m}$  augmente fortement ainsi que la masse totale de particules. Compte tenu de la concentration en particules de plusieurs dizaines de  $\text{mg}/\text{m}^3$  qui est bien supérieure à la quantité de composé organique introduite, il ne peut s'agir que de gouttelettes d'eau. Afin d'aider la lecture des graphiques, l'humidité relative et la formation du nuage sont indiquées sur les différents graphiques de comparaison des concentrations mesurées dans l'AOS. Notons que la mesure de la concentration en particules qui sert à calculer ces concentrations ne sont pas affectées par la variation de l'humidité relative du fait du principe de fonctionnement du SMPS. En effet, comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre (cf. 2.3.3.2), l'aérosol est entraîné dans la colonne du DMA par un flux d'air sec, ce qui a pour effet de sécher les particules avant leur mesure. Aucune modification du mode des particules mesuré par SMPS n'a été observée après l'introduction de l'eau. Ceci montre que l'eau éventuellement présente sur les particules a été retirée au cours de son analyse.



**Figure 114.** Observation des gouttelettes d'eau formées par le pompage de l'air dans la chambre. Le pompage commence à 0 seconde. Concentration massique totale de particules (en haut) et distribution granulométrique des particules dans la chambre (en bas) mesurée par compteur optique.

- Composés de première génération

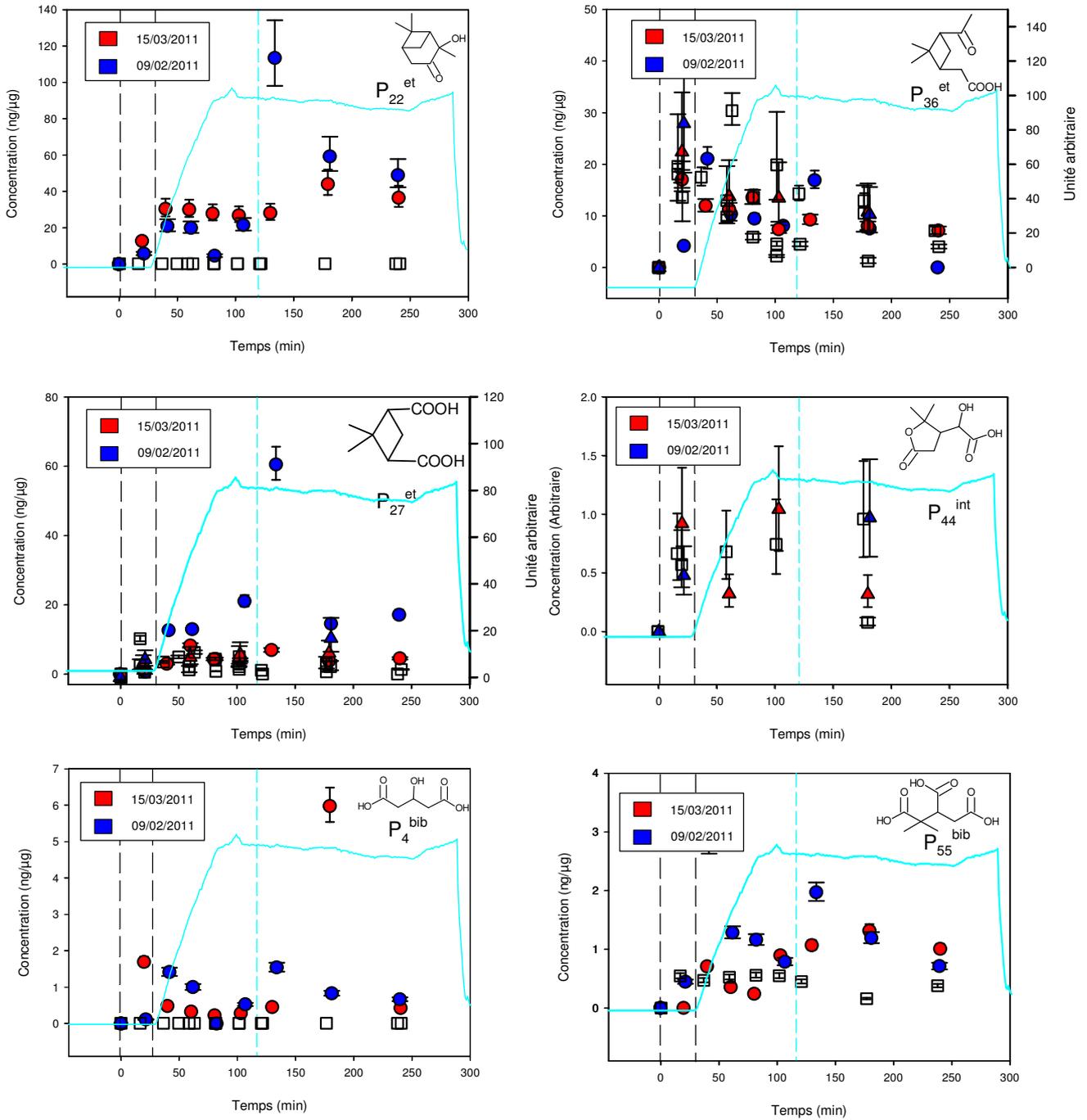
L'évolution des composés de première génération est représentée sur la Figure 115. Les concentrations mesurées au cours du vieillissement sont assez proches compte-tenu de la dispersion des points des concentrations mesurées lors du vieillissement de référence. Toutefois, le norpinonaldéhyde semble présent dans les particules à des concentrations plus élevées pendant un temps un peu plus long en comparaison avec les expériences avec un excès d'ozone seulement. Une tendance similaire semble également être observable sur le pinonaldéhyde dans une moindre mesure. Cela peut être expliqué par un transfert vers la phase particulaire favorisée en condition humide ou par une réactivité particulière dans ces conditions.



**Figure 115.** Suivi de la concentration des composés  $P_{21}^{bib}$ ,  $P_{14}^{bib}$ ,  $P_{25}^{bib}$  et  $P_{42}^{et}$  au cours du vieillissement en présence d'irradiation. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS (échelle de droite) et les ronds, les données SFE-GC-MS (échelle de gauche). La zone pointillée noir définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé et l'eau est injectée. La droite bleue représente la formation du nuage, et la courbe bleue, l'humidité relative. Les carrés blancs représentent les concentrations mesurées en présence d'ozone seulement.

- Les traceurs du radical OH

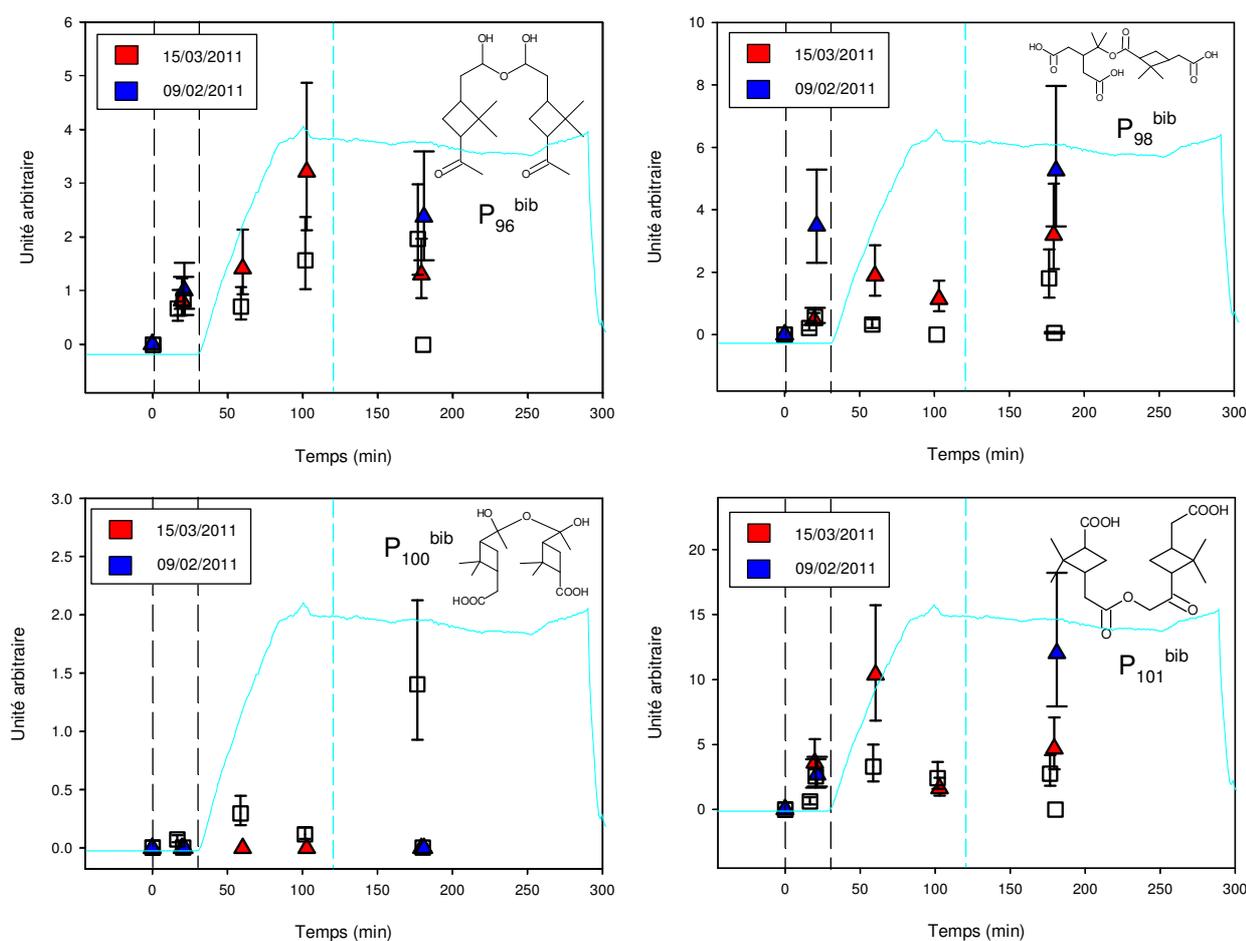
La Figure 116 présente l'évolution de la concentration des composés issus de l'oxydation par le radical OH identifiés dans l'AOS. Plusieurs composés suivent des tendances qui semblent distinctes de celles observées pour le vieillissement de référence en présence d'ozone seulement. C'est particulièrement le cas pour la 2-hydroxy-3-pinanone, l'acide hydroxypentanedioïque, le MBTCA et dans une moindre mesure pour l'acide norpinique. Pour ces composés, les concentrations mesurées dans l'AOS en présence de vapeur d'eau sont plus élevées que pendant le vieillissement de référence. Pour l'acide pinonique et l'acide hydroxyterpénylique, la dispersion des points ne permet pas de conclure à une différence significative. Dans un premier temps, il est difficile de conclure sur l'influence du nuage, car les variations de concentration suite à la génération du nuage sont différentes selon les deux expériences. Ainsi, si on constate une grande différence avant et après la formation du nuage dans l'expérience du 09/02/2011, ce n'est pas forcément le cas dans l'expérience du 15/03/2011. Ceci peut provenir de la faible durée de vie du nuage qui n'excède pas 1 minute dans les deux expériences. La présence du nuage est peut être trop courte pour influencer la chimie de l'AOS de manière répétable et systématique. Quoi qu'il en soit, on observe qu'en présence d'humidité relative élevée, certains composés sont présents en plus grande quantité dans l'AOS dans CESAM. La formation de l'hydroxy-3-pinanone ( $P_{22}^{et}$ ) peut de nouveau être corrélée à la consommation de la 2,6,6-triméthylnorpinan-3-one tel que cela a été décrit dans la partie précédente.



**Figure 116.** Suivi de la concentration des composés P<sub>4</sub><sup>bib</sup>, P<sub>22</sub><sup>et</sup>, P<sub>27</sub><sup>et</sup>, P<sub>36</sub><sup>et</sup> et P<sub>55</sub><sup>bib</sup> au cours du vieillissement en présence d'humidité de la formation d'un nuage. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS (à droite) et les ronds les mesures SFE-GC-MS (à gauche). La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé et l'eau est injectée. La droite bleue représente la formation du nuage, et la courbe, l'humidité relative. Les carrés blancs représentent les mesurés en présence d'ozone seulement.

- Les oligomères

La Figure 117 représente le suivi dans le temps de la concentration des oligomères identifiés dans l'AOS. Tout d'abord, il est intéressant de constater que la présence d'eau dans l'AOS n'a pas dégradé les oligomères formés par estérification contrairement à ce qui est attendu d'après les mécanismes réactionnels présentés en Figure 99 et Figure 100. Gao et al. (2004) ont également observés la formation d'ester en condition humide et sèche ce qui est en accord avec nos résultats. Les mesures avant et après la formation du nuage montre également une augmentation de la quantité d'ester après la formation du nuage.

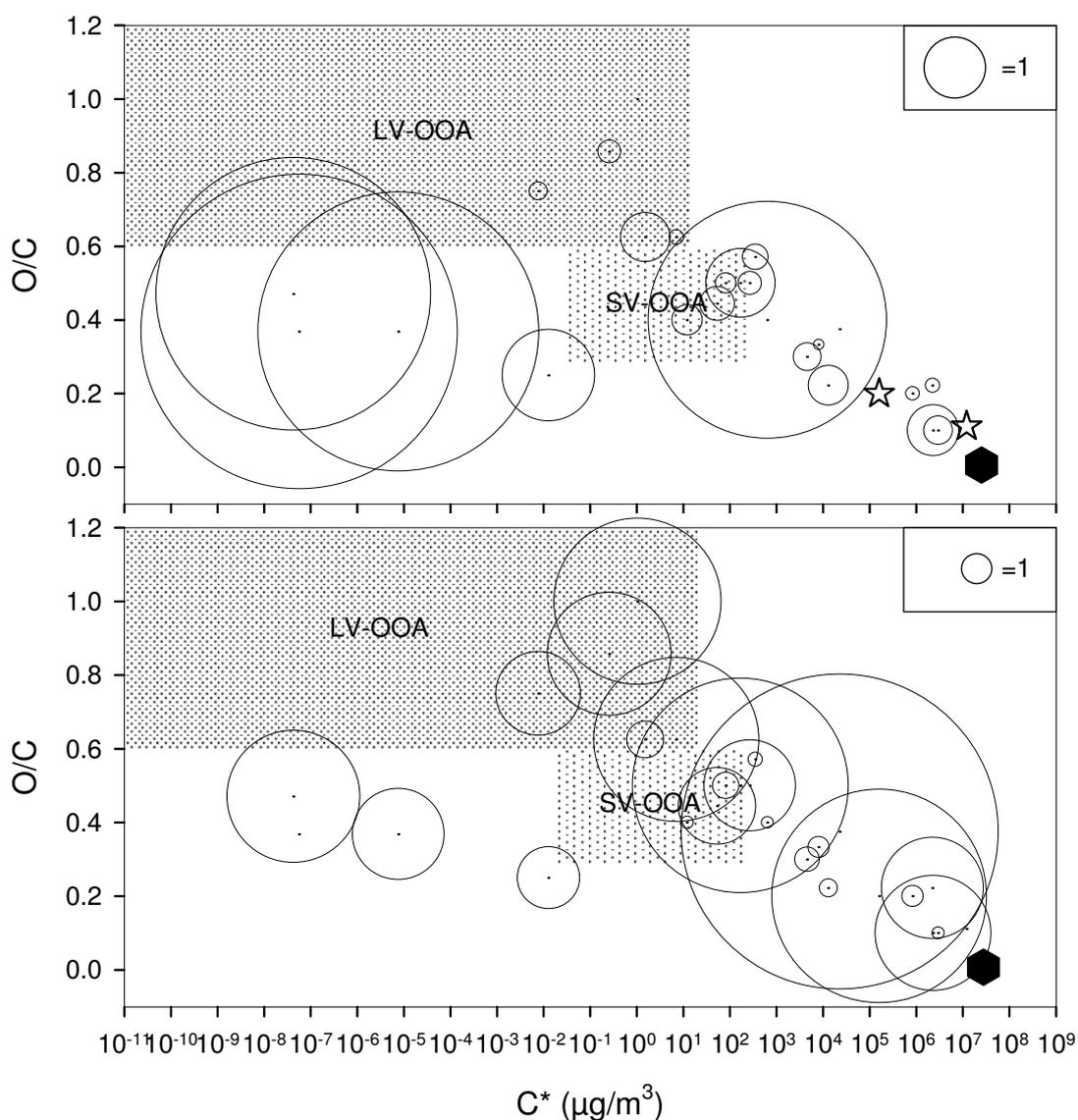


**Figure 117.** Suivi de la concentration des composés  $P_{96}^{bib}$ ,  $P_{98}^{bib}$ ,  $P_{100}^{bib}$  et  $P_{101}^{et}$  au cours du vieillissement en présence d'humidité de la formation d'un nuage. La zone pointillée définit la période au delà de laquelle l'aérosol est totalement formé et l'eau est injectée en continue. La droite bleue représente la formation du nuage. Les carrés blancs représentent les concentrations mesurées en présence d'ozone seulement/

Les hémiacétals peuvent aussi être influencés par les conditions de vieillissement. Cependant, ces modifications ne s'appliquent pas de la même manière aux hémiacétals identifiés. L'hémiacétal  $P_{100}^{bib}$  n'est plus observable malgré la présence de ses deux précurseurs dans l'aérosol, alors que le second hémiacétal

$P_{96}^{bib}$  n'est pas significativement modifié. Ceci peut s'expliquer par le fait que les hémiacétals formés à partir d'aldéhydes sont plus stables que ceux formés par les cétones (Clayden 2012). Le composé  $P_{96}^{bib}$  peut donc être hydrolysés de manière à reformer les monomères initiaux ou former des cétals à partir des réactions décrites dans la partie 3.2.1, cependant les cétals susceptibles d'être formés par ces réactions n'ont pas été observés. A ce stade, il est donc difficile de déterminer vers quel sens évolue cet équilibre.

- Projection de l'évolution de la composition chimique analysée

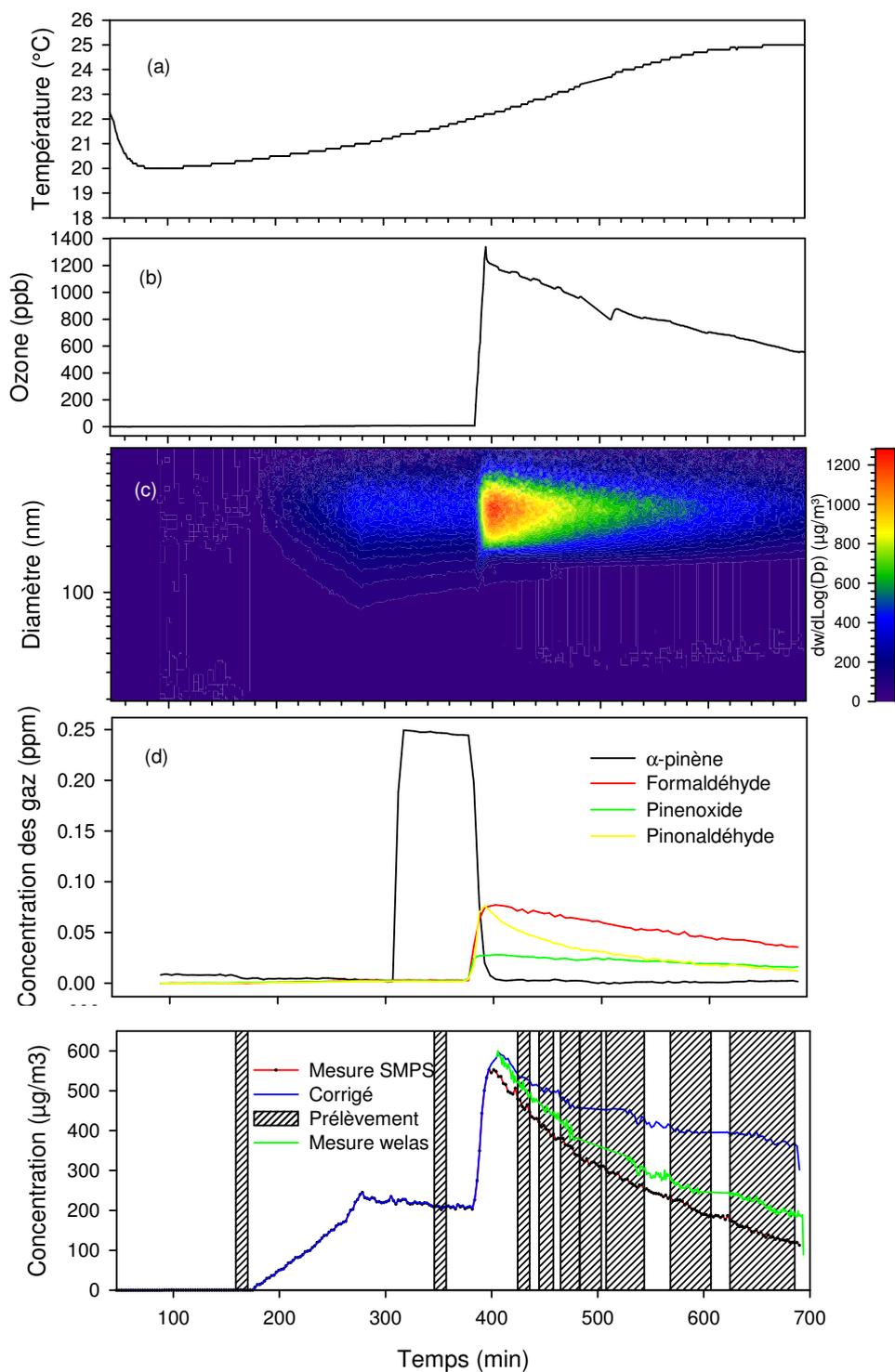


**Figure 118.** Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C sans formation de nuage (en haut) et avec formation d'un nuage (en bas). L'aire du cercle est proportionnelle au rapport des concentrations du composé considéré en fin et en début de vieillissement. Le cercle dans la légende représente l'air pour laquelle aucune variation n'a été observée. L'hexagone représente l' $\alpha$ -pinène.

Afin de visualiser la modification des rapports de branchement entre fragmentation, fonctionnalisation et oligomérisation, l'évolution des composés identifiés est présentée en fonction de leur niveau d'oxydation et de leur concentration de saturation sur la Figure 118. Pour faciliter la comparaison, ces résultats sont présentés avec le graphique obtenu dans le système de référence en présence d'ozone seulement. On peut remarquer que l'oligomérisation est moins importante après la formation du nuage que dans le système de référence, alors que les espèces formées par fonctionnalisation sont prépondérantes. Ceci ne permet toutefois pas de conclure qu'il n'y a pas de formation de large oligomères par acétalisation car la dimérisation est quand même observée. A priori, de précédentes études sur le sujet ont montré que la présence d'une phase aqueuse pouvait favoriser les réactions d'accrétion (Lim et al., 2010; Ervens et al., 2011). De plus, le temps de vie très court du nuage peut aussi expliquer que de plus gros oligomères n'aient pas été formés en quantité suffisante pour être détectés. Ces résultats montrent donc essentiellement que la composition chimique de l'AOS évolue principalement vers la fonctionnalisation. On observe également que des LV-OOA se trouvent parmi les espèces formées au cours du vieillissement en présence de nuage. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.3, ce type de composés contribue fortement à l'AOS mesuré sur le terrain. La prise en compte de la formation de nuages semble donc essentielle pour reproduire l'AOS formé dans l'atmosphère.

### **3.2.4 Vieillessement de l'AOS en présence de particules de sulfate d'ammonium**

Afin d'étudier, l'influence des particules de sulfate d'ammonium sur la réactivité de l'AOS, il est nécessaire qu'elles soient présentes dans le milieu réactionnel avant la formation de l'AOS pour que celui-ci puisse se condenser dessus et que les fractions organiques et inorganiques soient présentes en mélange interne. Ainsi, l'AOS en présence de particules n'est pas directement comparable aux autres expériences, et ce dès le début de l'expérience. La Figure 119 représente les différentes mesures effectuées dans CESAM au cours de l'expérience du 24/03/2011. L'introduction des particules d'ensemencement est effectuée au début de l'expérience, avant l'introduction des réactifs gazeux. Quand la distribution de particules d'ensemencement est stable, les réactifs sont introduits puis l'AOS se forme en quelques minutes et les produits d'oxydation gazeux sont détectés par IRTF. Ensuite, on observe directement que la masse des particules de grande taille augmentent en concentration sans passer par des particules de petites tailles, ce qui montre que l'AOS se forme par condensation sur les particules d'ensemencement et non par nucléation. La masse de l'aérosol formé au cours du temps a été estimée à partir des mesures par Welas et par SMPS et par soustraction de la masse de particules de sulfate d'ammonium à la masse totale.

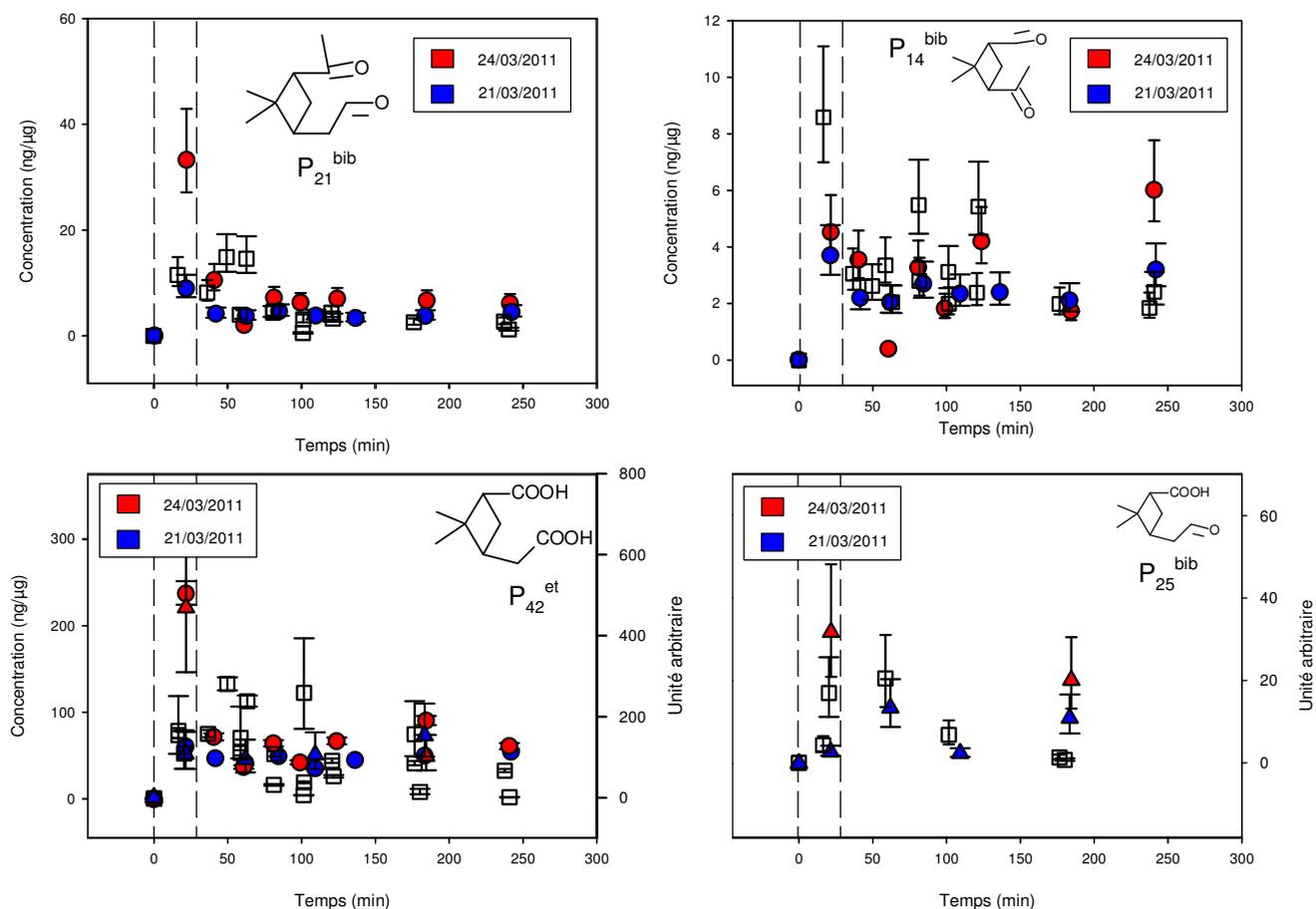


**Figure 119.** Mesure de la température (a), la concentration corrigée en ozone (b), distribution granulométrique des particules mesurée par SMPS (c), concentration corrigée des prélèvements et de la dilution des espèces gazeuse mesurées par IRTF (d), concentration de particules mesurée par SMPS (rouge) et par Welas (vert) ainsi que corrigée des prélèvements (bleu) (e) en fonction du temps pour l'expérience du 24/03/2011. Le prélèvement de particules est représenté par des hachures.

On remarque également que la correction des différents prélèvements ne suffit pas pour retrouver l'ensemble de l'aérosol formé dans la chambre. Ceci peut s'expliquer par la haute concentration de particules de grandes tailles dans la chambre de simulation qui entraîne plus de pertes aux parois.

- Composés de première génération

La Figure 120 représente l'évolution des concentrations des composés de première génération comparée au système de référence. Les différences entre les deux systèmes sont minimales et les profils de concentration se différencient principalement sur deux points. D'une part, pour beaucoup de composés, les concentrations initiales mesurées en présence de particules d'ensemencement sont plus élevées que dans le système de référence. On observe également une décroissance très rapide avant d'atteindre des niveaux de concentration stables.



**Figure 120.** Suivi de la concentration des composés  $P_{14}^{bib}$ ,  $P_{21}^{bib}$ ,  $P_{25}^{bib}$  et  $P_{42}^{et}$  au cours du vieillissement en présence de particules de sulfate d'ammonium. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS (échelle de droite) et les ronds, les données SFE-GC-MS (échelle de gauche). Les carrés blancs représentent les concentrations mesurées en présence d'ozone seulement.

En présence de particules d'ensemencement, les produits de première génération semblent donc évoluer rapidement en début de réaction avant d'atteindre un état d'équilibre chimique.

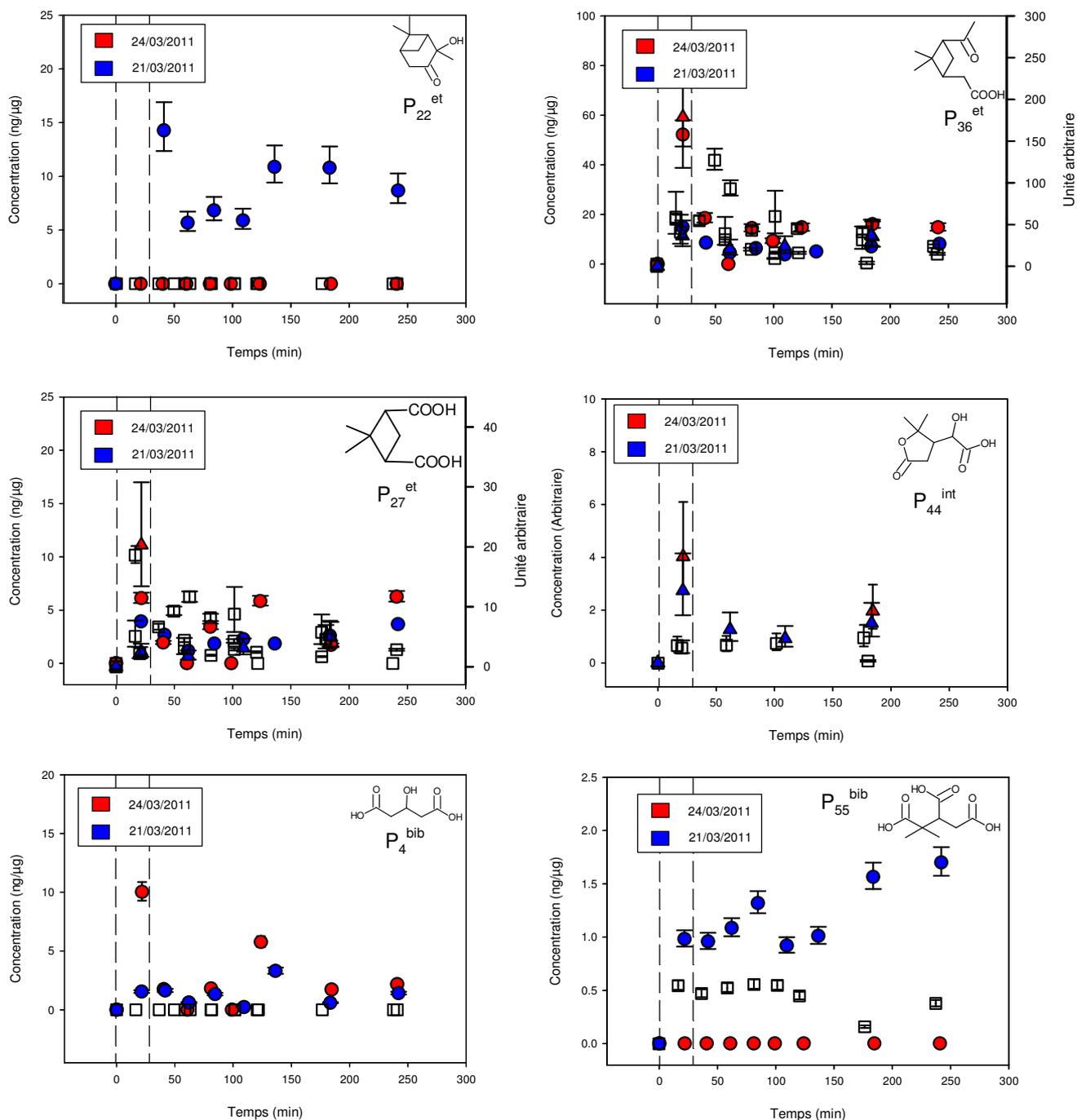
- Les traceurs du radical OH

La Figure 121 présente le suivi des concentrations des composés de plus grande génération dans l'AOS pouvant être formés par le radical OH, mais aussi par des réactions d'oxydation en phase condensée. Les profils de concentration des composés  $P_4^{bib}$ ,  $P_{22}^{et}$ ,  $P_{36}^{et}$  et  $P_{44}^{int}$ , se distinguent de plusieurs manières en présence de particules d'ensemencement par rapport au système de référence.

Tout d'abord, la 2-hydroxy-3-pinanone ( $P_{22}^{et}$ ) et l'acide 3-hydroxypentanoïque ( $P_4^{bib}$ ) ont été détectés dans l'AOS en présence de sulfate d'ammonium alors qu'ils n'ont été détectés dans aucune expérience dans le système de référence. Toutefois, ces deux composés n'ont pas été détectés dans toutes les expériences menées en présence de particules d'ensemencement, l'effet du vieillissement sur ces composés n'est donc pas certain.

Quant à l'acide pinonique ( $P_{36}^{et}$ ) et l'acide hydroxyterpénylique ( $P_{44}^{int}$ ), leur profil de concentration semble indiquer qu'ils sont formés rapidement au début de la réaction et en plus grande quantité en présence de particules d'ensemencement. Leur concentration diminue aussi de manière rapide au cours du vieillissement. Dans le cas de l'acide pinonique ( $P_{36}^{et}$ ), la stabilité apparente de sa concentration est atteinte après plus de cent minutes de réaction dans le système de référence alors qu'elle est atteinte en quarante minutes en présence de particules d'ensemencement. Cette tendance est la même que celle qui a été observée pour les produits de première génération et semble indiquer que l'évolution de certains processus réactionnel sont accélérés en présence de particule d'ensemencement.

Enfin, les points de mesures des concentrations de l'acide norpinique ( $P_{27}^{et}$ ) sont assez dispersés, aucune différence significative ne peut donc être observée dans le cas de ce composé. Dans le cas du MBTCA ( $P_{55}^{bib}$ ), si l'augmentation de sa concentration particulaire a été observée au cours d'une expérience en présence de particules de sulfate d'ammonium, ce composé n'a pas du tout été mis en évidence au cours de la seconde expérience dans les mêmes conditions. L'influence des conditions de vieillissement dans ce cas là n'est pas claire.

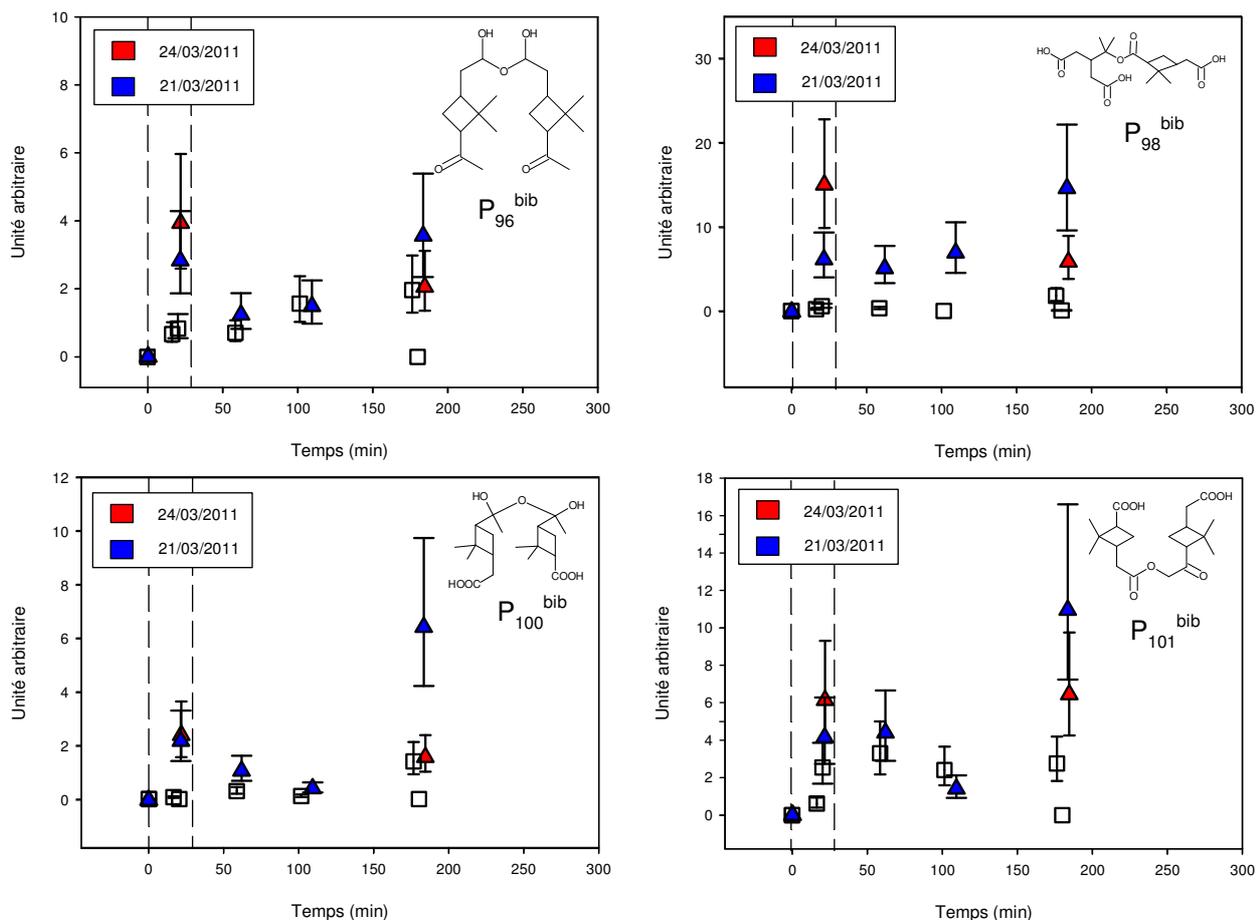


**Figure 121.** Suivi de la concentration des composés P<sub>22</sub><sup>et</sup>, P<sub>36</sub><sup>et</sup>, P<sub>27</sub><sup>et</sup>, P<sub>44</sub><sup>et</sup>, P<sub>4</sub><sup>bib</sup> et P<sub>55</sub><sup>bib</sup> au cours du vieillissement en présence de particules de sulfate d'ammonium. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS (échelle de droite) et les ronds, les données SFE-GC-MS (échelle de gauche). Les carrés blancs représentent les concentrations mesurées en présence d'ozone seulement.

- Les oligomères

La Figure 122 représente les concentrations d'oligomères détectés dans l'AOS en fonction du temps en présence de particules d'ensemencement et dans le système de référence. On observe que l'ester  $P_{98}^{bib}$  est présent en plus grande quantité dans l'AOS acidifié. Cet effet est moins net sur les autres dimères en raison de la dispersion des points. Pour ces composés, l'enrichissement en oligomères n'est pas observé en tout temps au cours du vieillissement. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Gao et al. (2004b), sur l'AOS formé en chambre de simulation, qui mesure une augmentation des composés de haute masse moléculaire attribués à des oligomères par spectrométrie de masse. Plus récemment Chan et al. (2010b) a identifié des oligomères dans l'AOS et a également observé une augmentation des concentrations en oligomère avec l'acidité.

En effet, comme les particules d'ensemencement sont acides, et que l'AOS a condensé sur ces particules organiques, il est possible que des réactions en phase particulaire soient accélérées par catalyse acide. Comme la totalité des réactions en phase condensée que nous avons proposée peuvent être catalysées en milieu acide, l'accélération de la consommation des espèces de première génération que nous avons constatée en présence de particules de sulfate d'ammonium renforcent l'hypothèse de la présence de ces réactions. En effet, nous avons vu que la réaction de Baeyer-Villiger et les réactions d'accrétion de type estérification, acétalisation et hémiacétalisation sont catalysées par la présence d'acide. La stabilité des concentrations de ces composés au cours du vieillissement montrerait donc que l'AOS atteint rapidement l'équilibre vis-à-vis de ces réactions.

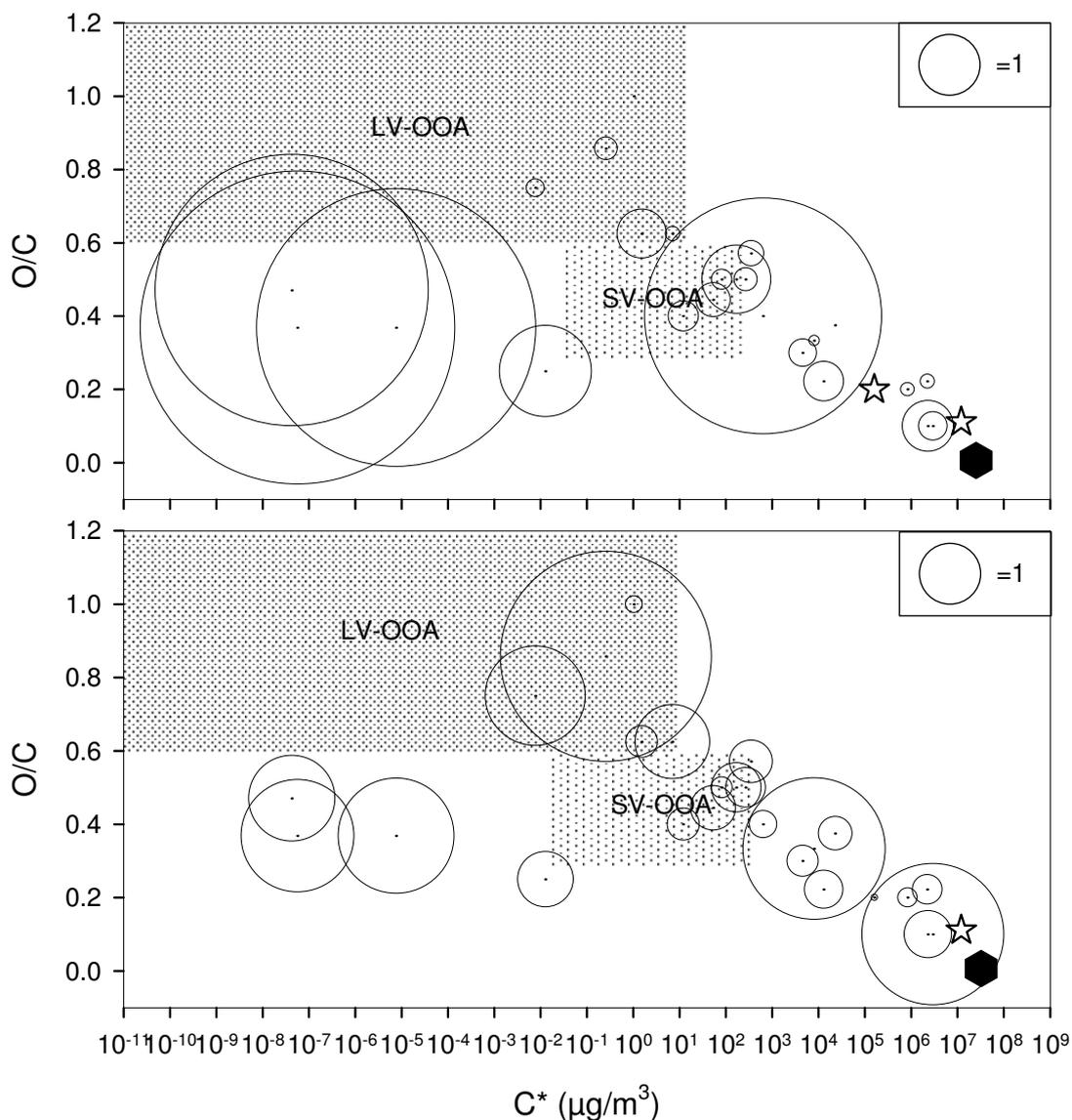


**Figure 122.** Suivi de la concentration des composés P<sub>96</sub><sup>bib</sup>, P<sub>98</sub><sup>bib</sup>, P<sub>100</sub><sup>bib</sup> et P<sub>101</sub><sup>bib</sup> au cours du vieillissement en présence de particules de sulfate d'ammonium. Les triangles représentent les mesures UPLC-MS. Les carrés blancs représentent les concentrations mesurées en présence d'ozone seulement.

Ces résultats semblent donc confirmer les mécanismes établis au cours de ce chapitre et l'effet catalyseur de H<sup>+</sup> sur la formation des hémiacétals et des esters.

- Projection de l'évolution de la composition chimique analysée

L'évolution des concentrations des composés identifiés peut être représentée en fonction de leur concentration de saturation et de leur état d'oxydation afin de mettre en évidence de décrire la réactivité de l'AOS au cours du vieillissement. La comparaison des rapports de branchement avec le système de référence en présence d'ozone seul montre une forte formation augmentation de la voie de fonctionnalisation dans le cas de la présence de particules d'ensemencement.



**Figure 123.** Evolution de la composition chimique de l'aérosol entre sa formation et après 3 heures de vieillissement en fonction de la volatilité des produits et de leur rapport O/C sans sulfate d'ammonium (en haut) et avec sulfate d'ammonium (en bas). L'aire du cercle est proportionnelle au rapport des concentrations du composé considéré en fin et en début de vieillissement. Le cercle dans la légende représente l'air pour laquelle aucune variation n'a été observée. L'hexagone représente l' $\alpha$ -pinène. L'étoile représente le composé  $P_2^{bib}$  absent en début de vieillissement (0,6 ng/ $\mu$ g).

La présence de particules d'ensemencement semble également favoriser la formation de composés de type LV-OOA. Comme dit précédemment, la formation de ces LV-OOA est un point important dans l'étude de l'aérosol car les observations faites sur le terrain montrent que l'aérosol organique évolue vers la formation de ces composés au cours du vieillissement quelque soit les précurseurs. La prise en compte de la phase inorganique semble donc être nécessaire pour modéliser la composition chimique de l'AOS au cours de son vieillissement. Le fait d'avoir une fonctionnalisation plus efficace dans le cas du vieillissement en présence

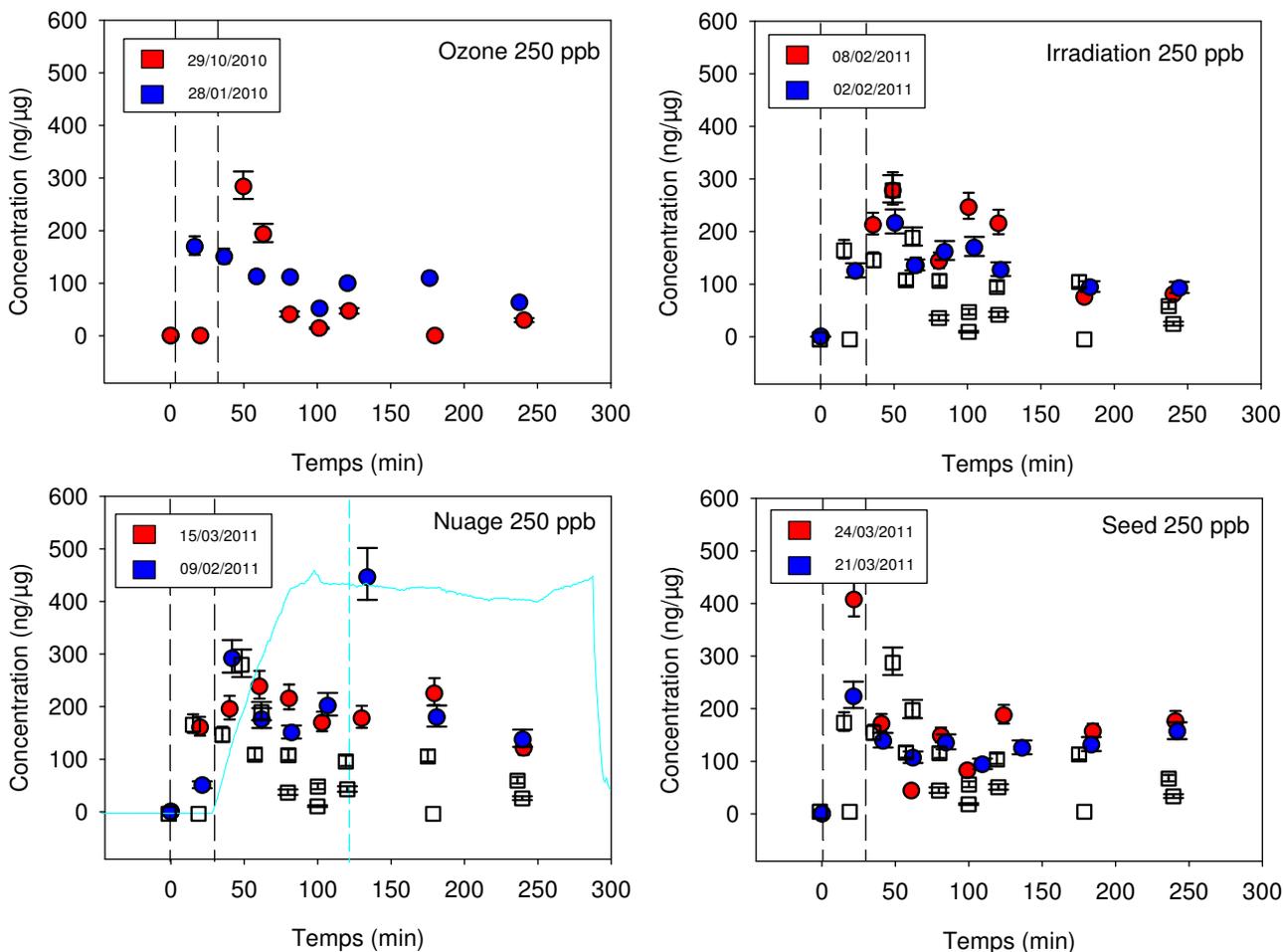
de particules d'ensemencement par rapport aux systèmes de référence pourrait confirmer l'hypothèse des mécanismes catalysés en présence d'acide en phase condensée.

Par ailleurs, d'après cette représentation, on remarque que l'oligomérisation n'est pas aussi importante que dans le système de référence. Cependant, il faut garder à l'esprit que ce schéma est une comparaison entre le début et la fin du vieillissement, et dans le cas de l'utilisation de particules d'ensemencement, une plus grande concentration d'oligomère a été observée dès les premières minutes de réaction. En effet nous avons pu constater que la formation du dimère  $P_{98}^{bib}$  était significativement plus importante dans ces expériences que dans le système de référence. L'importance de l'oligomérisation en présence de particules d'ensemencement par rapport au système de référence semble donc être minimisée artificiellement avec cette représentation. Il est d'ailleurs possible qu'elle soit au contraire accélérée se traduisant par une diminution des dimères au profit des polymères non détectables.

Enfin, en dépit des tentatives d'identifier des organosulfates, aucun organosulfate n'a pu être mis en évidence au cours de ces expériences par UPLC-MS malgré l'utilisation d'un protocole largement inspiré d'une protocole de prélèvement et d'extraction ayant déjà permis leur détection (Iinuma et al., 2009). De plus, une quantification du soufre total et du soufre sous forme de sulfate a été effectuée sur des prélèvements d'aérosol et aucune différence significative entre ces deux fractions n'a pu être mise en évidence dans la limite de l'incertitude des mesures. Ainsi, la formation d'organosulfate ne peut être ni confirmée ou infirmée au cours de ces expériences. Ces résultats soulèvent donc plusieurs interrogations. Si des organosulfates étaient présents dans CESAM, pourquoi n'ont-ils pas été détectés en UPLC-MS ? S'agit-il d'un problème lié aux prélèvements ? Ces composés se sont-ils dégradés avant leur analyse ou au cours de leur analyse ?

### **3.2.5 Masse totale d'aérosol quantifiée**

Le suivi dans le temps des concentrations durant le vieillissement a permis d'identifier plusieurs traceurs de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène et de déterminer l'influence des conditions de vieillissement sur la réactivité de l'AOS. Ces interprétations sont basées sur les observations des différents produits détectés qui représentent une fraction de l'aérosol total. La Figure 124 représente l'évolution temporelle de la somme des concentrations des composés quantifiés en SFE-GC-MS au cours du temps.



**Figure 124.** Somme des concentrations des espèces quantifiée en SFE-GC-MS dans les différentes conditions de vieillissement. L'évolution de l'humidifié relative est représentée par un trait plein bleu et la formation du nuage par une ligne bleue en pointillé. Les carrés blancs représentent les mesures effectuées dans le système de référence.

D'après ces mesures, à la fin des expériences, environ 10% de la masse totale de l'AOS est quantifiée dans le système de référence et en présence d'irradiation. En présence d'humidité, cette quantité représente environ 15% de la masse totale et environ 20% en présence de particules d'ensemencement.

On remarque tout d'abord que la somme des composés quantifiés est systématiquement supérieure en début de vieillissement (environ 30% du total) ce qui met en évidence une disparition de la matière détectable en SFE-GC-MS au cours du temps. Connaissant les limites de la SFE-GC-MS, il est possible d'affirmer que les composés qui constituent cette fraction sont des molécules de grande taille comme les oligomères ou des composés plutôt volatils. Il est cependant difficile d'évaluer la part des nombreux composés quantifiés en UPLC-MS car il n'a pas été possible de quantifier leur concentration de manière absolue dans l'AOS. De précédentes études ont montré que cette fraction restante pourrait être largement

constituée d'oligomères (Hall et Johnston, 2011). Ainsi, la quantification des oligomères identifiés mais aussi des molécules proposés au cours de ces travaux permettrait d'améliorer la quantification du reste de la matière particulaire.

Compte tenu de la dispersion des mesures, la comparaison entre la somme des composés quantifiés en présence d'irradiation et dans le système de référence ne montre pas de différence nette sur l'ensemble du vieillissement. Cependant, nous avons pu voir que la nature des espèces constituant ces deux AOS sont différentes. Le vieillissement dans le noir étant principalement influencé par l'oligomérisation, alors qu'en présence d'irradiation, la fonctionnalisation et le fractionnement sont favorisés.

La différence entre la somme des composés quantifiés en présence d'humidité et dans le système de référence montre que la quantité de composés identifiables en SFE-GC-MS est significativement plus grande en présence d'humidité dans la chambre de simulation. Ceci montre clairement que l'humidité relative a une influence sur la composition chimique de l'AOS au cours de son vieillissement.

Enfin, dans le cas des expériences menées en présence de particules d'ensemencement, on retrouve la tendance indiquant une consommation rapide des espèces quantifiables en SFE-GC-MS pour former des composés non quantifiables. Si on considère que ces dernières espèces sont majoritairement des oligomères, cela confirme l'effet catalytique de l'acidité sur la réactivité en phase condensée.

## Conclusions et perspectives

L'aérosol organique secondaire représente une fraction importante de l'aérosol atmosphérique. L'implication de cette fraction dans la dégradation de la qualité de l'air est encore en partie entourée d'incertitudes. Ces incertitudes ont principalement pour origine une connaissance lacunaire de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire et des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de sa formation, et plus encore durant son vieillissement dans l'atmosphère. De ce fait, l'amélioration de la description de ces processus est nécessaire afin d'améliorer la modélisation de l'aérosol organique secondaire, la compréhension de ses propriétés et ses impacts.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était de mettre en évidence les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la formation et du vieillissement de l'aérosol organique secondaire dans l'atmosphère, à partir d'expériences réalisées en chambre de simulation. Nous avons donc sélectionné des processus susceptibles d'influencer la composition chimique de l'AOS tels que la présence d'ozone, d'irradiation, la formation d'un nuage et la présence de particules inorganiques préexistantes. L'influence de chacune de ces conditions a été étudiée en chambre de simulation, sur un AOS formé à partir de l'ozonolyse d'un précurseur représentatif de l'AOS atmosphérique (l' $\alpha$ -pinène). Dans un même temps, la concentration des espèces moléculaires présentes dans le mélange réactionnel a été suivie au cours du temps afin d'identifier les espèces présentes et de retrouver les mécanismes permettant d'expliquer leur formation ou leur consommation. Ces expériences ont été menées dans la chambre de simulation CESAM, qui est l'outil idéal pour étudier non seulement la formation mais également le vieillissement de l'AOS en conditions contrôlées.

Pour élucider la composition chimique des particules, la stratégie analytique mise en œuvre repose sur la combinaison de deux instruments complémentaires. La SFE-GC-MS est un instrument analytique qui a été développé dans le but de répondre aux contraintes posées par l'analyse de l'AOS. En effet, l'AOS est composé de molécules à l'état de traces présentant une grande diversité en termes de masse moléculaire, de fonctionnalité et de polarité. Au cours de ce travail, nous avons participé à la caractérisation des performances analytiques de cet instrument qui avait fait l'objet de plusieurs modifications au cours de précédents travaux. Nous avons également comparé les performances de la SFE-GC-MS avec d'autres instruments utilisés dans le cadre de l'analyse de l'AOS. Ce travail nous a permis de mettre en évidence la spécificité de la SFE-GC-MS à quantifier, avec des incertitudes proches des autres techniques utilisées, la présence d'espèces très fonctionnalisées qui constituent une fraction très importante de l'AOS. Nous avons également constaté le besoin d'utiliser une technique d'analyse complémentaire, l'UPLC-MS, dans le but de détecter des espèces complémentaires de haut poids moléculaire comme les oligomères.

Nous avons également pu constater que si l'utilisation d'une réaction de fonctionnalisation au cours de l'analyse de l'AOS a pour effet d'apporter des informations sur la structure des composés détectés et de faciliter leur analyse, elle a aussi pour conséquence de rendre difficile l'identification de ces composés par comparaison du spectre de masse de la molécule fonctionnalisée avec celui du composé brut ou analysé avec une autre méthode de fonctionnalisation. L'identification d'espèces jusqu'à présent détectées sans fonctionnalisation ou avec un réactif différent nous a permis de produire des spectres de masse qui ont alimenté une base de données spectrales construite dans le but de faciliter l'identification de la matière organique particulaire.

A partir de la fraction de l'AOS identifiée au cours du temps, différentes voies d'évolution de la matière ont été mises en évidence en fonction des conditions de vieillissement. Ainsi, nous avons constaté que lorsque l'AOS formé par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène vieillit en présence d'un excès d'ozone dans le noir, sa réactivité est principalement pilotée par la formation de dimères au détriment de la formation d'espèces plus oxydées.

En présence d'irradiation, il a été mis en évidence une diminution de la formation d'oligomères par rapport aux précédentes conditions ainsi qu'une plus grande formation d'espèces très oxydées. Un plus grand fractionnement de la matière particulaire a également été mis en évidence lorsque l'AOS est irradié en présence d'un excès d'ozone.

En présence de la formation d'un nuage et d'une haute humidité relative, il a également été constaté une réduction de la concentration des dimères et une disparition totale d'un dimère formé par hémiacétalisation. Cependant, il n'a pas été possible de dire si ces réductions sont l'effet d'un déplacement des équilibres de réaction vers la formation d'espèces plus grosses, car elles n'ont pas été détectées, ou s'il s'agit vraiment d'une inhibition des réactions de dimérisation. De plus, une plus grande formation d'espèces très oxydées a été observée par rapport au système traditionnel en condition sèche, montrant que la fonctionnalisation est plus importante en présence d'humidité qui peut être attribuée à une réactivité spécifique en conditions humides ou à la modification du partage de ces espèces entre les phases gazeuse et particulaire. Il n'a pas été mis en évidence d'effet de la formation d'un nuage de manière répétable sur la composition chimique de l'AOS. La très faible durée de vie du nuage (moins d'une minute) est la principale raison qui nous permet de penser que celui-ci n'a sans doute pas eu le temps d'influencer la chimie au sein des particules. Ces modifications ont donc essentiellement été attribuées à la présence d'humidité relative.

Enfin, l'effet de la présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifiées a également été étudié. Au cours de ces expériences, nous avons constaté une augmentation de la rapidité des processus de transformation de la matière organique au sein des particules, en comparaison avec les expériences menées sans particule d'ensemencement. Cette accélération met en évidence l'effet de la catalyse acide sur les réactions qui peuvent avoir lieu en phase condensée comme l'oligomérisation ou

l'oxydation par les peroxydes. La prise en compte de l'acidité des particules semble donc être nécessaire pour évaluer correctement la cinétique de réaction au sein de l'AOS.

D'une manière générale, la formation d'espèces très oxydées de type LV-OOA au cours du vieillissement a principalement été observées en présence de lumière, d'humidité et de particules de sulfates d'ammonium acidifiées. Compte tenu de l'importance de ces espèces dans la composition de l'AOS mesuré sur le terrain, il paraît important de prendre en compte ces conditions de vieillissement au cours des études de l'AOS aussi bien en chambre de simulation que dans les modèles numériques.

Nous avons également observé la présence d'un composé présentant une double liaison carbone-carbone vis à vis de son oxydation dans un milieu pourtant très réactif. Ce résultat surprenant suggère que la matière organique particulaire peut s'organiser en formant différentes couches dans lesquelles les composés peuvent être protégés des oxydants et ainsi influencer l'évolution de sa composition chimique. La morphologie de l'AOS doit donc être prise en compte dans la simulation de la réactivité au sein de l'AOS afin de ne pas surestimer le nombre de réactions ayant lieu dans la matière particulaire.

Ces travaux ont également permis de proposer de nouvelles voies de réaction permettant d'expliquer la formation de produits comme l'acide 3-hydroxyglutarique ou l'acide 3-isopropylpentandioïque. D'autres composés dont la formation avait déjà été proposée en présence de NO ont été modifiés afin de prendre en compte l'absence de ce réactif au cours de nos expériences. Ces expériences n'ont toutefois pas permis de quantifier les rapports de branchement des différentes réactions en raison de la complexité du système chimique.

La quantification de la matière organique particulaire au cours des expériences de simulation a également permis de construire une banque de données permettant de calculer des rendements de formation au cours du temps pour 16 composés qui ont été identifiés. Ces résultats ainsi que les informations apportées par la mise en évidence des processus de fonctionnalisation, oligomérisation, fragmentation en fonction des conditions de vieillissement pourront être utilisés dans le cadre d'autres études de l'AOS formé par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. En effet, les connaissances apportées par cette étude sur la composition chimique de l'AOS et son évolution au cours du vieillissement devraient ainsi permettre de mieux comprendre l'évolution de ses propriétés chimiques.

Enfin, les concentrations des composés mesurées en chambre de simulation ont été comparées aux concentrations calculées par le modèle GECKO-A. Ce modèle s'est révélé être plus proche des mesures dans le cas des composés présents en plus forte concentration dans l'AOS. Nous avons également remarqué l'absence de certains composés dans les résultats de la modélisation comme les dimères ou des molécules

issues de réarrangement. L'inclusion des mécanismes produits au cours de ce travail devrait donc améliorer les performances du modèle.

Suite à ces travaux, plusieurs perspectives de recherche entrant dans la continuité de cette étude peuvent être identifiées à court et moyen terme afin de :

- Permettre la prise en compte des mécanismes de formation de molécules en phase condensée dans les modèles ainsi que l'effet du pH et la présence d'une fraction inorganique de l'aérosol afin d'améliorer la modélisation de la composition moléculaire de l'AOS.

- Inclure le vieillissement de l'AOS lors de l'étude de ses différentes propriétés, notamment optiques et hygroscopiques et de relier l'évolution de ces propriétés avec celle de sa composition chimique.

L'identification de certains composés repose sur des interprétations de spectres de masse pouvant être complétées par d'autres analyses faisant appel à la spectrométrie de masse en tandem et la spectrométrie de masse à haute résolution.

Actuellement, jusqu'à 36% de l'AOS a été quantifié. Même si une partie de la masse non quantifiée a été identifiée, il n'en reste pas moins qu'une part non négligeable de l'AOS reste à quantifier et que de nombreuses voies de réaction concernant la part de matière inconnue restent à explorer. L'absence de détection d'organosulfates au cours des expériences menées en présence de sulfate d'ammonium particulaire a mis en avant la nécessité de développer un protocole plus efficace permettant de détecter ces espèces lorsqu'elles sont présentes dans le mélange réactionnel. La préparation de composés étalons est donc indispensable à une validation des identifications proposées ainsi qu'à la quantification des constituants de l'AOS et leur évolution au cours du vieillissement.

Il a été montré que la variation de la concentration du précurseur initial utilisé conduit à une modification de la composition chimique de l'AOS dès sa formation. Il paraît donc nécessaire, d'une part, de caractériser l'évolution de cette différence au cours du vieillissement, et d'autre part, d'observer si les effets des différentes conditions de vieillissement mis en évidence sont dépendants de la concentration initiale de précurseur d'AOS. Enfin, malgré les efforts en termes de simulation atmosphérique expérimentale et d'analyse chimique, la difficile question des niveaux de concentration utilisés reste ouverte et réaffirme le besoin de confronter ce type de données aux résultats de la modélisation et aux mesures de terrains.



## Bibliographie

- Aiken, A. C., P. F. DeCarlo and J. L. Jimenez, "Elemental Analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry." *Anal. Chem.*, **2007**, 79(21): 8350-8358.
- Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda, "Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical smog chamber." *Environ. Sci. Technol.*, **1979**, 13(4): 471-475.
- Alfarra, M. R., J. F. Hamilton, K. P. Wyche, N. Good, M. W. Ward, T. Carr, M. H. Barley, P. S. Monks, M. E. Jenkin and G. B. McFiggans, "The effect of photochemical ageing and initial precursor concentration on the composition and hygroscopic properties of  $\beta$ -caryophyllene secondary organic aerosol." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2012**, 12(1): 2435-2482.
- Allan, J. D., M. R. Alfarra, K. N. Bower, H. Coe, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, P. P. Aalto, M. Kulmala, T. Hyötyläinen, F. Cavalli and A. Laaksonen, "Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer." *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6(2): 315-327.
- Andreae, M. O., "The dark side of aerosols." *Nature*, **2001**, 409(6821): 671-672.
- Andreae, M. O., R. J. Charlson, F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken and W. Maenhaut, "Internal Mixture of Sea Salt, Silicates, and Excess Sulfate in Marine Aerosols." *Science*, **1986**, 232(4758): 1620-1623.
- Andreani-Aksoyoglu, S., J. Keller, A. S. H. Prévôt, U. Baltensperger and J. Flemming, "Secondary aerosols in Switzerland and northern Italy: Modeling and sensitivity studies for summer 2003." *J. Geophys. Res.*, **2008**, 113(D6): D06303.
- Aschmann, S. M., R. Atkinson and J. Arey, "Products of reaction of OH radicals with  $\alpha$ -pinene." *J. Geophys. Res.*, **2002**, 107(D14): 4191.
- Aschmann, S. M., A. Reisseil, R. Atkinson and J. Arey, "Products of the gas phase reactions of the OH radical with  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene in the presence of NO." *J. Geophys. Res.*, **1998**, 103(D19): 25553-25561.
- Atkinson, R. and J. Arey, "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds." *Chem. Rev.*, **2003**, 103(12): 4605-4638.
- Atkinson, R., D. Hasegawa and S. M. Aschmann, "Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related compounds at 296  $\pm$  2 K." *Int. J. Chem. Kin.*, **1990**, 22(8): 871-887.
- Aumont, B., S. Szopa and S. Madronich, "Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach." *Atmos. Chem. Phys.*, **2005**, 5(9): 2497-2517.
- Balkanski, Y. J., D. J. Jacob, G. M. Gardner, W. C. Graustein and K. K. Turekian, "Transport and Residence Times of Tropospheric Aerosols Inferred from a Global Three-Dimensional Simulation of <sup>210</sup>Pb." *J. Geophys. Res.*, **1993**, 98(D11): 20573-20586.

- Baltensperger, U., M. Kalberer, J. Dommen, D. Paulsen, M. R. Alfarra, H. Coe, R. Fisseha, A. Gascho, M. Gysel, S. Nyeki, M. Sax, M. Steinbacher, A. S. H. Prevot, S. Sjogren, E. Weingartner and R. Zenobi, "Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors." *Faraday Dis.*, **2005**, 130: 265-278.
- Barnes, I., V. Bastian, K. H. Becker, E. H. Fink and F. Zabel, "Reactivity studies of organic substances towards hydroxyl radicals under atmospheric conditions." *Atmos. Environ. (1967)*, **1982**, 16(3): 545-550.
- Bateman, A. P., S. A. Nizkorodov, J. Laskin and A. Laskin, "Photolytic processing of secondary organic aerosols dissolved in cloud droplets." *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13(26): 12199-12212.
- Bauer, S. E. and S. Menon, "Aerosol direct, indirect, semidirect, and surface albedo effects from sector contributions based on the IPCC AR5 emissions for preindustrial and present-day conditions." *J. Geophys. Res.*, **2012**, 117(D1): D01206.
- Behnke, W., W. Holländer, W. Koch, F. Nolting and C. Zetzsch, "A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols." *Atmos. Environ. (1967)*, **1988**, 22(6): 1113-1120.
- Bonn, B. and G. K. Moortgat, "New particle formation during  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene oxidation by  $O_3$ , OH and  $NO_3$ , and the influence of water vapour: particle size distribution studies." *Atmos. Chem. Phys. J1 - ACP*, **2002**, 2(3): 183-196.
- Bonn, B. and G. K. Moortgat, "Sesquiterpene ozonolysis: Origin of atmospheric new particle formation from biogenic hydrocarbons." *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30(11): 1585.
- Bonn, B., G. Schuster and G. K. Moortgat, "Influence of Water Vapor on the Process of New Particle Formation during Monoterpene Ozonolysis." *J. Phys. Chem A.*, **2002**, 106(12): 2869-2881.
- Bouvier-Brown, N. C., A. H. Goldstein, J. B. Gilman, W. C. Kuster and J. A. de Gouw, "In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes, and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: implications for gas- and particle-phase chemistry." *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9(15): 5505-5518.
- Burkhardt, J., K. Koch and H. Kaiser, "Deliquescence of Deposited Atmospheric Particles on Leaf Surfaces." *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, **2001**, 1(9): 313-321.
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G., *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*, **2002**. New York, Oxford University Press.
- Camredon, M., J. F. Hamilton, M. S. Alam, K. P. Wyche, T. Carr, I. R. White, P. S. Monks, A. R. Rickard and W. J. Bloss, "Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark  $\alpha$ -pinene ozonolysis." *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10(6): 2893-2917.
- Capouet, M., J. F. Müller, K. Ceulemans, S. Compornolle, L. Vereecken and J. Peeters, "Modeling aerosol formation in  $\alpha$ -pinene photo-oxidation experiments." *J. Geophys. Res.*, **2008**, 113(D2): D02308.

- Carlton, A. G., B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H.-J. Lim and B. Ervens, "Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments." *Atmos. Environ.*, **2007**, 41(35): 7588-7602.
- Carter, W., C. University of California . Statewide Air Pollution Research and R. C. o. E. C. f. E. R. a. T. University of California, *Environmental Chamber Studies of Atmospheric Reactivities of Volatile Organic Compounds: Effects of Varying Chamber and Light Source*, **1995**, Statewide Air Pollution Research Center.
- Carter, W. P. L., D. R. Cocker, D. R. Fitz, I. L. Malkina, K. Bumiller, C. G. Sauer, J. T. Pisano, C. Bufalino and C. Song, "A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation." *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(40): 7768-7788.
- Chan, M. N., A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, J. D. Surratt and J. H. Seinfeld, "Modeling of secondary organic aerosol yields from laboratory chamber data." *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9(15): 5669-5680.
- Chan, M. N., J. D. Surratt, M. Claeys, E. S. Edgerton, R. L. Tanner, S. L. Shaw, M. Zheng, E. M. Knipping, N. C. Eddingsaas, P. O. Wennberg and J. H. Seinfeld, "Characterization and Quantification of Isoprene-Derived Epoxydiols in Ambient Aerosol in the Southeastern United States." *Environ. Sci. Technol.*, **2010b**, 44(12): 4590-4596.
- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae and S. G. Warren, "Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate." *Nature*, **1987**, 326(6114): 655-661.
- Chen, X., P. K. Hopke and W. P. L. Carter, "Secondary Organic Aerosol from Ozonolysis of Biogenic Volatile Organic Compounds: Chamber Studies of Particle and Reactive Oxygen Species Formation." *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(1): 276-282.
- Cheng, Y. S., H. C. Yeh, R. A. Guilmette, S. Q. Simpson, K. H. Cheng and D. L. Swift, "Nasal Deposition of Ultrafine Particles in Human Volunteers and Its Relationship to Airway Geometry." *Aerosol Sci. Technol.*, **1996**, 25(3): 274-291.
- Chhabra, P. S., N. L. Ng, M. R. Canagaratna, A. L. Corrigan, L. M. Russell, D. R. Worsnop, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol." *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11(17): 8827-8845.
- Chiappini, L. (**2006**). Développement d'une technique d'analyse pour l'étude de la composition chimique et des voies de formation de l'aérosol organique secondaire en atmosphère simulée. *LISA*. Créteil, Université Paris 7 - Denis Diderot.
- Chiappini, L., N. Carrasco, B. Temine, B. Picquet-Varrault, R. Durand-Jolibois, J. C. Wenger and J. Doussin (**2006**). Gaseous and Particulate Products from the Atmospheric Ozonolysis of a Biogenic Hydrocarbon, Sabinene. 3: 286-296.
- Chung, M. Y., R. A. Lazaro, D. Lim, J. Jackson, J. Lyon, D. Rendulic and A. S. Hasson, "Aerosol-Borne Quinones and Reactive Oxygen Species Generation by Particulate Matter Extracts." *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(16): 4880-4886.
- Claeys, M., Y. Iinuma, R. Szmigielski, J. D. Surratt, F. Blockhuys, C. Van Alsenoy, O. Boge, B. Sierau, Y. Gomez-Gonzalez, R. Vermeylen, P. Van der Veken, M. Shahgholi, A. W. H. Chan, H. Herrmann, J. H. Seinfeld and W. Maenhaut, "Terpenylic Acid and Related Compounds from the Oxidation of  $\alpha$ -Pinene: Implications for New Particle Formation and Growth above Forests." *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(18): 6976-6982.

- Claeys, M., R. Szmigielski, I. Kourtchev, P. Van der Veken, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Jaoui, T. E. Kleindienst, M. Lewandowski, J. H. Offenberg and E. O. Edney, "Hydroxycarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of  $\alpha$ -Pinene." *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(5): 1628-1634.
- Claeys, M., W. Wang, A. C. Ion, I. Kourtchev, A. Gelencsér and W. Maenhaut, "Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide." *Atmos. Environ.*, **2004**, 38(25): 4093-4098.
- Clayden, J., N. Greeves and S. Warren, *Org. Chem.*, **2012**, OUP Oxford.
- Clements, A. L. and J. H. Seinfeld, "Detection and quantification of 2-methyltetrols in ambient aerosol in the southeastern United States." *Atmos. Environ.*, **2007**, 41(9): 1825-1830.
- Cocker, D. R., S. L. Clegg, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I:  $\alpha$ -pinene/ozone system." *Atmos. Environ.*, **2001**, 35(35): 6049-6072.
- Cocker, D. R., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "State-of-the-Art Chamber Facility for Studying Atmospheric Aerosol Chemistry." *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35(12): 2594-2601.
- Criegee, R., "Mechanism of Ozonolysis." *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1975**, 14(11): 745-752.
- Czoschke, N. M. and M. Jang, "Acidity effects on the formation of  $\alpha$ -pinene ozone SOA in the presence of inorganic seed." *Atmos. Environ.*, **2006**, 40(23): 4370-4380.
- David, F., P. Sandra, B. Tienpont, F. Vanwalleghem, M. Ikonou and C. Staples, *Anal. Methods Rev.*
- Series Anthropogenic Compounds, **2003**, Springer Berlin / Heidelberg. 3Q: 9-56.
- Davidson, C. I., R. F. Phalen and P. A. Solomon, "Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review." **2005**, 39(8): 737 - 749.
- Delmas, R., G. Mégie and V. H. Peuch, *Physique et chimie de l'atmosphère*, **2005**, Belin.
- Desqueyroux, H. and I. Momas, *Pollution atmosphérique et santé : une synthèse des études longitudinales de panel publiées de 1987 à 1998*, **1999**. Issy les Moulineaux, FRANCE, Elsevier Masson.
- Docherty, K. S., K. Kumboonlert, I. J. Lee and P. J. Ziemann, "Gas chromatography of trimethylsilyl derivatives of methoxyalkyl hydroperoxides formed in alkene-O<sub>3</sub> reactions." *J. Chrom. A*, **2004**, 1029(1-2): 205-215.
- Docherty, K. S., E. A. Stone, I. M. Ulbrich, P. F. DeCarlo, D. C. Snyder, J. J. Schauer, R. E. Peltier, R. J. Weber, S. M. Murphy, J. H. Seinfeld, B. D. Grover, D. J. Eatough and J. L. Jimenez, "Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1)." *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(20): 7655-7662.

- Dockery, D. W., C. A. Pope, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris and F. E. Speizer (1993). An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. 329: 1753-1759.
- Donahue, N. M., S. A. Epstein, S. N. Pandis and A. L. Robinson, "A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2010**, 10(10): 24091-24133.
- Doussin, F. J., Ritz, D., J. Durand, R. Monod, A. Carlier and P., "Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry : New developments in the analytical device.", *Analisis*, **1997**, 25(7)
- Ebner, P., *Pollution par les particules atmosphériques : état des connaissances et perspectives de recherche*, **2005**, Primequal-Predit.
- Eddingsaas, N. C., C. L. Loza, L. D. Yee, J. H. Seinfeld and P. O. Wennberg, " $\alpha$ -pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 1: Gas-phase composition in low- and high-NO<sub>x</sub> environments." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2012**, 12(3): 6447-6483.
- El Haddad, I., N. Marchand, B. Temime-Roussel, H. Wortham, C. Piot, J. L. Besombes, C. Baduel, D. Voisin, A. Armengaud and J. L. Jaffrezo, "Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille." *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11(5): 2059-2079.
- Emery, C., "Beijing Pollution puts laser monitoring systems through its paces." *EQuad News*, **2009**, 21(1): 11-13.
- Ervens, B., B. J. Turpin and R. J. Weber, "Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2011**, 11(8): 22301-22383.
- Eyglunet, G. (2007). TDCIAMS (Thermal desorption Chemical Ionization Aerosol Mass Spectrometer) : Analyse en ligne de l'Aerosol Organique - développement et applications. *Laboratoire de Chimie Environnement*. Marseille, Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Finlayson-Pitts, B. J. a. J. N. P. J., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* **2000**.
- Franck, U., O. Herbarth, S. Röder, U. Schlink, M. Borte, U. Diez, K. Ursula and I. Lehmann, "Respiratory effects of indoor particles in young children are size dependent." *Sci. Total Environ.*, **2011**, 409(9): 1621-1631.
- Gao, Song, Keywood, Melita, Ng, L. Nga, Surratt, Jason, Varutbangkul, Varuntida, Bahreini, Roya, Flagan, C. Richard, Seinfeld and H. John, *Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and  $\alpha$ -pinene*, **2004a**. Washington, DC, ETATS-UNIS, American Chemical Society.
- Gao, S., N. L. Ng, M. Keywood, V. Varutbangkul, R. Bahreini, A. Nenes, J. He, K. Y. Yoo, J. L. Beauchamp, R. P. Hodyss, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol." *Environ. Sci. Technol.*, **2004b**, 38(24): 6582-6589.

- Gao, S., J. D. Surratt, E. M. Knipping, E. S. Edgerton, M. Shahgholi and J. H. Seinfeld, "Characterization of polar organic components in fine aerosols in the southeastern United States: Identity, origin, and evolution." *J. Geophys. Res.*, **2006**, 111(D14314)
- Gelencsér, A., A. Hoffer, Z. Krivácsy, G. Kiss, A. Molnár and E. Mészáros, "On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol." *J. Geophys. Res.*, **2002**, 107(D12): 4137.
- Glasius, M., M. Duane and B. R. Larsen, "Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry." *J. Chromatogr. A*, **1999**, 833(2): 121-135.
- Glasius, M., M. Lahaniati, A. Calogirou, D. Di Bella, N. R. Jensen, J. Hjorth, D. Kotzias and B. R. Larsen, "Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone." *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34(6): 1001-1010.
- Gómez-González, Y., J. D. Surratt, F. Cuyckens, R. Szmigielski, R. Vermeylen, M. Jaoui, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, F. Blockhuys, C. Van Alsenoy, W. Maenhaut and M. Claeys, "Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry." *J. Mass Spectrom.*, **2008**, 43(3): 371-382.
- Graber, E. R. and Y. Rudich, "Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review." *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6(3): 729-753.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker, III, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons." *J. Geophys. Res.*, **1999**, 104(D3): 3555-3567.
- Grosjean, D. and J. H. Seinfeld, "Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols." *Atmos. Environ. (1967)*, **1989**, 23(8): 1733-1747.
- Grosjean, D., E. L. Williams, E. Grosjean, J. M. Andino and J. H. Seinfeld, "Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: reaction of ozone with .beta.-pinene, D-limonene and trans-caryophyllene." *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, 27(13): 2754-2758.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman, "A global model of natural volatile organic compound emissions." *J. Geophys. Res.*, **1995**, 100(D5): 8873-8892.
- Hall, W. A. and M. V. Johnston, "Oligomer Content of  $\alpha$ -Pinene Secondary Organic Aerosol." *Aerosol Sci. Technol.*, **2011**, 45(1): 37-45.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski and J. Wildt, "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2009**, 9(1): 3555-3762.
- Hamilton, J. F., P. J. Webb, A. C. Lewis, J. R. Hopkins, S. Smith and P. Davy, "Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS." *Atmos. Chem. Phys.*, **2004**, 4(5): 1279-1290.

- Hamilton, J. F., P. J. Webb, A. C. Lewis and M. M. Reviejo, "Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals." *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(38): 7263-7275.
- Hao, L. Q., P. Piriälä, P. Tiitta, S. Romakkaniemi, P. Vaattovaara, M. K. Kajos, J. Rinne, J. Heijari, A. Kortelainen, P. Miettinen, J. H. Kroll, J. K. Holopainen, J. N. Smith, J. Joutsensaari, M. Kulmala, D. R. Worsnop and A. Laaksonen, "New particle formation from the oxidation of direct emissions of pine seedlings." *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9(20): 8121-8137.
- Harrison, R. M. and J. Yin, "Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?" *The Science of The Total Environment*, **2000**, 249(1-3): 85-101.
- Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama and H. j. Akimoto, "Reactions of ozone with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in air: yields of gaseous and particulate products." *J. Geophys. Res.*, **1989**, 94(D10): 13013-13024.
- Hawkins, L. N., L. M. Russell, D. S. Covert, P. K. Quinn and T. S. Bates, "Carboxylic acids, sulfates, and organosulfates in processed continental organic aerosol over the southeast Pacific Ocean during VOCALS-REx 2008." *J. Geophys. Res.*, **2010**, 115(D13): D13201.
- Heald, C. L., J. H. Kroll, J. L. Jimenez, K. S. Docherty, P. F. DeCarlo, A. C. Aiken, Q. Chen, S. T. Martin, D. K. Farmer and P. Artaxo, "A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere." *Geophys. Res. Lett.*, **2010**, 37(8): L08803.
- Henry, K. M. and N. M. Donahue, "Photochemical Aging of  $\alpha$ -Pinene Secondary Organic Aerosol: Effects of OH Radical Sources and Photolysis." *J. Phys. Chem A.*, **2012**, 116(24): 5932-5940.
- Hodzic, A., J. L. Jimenez, S. Madronich, M. R. Canagaratna, P. F. DeCarlo, L. Kleinman and J. Fast, "Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation." *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10(12): 5491-5514.
- Hoffmann, T., R. Bandur, U. Marggraf and M. Linscheid, "Molecular composition of organic aerosols formed in the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes." *J. Geophys. Res.*, **1998**, 103(D19): 25569-25578.
- Hoffmann, T., J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons." *J. Atmos. Chem.*, **1997**, 26(2): 189-222.
- Holman, R. W., "Named Organic Reactions, 2nd Edition (Laue, Thomas; Plagens, Andreas)." *J. Chem. Educ.*, **2005**, 82(12): 1780.
- ICRP, *Annals of the ICRP Publication 66: Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection*, **1994**. Pergamon, Elsevier.
- Iinuma, Y., O. Böge, T. Gnauk and H. Herrmann, "Aerosol-chamber study of the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products." *Atmos. Environ.*, **2004**, 38(5): 761-773.

- Iinuma, Y., O. Boge, A. Kahnt and H. Herrmann, "Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides." *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, 11(36): 7985-7997.
- Iinuma, Y., C. Müller, T. Berndt, O. Böge, M. Claeys and H. Herrmann, "Evidence for the Existence of Organosulfates from  $\beta$ -Pinene Ozonolysis in Ambient Secondary Organic Aerosol." *Environ. Sci. Technol.*, **2007a**, 41(19): 6678-6683.
- Iinuma, Y., C. Müller, O. Böge, T. Gnauk and H. Herrmann, "The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions." *Atmos. Environ.*, **2007b**, 41(27): 5571-5583.
- Isaacman, G., D. R. Worton, N. M. Kreisberg, C. J. Hennigan, A. P. Teng, S. V. Hering, A. L. Robinson, N. M. Donahue and A. H. Goldstein, "Understanding evolution of product composition and volatility distribution through in situ GC $\times$ GC analysis: a case study of longifolene ozonolysis." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2011**, 11(1): 53-89.
- Jacobson, M. C., H. C. Hansson, K. J. Noone and R. J. Charlson, "Organic Atmospheric Aerosols: Review and State of the Science." *Rev. Geophys.*, **2000**, 38(2): 267-294.
- Jang, M., N. M. Czoschke, S. Lee and R. M. Kamens, "Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions.", *Science*, **2002**, 298(5594): 814-817.
- Jang, M. and R. M. Kamens, "Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone." *Atmos. Environ.*, **1999**, 33(3): 459-474.
- Jaoui, M. and R. M. Kamens, "Mass balance of gaseous and particulate products analysis from  $\alpha$ -pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight " *J. Geophys. Res.*, **2001**, 106(D12): 12541-12558.
- Jaoui, M. and R. M. Kamens, "Gaseous and Particulate Oxidation Products Analysis of a Mixture of  $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene/O<sub>3</sub>/Air in the Absence of Light and  $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene/NO<sub>x</sub>/Air in the Presence of Natural Sunlight." *J. Atmos. Chem.*, **2003a**, 44(3): 259-297.
- Jaoui, M. and R. M. Kamens, "Gas phase photolysis of pinonaldehyde in the presence of sunlight." *Atmos. Environ.*, **2003b**, 37(13): 1835-1851.
- Jaoui, M., T. E. Kleindienst, M. Lewandowski, J. H. Offenberg and E. O. Edney, "Identification and Quantification of Aerosol Polar Oxygenated Compounds Bearing Carboxylic or Hydroxyl Groups. 2. Organic Tracer Compounds from Monoterpenes." *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(15): 5661-5673.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders and M. J. Pilling, "The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development." *Atmos. Environ.*, **1997**, 31(1): 81-104.
- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J.

- T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger and D. R. Worsnop, "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere.", *Science*, **2009**, 326(5959): 1525-1529.
- Johnson, D., M. E. Jenkin, K. Wirtz and M. Martin-Reviejo, "Simulating the Formation of Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Toluene." *Environ. Chem.*, **2004**, 1(3): 150-165.
- Kalberer, M., M. Sax and V. Samburova, "Molecular Size Evolution of Oligomers in Organic Aerosols Collected in Urban Atmospheres and Generated in a Smog Chamber." *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(19): 5917-5922.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou and J. Wilson, "Organic aerosol and global climate modelling: a review." *Atmos. Chem. Phys. J1 - ACP*, **2005**, 5(4): 1053-1123.
- Katrib, Y., G. Biskos, P. R. Buseck, P. Davidovits, J. T. Jayne, M. Mochida, M. E. Wise, D. R. Worsnop and S. T. Martin, "Ozonolysis of Mixed Oleic-Acid/Stearic-Acid Particles: Reaction Kinetics and Chemical Morphology." *J. Phys. Chem A.*, **2005**, 109(48): 10910-10919.
- Kaufman, Y. J. and D. Tanre, "Effect of variations in super-saturation on the formation of cloud condensation nuclei." *Nature*, **1994**, 369(6475): 45-48.
- Kelly, N. A., K. L. Olson and C. A. Wong, "Tests for fluorocarbon and other organic vapor release by fluorocarbon film bags." *Journal Name: Environ. Sci. Technol.*, **1985**, 19(4): 361-364.
- Kiehl, J. T., "Twentieth century climate model response and climate sensitivity." *Geophys. Res. Lett.*, **2007**, 34(22): L22710.
- Kim, H., B. Barkey and S. E. Paulson, "Real refractive indices of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene and toluene secondary organic aerosols generated from ozonolysis and photo-oxidation." *J. Geophys. Res.*, **2010**, 115(D24): D24212.
- Klems, J. P., C. A. Zordan, M. R. Pennington and M. V. Johnston, "Chemical Composition of Ambient Nanoparticles on a Particle-by-Particle Basis." *Anal. Chem.*, **2012**, 84(5): 2253-2259.
- Knapp, D. R., *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, **1979**. New York, Wiley.
- Knobel, H. H., C.-J. Chen and K.-Y. Liang, "Sudden Infant Death Syndrome in Relation to Weather and Optimetrically Measured Air Pollution in Taiwan.", *Pediatrics*, **1995**, 96(6): 1106-1110.
- Koch, D., T. C. Bond, D. Streets, N. Unger and G. R. van der Werf, "Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors." *J. Geophys. Res.*, **2007**, 112(D2): D02205.
- Koch, D. and A. D. Del Genio, "Black carbon semi-direct effects on cloud cover: review and synthesis." *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10(16): 7685-7696.
- Koch, S., R. Winterhalter, E. Uherek, A. Koloff, P. Neeb and G. K. Moortgat, "Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes." *Atmos. Environ.*, **2000**, 34(23): 4031-4042.

- Kostenidou, E., R. K. Pathak and S. N. Pandis, "An Algorithm for the Calculation of Secondary Organic Aerosol Density Combining AMS and SMPS Data." *Aerosol Sci. Technol.*, **2007**, 41(11): 1002-1010.
- Kristensen, K., K. L. Enggrob, S. M. King, D. R. Worton, S. M. Platt, R. Mortensen, T. Rosenoern, J. D. Surratt, M. Bilde, A. H. Goldstein and M. Glasius, "Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2012**, 12(8): 22103-22137.
- Kroll, J. H., N. M. Donahue, J. L. Jimenez, S. H. Kessler, M. R. Canagaratna, K. R. Wilson, K. E. Altieri, L. R. Mazzoleni, A. S. Wozniak, H. Bluhm, E. R. Mysak, J. D. Smith, C. E. Kolb and D. R. Worsnop, "Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol." *Nat Chem*, **2011**, 3(2): 133-139.
- Kroll, J. H. and J. H. Seinfeld, "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere." *Atmos. Environ.*, **2008**, 42(16): 3593-3624.
- Kulmala, Markku, Kerminen, M. Veli, Anttila, Tatu, Laaksonen, Ari, O'Dowd and D. Colin, *Organic aerosol formation via sulphate cluster activation*, **2004**. Washington, DC, ETATS-UNIS, American Geophysical Union.
- Kulmala, M., L. Pirjola and J. M. Makela, "Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles." *Nature*, **2000**, 404(6773): 66-69.
- Laity, J. L., "Smog chamber study comparing blacklight fluorescent lamps with natural sunlight." *Environ. Sci. Technol.*, **1971**, 5(12): 1218-1220.
- Larsen, B. R., D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen and J. Hjorth, "Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products." *J. Atmos. Chem.*, **2001**, 38(3): 231-276.
- Lee, A., A. H. Goldstein, M. D. Keywood, S. Gao, V. Varutbangkul, R. Bahreini, N. L. Ng, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes." *J. Geophys. Res.*, **2006a**, 111(D7): D07302.
- Lewandowski, M., M. Jaoui, J. H. Offenberg, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, R. J. Sheesley and J. J. Schauer, "Primary and Secondary Contributions to Ambient PM in the Midwestern United States." *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(9): 3303-3309.
- Lewis, E. R. and S. E. Schwartz, *Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements and Models : a Critical Review*, **2004**, American Geophysical Union.
- Li, Q., D. Hu, S. Leungsakul and R. M. Kamens, "Large outdoor chamber experiments and computer simulations: (I) Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a mixture of d-limonene and  $\alpha$ -pinene." *Atmos. Environ.*, **2007**, 41(40): 9341-9352.
- Liggio, J. and S.-M. Li, "Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols." *Geophys. Res. Lett.*, **2006a**, 33(13): L13808.
- Liggio, J. and S.-M. Li, "Reactive uptake of pinonaldehyde on acidic aerosols." *J. Geophys. Res.*, **2006b**, 111(D24): D24303.

- Lim, Y. B., Y. Tan, M. J. Perri, S. P. Seitzinger and B. J. Turpin, "Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation." *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10(21): 10521-10539.
- Lin, P., X.-F. Huang, L.-Y. He and J. Zhen Yu, "Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China." *J. Aerosol Sci.*, **2010**, 41(1): 74-87.
- Loeffler, K. W., C. A. Koehler, N. M. Paul and D. O. De Haan, "Oligomer Formation in Evaporating Aqueous Glyoxal and Methyl Glyoxal Solutions." *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(20): 6318-6323.
- Ma, Y., A. T. Russell and G. Marston, "Mechanisms for the formation of secondary organic aerosol components from the gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10(29): 4294-4312.
- Mandre, M., J. Klõšeiko, K. Ots and L. Tuulmets, "Changes in phytomass and nutrient partitioning in young conifers in extreme alkaline growth conditions." *Environ. Pollut.*, **1999**, 105(2): 209-220.
- Matsunaga, A. and P. J. Ziemann, "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): 881-892.
- McIntire, T. M., O. Ryder and B. J. Finlayson-Pitts, "Secondary Ozonide Formation from the Ozone Oxidation of Unsaturated Self-Assembled Monolayers on Zinc Selenide Attenuated Total Reflectance Crystals." *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(25): 11060-11065.
- Mentel, T. F., J. Wildt, A. Kiendler-Scharr, E. Kleist, R. Tillmann, M. Dal Maso, R. Fisseha, T. Hohaus, H. Spahn, R. Uerlings, R. Wegener, P. T. Griffiths, E. Dinar, Y. Rudich and A. Wahner, "Photochemical production of aerosols from real plant emissions." *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9(13): 4387-4406.
- Mie, G., "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen." *Annalen der Physik*, **1908**, 330(3): 377-445.
- Müller, L., M. C. Reinnig, K. H. Naumann, H. Saathoff, T. F. Mentel, N. M. Donahue and T. Hoffmann, "Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging." *Atmos. Chem. Phys.*, **2012**, 12(3): 1483-1496.
- Müller, L., M. C. Reinnig, J. Warnke and T. Hoffmann, "Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/ $\alpha$ -pinene ozonolysis." *Atmos. Chem. Phys.*, **2008**, 8(5): 1423-1433.
- Murphy, D. M., D. J. Cziczo, K. D. Froyd, P. K. Hudson, B. M. Matthew, A. M. Middlebrook, R. E. Peltier, A. Sullivan, D. S. Thomson and R. J. Weber, "Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles." *J. Geophys. Res.*, **2006**, 111(D23): D23S32.
- Nannoolal, Y., J. Rarey and D. Ramjugernath, "Estimation of pure component properties: Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions." *Fluid Phase Equilib.*, **2008**, 269(1-2): 117-133.

- Ng, N. L., P. S. Chhabra, A. W. H. Chan, J. D. Surratt, J. H. Kroll, A. J. Kwan, D. C. McCabe, P. O. Wennberg, A. Sorooshian, S. M. Murphy, N. F. Dalleska, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes." *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7(19): 5159-5174.
- Ng, N. L., J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene." *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7(14): 3909-3922.
- Ng, N. L., J. H. Kroll, M. D. Keywood, R. Bahreini, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, A. Lee and A. H. Goldstein, "Contribution of First- versus Second-Generation Products to Secondary Organic Aerosols Formed in the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons." *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(7): 2283-2297.
- Nozière, B., S. Ekström, T. Alsberg and S. Holmström, "Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols." *Geophys. Res. Lett.*, **2010**, 37(5): L05806.
- Oberdörster, G., Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling and C. Cox, "Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain." *Science*, **2004**, 16(6-7): 9.
- Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields." *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30(8): 2580-2585.
- Odum, J. R., T. P. W. Jungkamp, R. J. Griffin, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld., "The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor", *Science*, **1997**, 276: 96-99.
- Ormeño, E., D. R. Gentner, S. Fares, J. Karlik, J. H. Park and A. H. Goldstein, "Sesquiterpenoid Emissions from Agricultural Crops: Correlations to Monoterpenoid Emissions and Leaf Terpene Content." *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(10): 3758-3764.
- Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **1998**, John Wiley & Sons, Incorporated.
- Pankow, J. F., "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere." *Atmos. Environ.*, **1994a**, 28(2): 185-188.
- Pankow, J. F., "An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol." *Atmos. Environ.*, **1994b**, 28(2): 189-193.
- Paris, R., K. V. Desboeufs and E. Journet, "Variability of dust iron solubility in atmospheric waters: Investigation of the role of oxalate organic complexation." *Atmos. Environ.*, **2011**, 45(36): 6510-6517.
- Pathak, R. K., A. A. Presto, T. E. Lane, C. O. Stanier, N. M. Donahue and S. N. Pandis, "Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: parameterization of secondary organic aerosol mass fraction." *Atmos. Chem. Phys.*, **2007a**, 7(14): 3811-3821.
- Pathak, R. K., C. O. Stanier, N. M. Donahue and S. N. Pandis, "Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene at atmospherically relevant concentrations: Temperature dependence of aerosol mass fractions (yields)." *J. Geophys. Res.*, **2007b**, 112(D3): D03201.

- Penttinen, P., K. L. Timonen, P. Tiittanen, A. Mirme, J. Ruuskanen and J. Pekkanen, "Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics." *European Respiratory Journal*, **2001**, 17(3): 428-435.
- Peters, A., H. E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich and J. Heyder, "Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles.", *Science*, **1997**, 155(4): 1376-83.
- Pinho, P., C. Pio, W. Carter and M. Jenkin, "Evaluation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3.1, using environmental chamber data." *J. Atmos. Chem.*, **2007**, 57(2): 171-202.
- Pio, C., C. Alves and A. Duarte, "Organic components of aerosols in a forested area of central Greece." *Atmos. Environ.*, **2001**, 35(2): 389-401.
- Pope, C. A., "Adverse health effects of air pollutants in a nonsmoking population." *Toxicol.*, **1996**, 111(1-3): 149-155.
- Pope, C. A. and D. W. Dockery, "Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect." *J Air & Waste Manage. Assoc.*, **2006**, 56: 709-742.
- Putaud, J.-P., F. Raes, R. V. Dingenen, E. Brüggemann, M.-C. Facchini, S. Decesari and S. Fuzzi, "A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." *Atmos. Environ.*, **2004**, 38(16): 2561-2577.
- Putaud, J.-P., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. t. Brink, K. Tørseth and A. Wiedensohler, "A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." *Atmos. Environ.*, **2004**, 38(16): 2579-2595.
- Ramanathan, V., P. J. Crutzen, J. T. Kiehl and D. Rosenfeld, "Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle.", *Science*, **2001**, 294(5549): 2119-2124.
- Ravi, S., P. D'Odorico, D. D. Breshears, J. P. Field, A. S. Goudie, T. E. Huxman, J. Li, G. S. Okin, R. J. Swap, A. D. Thomas, S. Van Pelt, J. J. Whicker and T. M. Zobeck, "AEOLIAN PROCESSES AND THE BIOSPHERE." *Rev. Geophys.*, **2011**, 49(3): RG3001.
- Roberts, D. L. and A. Jones, "Climate sensitivity to black carbon aerosol from fossil fuel combustion." *J. Geophys. Res.*, **2004**, 109(D16): D16202.
- Robinson, A. L., N. M. Donahue, M. K. Shrivastava, E. A. Weitkamp, A. M. Sage, A. P. Grieshop, T. E. Lane, J. R. Pierce and S. N. Pandis, "Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging.", *Science*, **2007**, 315(5816): 1259-1262.
- Roemer, Hoek and Brunekreef, "Pollution effects on asthmatic children in Europe, the PEACE study." *Clinical & Experimental Allergy*, **2000**, 30(8): 1067-1075.
- Rudich, Y., N. M. Donahue and T. F. Mentel, "Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies." *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, 58(1): 321-352.

- Saathoff, H., K. H. Naumann, O. Möhler, Å. M. Jonsson, M. Hallquist, A. Kiendler-Scharr, T. F. Mentel, R. Tillmann and U. Schurath, "Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene and limonene." *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9(5): 1551-1577.
- Sabbioni, C., A. Bonazza and G. Zappia, "Damage on hydraulic mortars: the Venice Arsenal." *J. Cultural Heritage*, **2002**, 3(1): 83-88.
- Sabbioni, C., G. Zappia, C. Riontino, M. T. Blanco-Varela, J. Aguilera, F. Puertas, K. V. Balen and E. E. Toumbakari, "Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars." *Atmos. Environ.*, **2001**, 35(3): 539-548.
- Sadezky, A., P. Chaimbault, A. Mellouki, A. Römpp, R. Winterhalter, G. Le Bras and G. K. Moortgat, "Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers." *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6(12): 5009-5024.
- Salo, K., M. Hallquist, A. M. Jonsson, H. Saathoff, K. H. Naumann, C. Spindler, R. Tillmann, H. Fuchs, B. Bohn, F. Rubach, T. F. Mentel, L. Müller, M. Reinnig, T. Hoffmann and N. M. Donahue, "Volatility of secondary organic aerosol during OH radical induced ageing." *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11(21): 11055-11067.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent and M. J. Pilling, "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds." *Atmos. Chem. Phys.*, **2003**, 3(1): 161-180.
- See, S. W., R. Balasubramanian, E. Rianawati, S. Karthikeyan and D. G. Streets, "Characterization and Source Apportionment of Particulate Matter  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  in Sumatra, Indonesia, during a Recent Peat Fire Episode." *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(10): 3488-3494.
- Seinfeld, J. H. and J. F. Pankow, *Atmospheric chemistry and physics*, **1997**.
- Shah, J. J. and H. B. Singh, "Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air: a national VOCs data base." *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22(12): 1381-1388.
- Shilling, J. E., Q. Chen, S. M. King, T. Rosenoern, J. H. Kroll, D. R. Worsnop, P. F. DeCarlo, A. C. Aiken, D. Sueper, J. L. Jimenez and S. T. Martin, "Loading-dependent elemental composition of  $\alpha$ -pinene SOA particles." *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9(3): 771-782.
- Simoneit, B. R. T., "Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion." *Appl. Geochem.*, **2002**, 17(3): 129-162.
- Simoneit, B. R. T., J. J. Schauer, C. G. Nolte, D. R. Oros, V. O. Elias, M. P. Fraser, W. F. Rogge and G. R. Cass, "Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles." *Atmos. Environ.*, **1999**, 33(2): 173-182.
- Slezakova, K., D. Castro, A. Begonha, C. Delerue-Matos, M. d. C. Alvim-Ferraz, S. Morais and M. d. C. Pereira, "Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications." *Microchem. J.*, **2011**, 99(1): 51-59.
- Spicer, C. W., "Smog chamber studies of nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) transformation rate and nitrate precursor relationships." *Environ. Sci. Technol.*, **1983**, 17(2): 112-120.
- Sportisse, B., *Pollution atmosphérique: Des processus à la modélisation*, **2007**, Springer.

- Stanier, C. O., N. Donahue and S. N. Pandis, "Parameterization of secondary organic aerosol mass fractions from smog chamber data." *Atmos. Environ.*, **2008**, 42(10): 2276-2299.
- Stone, E. A., J. Zhou, D. C. Snyder, A. P. Rutter, M. Mieritz and J. J. Schauer, "A Comparison of Summertime Secondary Organic Aerosol Source Contributions at Contrasting Urban Locations." *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(10): 3448-3454.
- Surratt, J. D., Y. Gómez-González, A. W. H. Chan, R. Vermeylen, M. Shahgholi, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, J. H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, W. Maenhaut, M. Claeys, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol." *J. Phys. Chem A.*, **2008**, 112(36): 8345-8378.
- Surratt, J. D., J. H. Kroll, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, M. Claeys, A. Sorooshian, N. L. Ng, J. H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol." *Environ. Sci. Technol.*, **2007a**, 41(2): 517-527.
- Surratt, J. D., M. Lewandowski, J. H. Offenberg, M. Jaoui, T. E. Kleindienst, E. O. Edney and J. H. Seinfeld, "Effect of Acidity on Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene." *Environ. Sci. Technol.*, **2007b**, 41(15): 5363-5369.
- Surratt, J. D., S. M. Murphy, J. H. Kroll, N. L. Ng, L. Hildebrandt, A. Sorooshian, R. Szmigielski, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Claeys, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene." *J. Phys. Chem A.*, **2006**, 110(31): 9665-9690.
- Swift, D. L., N. Montassier, P. K. Hopke, K. Karpen-Hayes, Y.-S. Cheng, S. Yin Fong, Y. Hsu Chi and J. C. Strong, "Inspiratory deposition of ultrafine particles in human nasal replicate cast." *J. Aerosol Sci.*, **1992**, 23(1): 65-72.
- Szmigielski, R., J. D. Surratt, Y. Gómez-González, P. Van der Veken, I. Kourtchev, R. Vermeylen, F. Blockhuys, M. Jaoui, T. E. Kleindienst, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, E. O. Edney, J. H. Seinfeld, W. Maenhaut and M. Claeys, "3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol." *Geophys. Res. Lett.*, **2007**, 34(24): L24811.
- Tolocka, M. P. and B. Turpin, "Contribution of Organosulfur Compounds to Organic Aerosol Mass." *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46(15): 7978-7983.
- Tritscher, T., J. Dommen, P. F. DeCarlo, M. Gysel, P. B. Barmet, A. P. Praplan, E. Weingartner, A. S. H. Prévôt, I. Riipinen, N. M. Donahue and U. Baltensperger, "Volatility and hygroscopicity of aging secondary organic aerosol in a smog chamber." *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11(22): 11477-11496.
- Turnipseed, S. B., A. J. Allentoff and J. A. Thompson, "Analysis of Trimethylsilylperoxy Derivatives of Thermally Labile Hydroperoxides by Gas Chromatography-Mass Spectrometry." *Analytical Biochemistry*, **1993**, 213(2): 218-225.
- Turpin, J. B., Huntzicker and J. J., *Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, 1995*. Kidlington, ROYAUME-UNI, Elsevier.
- Unger, N., D. T. Shindell, D. M. Koch and D. G. Streets, "Air pollution radiative forcing from specific emissions sectors at 2030." *J. Geophys. Res.*, **2008**, 113(D2): D02306.

- Valorso, R., B. Aumont, M. Camredon, T. Raventos-Duran, C. Mouchel-Vallon, N. L. Ng, J. H. Seinfeld, J. Lee-Taylor and S. Madronich, "Explicit modelling of SOA formation from  $\alpha$ -pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation." *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11(14): 6895-6910.
- Varutbangkul, V., F. J. Brechtel, R. Bahreini, N. L. Ng, M. D. Keywood, J. H. Kroll, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, A. Lee and A. H. Goldstein, "Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds." *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6(9): 2367-2388.
- Volkamer, R., J. L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L. T. Molina, D. R. Worsnop and M. J. Molina, "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected." *Geophys. Res. Lett.*, **2006**, 33(17): L17811.
- Volkamer, R., F. San Martini, L. T. Molina, D. Salcedo, J. L. Jimenez and M. J. Molina, "A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol." *Geophys. Res. Lett.*, **2007**, 34(19): L19807.
- Wagner, R., H. Bunz, C. Linke, O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, M. Schnaiter, U. Schurath, I. Barnes and K. Rudzinski, "Chamber Simulations of Cloud Chemistry: The AIDA Chamber Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes.", *Science*, **2006**, 62: 67-82.
- Walser, M. L., J. Park, A. L. Gomez, A. R. Russell and S. A. Nizkorodov, "Photochemical Aging of Secondary Organic Aerosol Particles Generated from the Oxidation of d-Limonene." *J. Phys. Chem A.*, **2007**, 111(10): 1907-1913.
- Wang, J., J. F. Doussin, S. Perrier, E. Perraudin, Y. Katrib, E. Pangui and B. Picquet-Varrault, "Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photochem, aerosol and cloud chemistry research." *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **2011**, 4(1): 315-384.
- White, J. U., "Very long optical paths in air." *J. Opt. Soc. Am.*, **1976**, 66(5): 411-416.
- Wichmann, H.-E., Claudia Spix, Thomas Tuch, Gabriele Wölke, Annette Peters, Joachim Heinrich, Wolfgang G Kreyling, and Joachim Heyder (2000). Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany. Part I: Role of Particle Number and Particle Mass *Report No. 98*. H. Publications, The Health Effects Institute.
- Williams, B. J., A. H. Goldstein, N. M. Kreisberg, S. V. Hering, D. R. Worsnop, I. M. Ulbrich, K. S. Docherty and J. L. Jimenez, "Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2010**, 10(3): 6567-6639.
- Williams, J., M. de Reus, R. Krejci, H. Fischer and J. Ström, "Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages." *Atmos. Chem. Phys.*, **2002**, 2(2): 133-145.
- Wilson, W. E., J. C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht and J. G. Watson, "Monitoring of particulate matter outdoors." *Chemosphere*, **2002**, 49(9): 1009-1043.
- Winterhalter, R., P. Neeb, D. Grossmann, A. Kolloff, O. Horie and G. Moortgat, "Products and Mechanism of the Gas Phase Reaction of Ozone with  $\beta$ -Pinene." *J. Atmos. Chem.*, **2000**, 35(2): 165-197.

- Winterhalter, R., R. Van Dingenen, B. R. Larsen, N. R. Jensen and J. Hjorth, "LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of  $\alpha$ -pinene by ozone and OH-radicals." *Atmos. Chem. Phys. Discuss. J1 - ACPD*, **2003**, 3(1): 1-39.
- Wirtz, K. and M. Martin-Reviejo, "Density of secondary organic aerosols." *J. Aerosol Sci.*, **2003**, 34(S1): S223-S224.
- Wu, C.-f., S.-y. Wu, Y.-H. Wu, A. C. Cullen, T. V. Larson, J. Williamson and L. J. S. Liu, "Cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle." *Environ. Int.*, **2009**, 35(3): 516-522.
- Wu, D., X. Tie, C. Li, Z. Ying, A. Kai-Hon Lau, J. Huang, X. Deng and X. Bi, "An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study." *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(35): 6568-6577.
- Yasmeen, F., R. Szmigielski, R. Vermeylen, Y. Gómez-González, J. D. Surratt, A. W. H. Chan, J. H. Seinfeld, W. Maenhaut and M. Claeys, "Mass spectrometric characterization of isomeric terpenic acids from the oxidation of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene, and  $\Delta^3$ -carene in fine forest aerosol." *J. Mass Spectrom.*, **2011**, 46(4): 425-442.
- Yasmeen, F., R. Vermeylen, N. Maurin, E. Perraudin, J.-F. Doussin and M. Claeys, "Characterisation of tracers for aging of  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol using liquid chromatography/negative ion electrospray ionisation mass spectrometry." *Environ. Chem.*, **2012**, 9(3): 236-246.
- Yasmeen, F., R. Vermeylen, R. Szmigielski, Y. Iinuma, O. Böge, H. Herrmann, W. Maenhaut and M. Claeys, "Terpenylic acid and related compounds: precursors for dimers in secondary organic aerosol from the ozonolysis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene." *Atmos. Chem. Phys.*, **2010b**, 10(19): 9383-9392.
- Yu, J., D. R. Cocker, R. J. Griffin, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products." *J. Atmos. Chem.*, **1999**, 34(2): 207-258.
- Yu, J., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Identification of Products Containing  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ , and  $-\text{CO}$  in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons." *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32(16): 2357-2370.
- Yu, Y., M. J. Ezell, A. Zelenyuk, D. Imre, L. Alexander, J. Ortega, B. D'Anna, C. W. Harmon, S. N. Johnson and B. J. Finlayson-Pitts, "Photooxidation of  $\alpha$ -pinene at high relative humidity in the presence of increasing concentrations of  $\text{NO}_x$ ." *Atmos. Environ.*, **2008**, 42(20): 5044-5060.
- Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M. C. Facchini, A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivácsy, Á. Molnár, E. Mészáros, H. C. Hansson, K. Rosman and Y. Zebühr, "Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility." *Atmos. Environ.*, **1999**, 33(17): 2733-2743.
- Zheng, M., G. R. Cass, J. J. Schauer and E. S. Edgerton, "Source Apportionment of  $\text{PM}_{2.5}$  in the Southeastern United States Using Solvent-Extractable Organic Compounds as Tracers." *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36(11): 2361-2371.

Zielinska, B., J. Sagebiel, W. P. Arnott, C. F. Rogers, K. E. Kelly, D. A. Wagner, J. S. Lighty, A. F. Sarofim and G. Palmer, "Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions." *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38(9): 2557-2567.

Zitouni, O.-D., "Dry deposition profile of small particles within a model spruce canopy." *Environ. Int.*, **2002**, 286(1-3): 83-96.

## **Annexes**

## Annexe 1 : Programme de décomposition de spectres infrarouge

### Principe mathématique

- On pose : le spectre d'un mélange gazeux de n composés aux concentrations  $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n$  est une combinaison linéaire des n spectres des produits purs  $\sigma_i(u)$

$$S(u) = c_1\sigma_1(u) + c_2\sigma_2(u) + \dots + c_i\sigma_i(u) + \dots + c_n\sigma_n(u)$$

- L'ensemble de tous les S(v) possibles forme un espace vectoriel.

- On définit un produit scalaire :

$$\langle S_i | S_j \rangle = \int S_i(u) S_j^*(u) d(u)$$

- En calculant les n produits scalaires  $\langle S | \sigma_j \rangle$  on obtient n équations de type :

$$\langle S | \sigma_j \rangle = \sum_{i=1}^n c_i \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle$$

Soit l'équation matricielle :

$$\begin{array}{c}
 {}^t \langle S | \sigma_1 \rangle \\
 \langle S | \sigma_2 \rangle \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \langle S | \sigma_i \rangle \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \langle S | \sigma_n \rangle \\
 S_c
 \end{array}
 =
 \begin{array}{cccccc}
 \langle \sigma_1 | \sigma_1 \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_1 \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_1 \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_1 \rangle \\
 \langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_2 \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_2 \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_2 \rangle \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \langle \sigma_1 | \sigma_j \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_j \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_j \rangle \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \langle \sigma_1 | \sigma_n \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_n \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_n \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_n \rangle \\
 M
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 C_1 \\
 C_2 \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 C_i \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 C_n \\
 C
 \end{array}$$

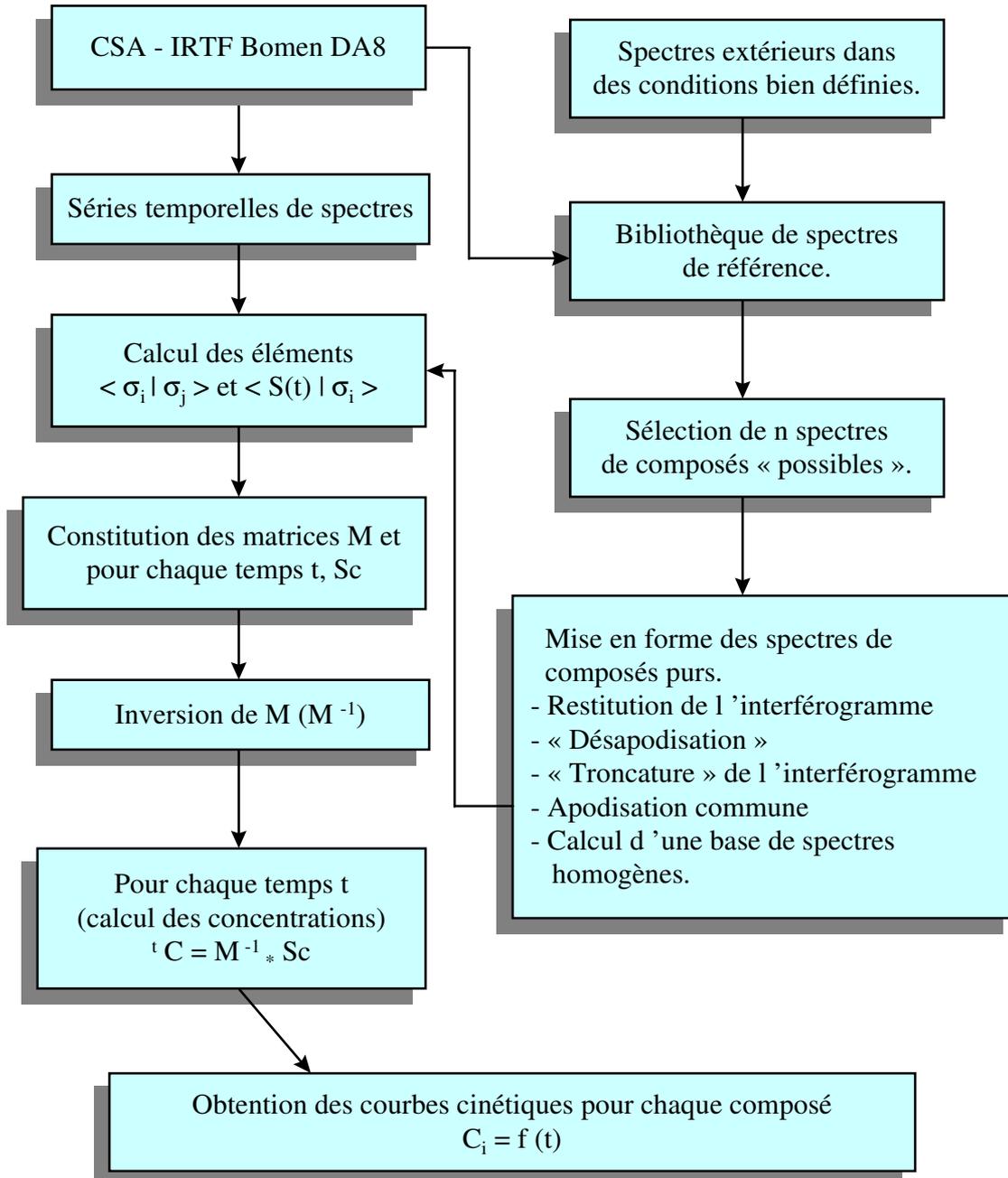
Soit :

$${}^t S_c = MC$$

- Par inversion de la matrice M on obtient directement les n concentrations:

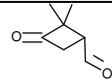
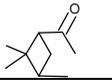
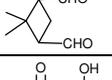
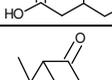
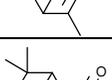
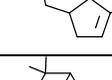
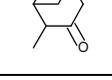
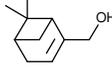
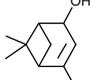
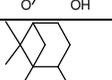
$${}^t C = M^{-1} S_c$$

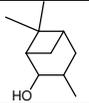
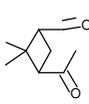
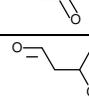
## ORGANIGRAMME

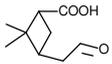
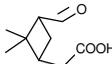
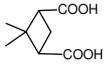
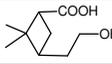
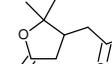
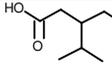
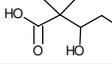
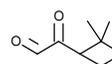
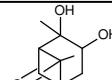
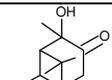
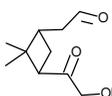
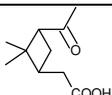


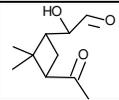
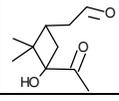
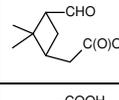
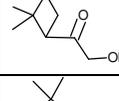
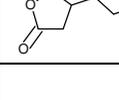
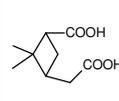
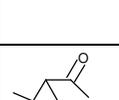
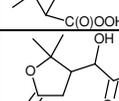
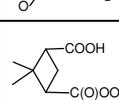
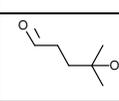
1 **Annexe 2 : Liste des composés détectables dans l'AOS issue de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène**

2

N°	Structure	Formule	Masse	Nom trivial/ IUPAC	Références	Chaîne SMILES
1		C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	126.15	2,2-dimethyl-3-oxocyclobutane-1-carbaldehyde	(Jaoui et Kamens, 2003b)	CC1(C)C(CC1=O)C=O
2		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140.22	1-(2,2,3-trimethylcyclobutyl)ethan-1-one	(Jaoui et Kamens, 2003b)	CC1CC(C(=O)C)C1(C)C
3		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	140.17	2,2-dimethylcyclobutane-1,3-dicarbaldehyde	(Yu et al., 1999; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a)	O=CC1CC(C=O)C1(C)C
4		C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	148.11	3-hydroxypentanedioic acid	(Claeys et al., 2007)	O=C(O)CC(O)CC(O)=O
5		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150.22	Verbenone 4,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one	(Pio et al., 2001)	CC1=CC(=O)C2CC1C2(C)C
6		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150.22	Myrtenal 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carbaldehyde	(Pio et al., 2001)	CC1(C)C2CC1C(C=O)=CC2
7		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.23	$\alpha$ -Camphonaldehyde, 2-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)acetaldehyde	(Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a)	CC1(C)C(C)=CCC1CC=O
8		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.23	2,6,6-Trimethylnorpinan-3-one	(Pio et al., 2001)	CC2(C)C1CC2C(C)(=O)C1
9		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.23	Myrtenol {6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl}methanol	(Pio et al., 2001)	CC1(C)C2CC1C(CO)=CC2
10		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.23	Verbenol Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol, 4,6,6-trimethyl-	(Pio et al., 2001)	CC1=CC(O)C2CC1C2(C)C
11		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	154.21	3-hydroxynopinone 2-hydroxy-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-one	(Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a)	CC2(C)C1CC(=O)C(O)C2C1
12		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	Pinanol Bicyclo[3.1.1]heptanol, 2,6,6-trimethyl-	(Pio et al., 2001)	CC1CCC2CC1(O)C2(C)C

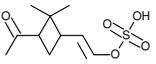
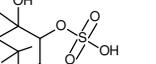
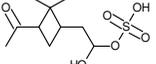
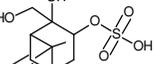
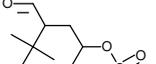
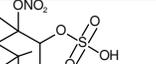
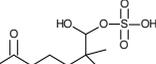
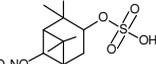
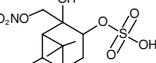
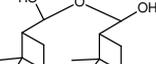
13		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	2-Norpinanol, 3,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-ol	(Pio et al., 2001)	CC1CC2CC(C1O)C2(C)C
14		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	154.21	Norpinonaldehyde 3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carbaldehyde	(Hatakeyama et al., 1989; Yu et al., 1998; Jang et Kamens, 1999; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Jaoui et Kamens, 2003b)	CC(=O)C1CC(C=O)C1(C)C
15		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	156.18	3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Yu et al., 1998; Jang et Kamens, 1999)	OC(=O)C1CC(C=O)C1(C)C
16		C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	158.15	dinorpinic acid 3-carboxy-2-methylcyclobutyl-methanoic acid	(Yasmeen et al., 2012)	CC1C(CC1C(O)=O)C(O)=O
17		C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	158.20	Norpinolic acid 3-(hydroxymethyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2006)	OC(=O)C1CC(CO)C1(C)C
18		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	166.22	2-(3-acetyl-4,4-dimethylcyclobut-2-en-1-yl)acetaldehyde	(Gao et al., 2006)	O=CCC1C=C(C(C)=O)C1(C)C
19		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	166.22	2-[(1E)-3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutylidene]acetaldehyde	(Gao et al., 2006)	O=C(C)C1C/C(=C\C=O)C1(C)C
20		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> S	168.17	[(4-oxobutan-2-yl)oxy]sulfonic acid	(Liggio et Li, 2006a)	O=S(=O)(O)OC(C)CC=O
21		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	168.23	Pinonaldehyde 2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)acetaldehyde	(Hatakeyama et al., 1989; Yu et al., 1998; Glasius et al., 1999; Jang et Kamens, 1999; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Jaoui et Kamens, 2003b)	CC(=O)C1CC(CC=O)C1(C)C
22		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	168.23	2-hydroxy-3-pinanone 2-hydroxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-one	(Jaoui et Kamens, 2001; Pio et al., 2001; Winterhalter et al., 2003; Jaoui et Kamens, 2003a)	CC1(C)C2CC1C(C)(O)C(=O)C2
23		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170.25	2,3-Pinanediol 2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptane-2,3-diol	(Pio et al., 2001)	CC1(C)C2CC1C(C)(O)C(O)C2
24		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	170.21	Norpinonic acid 3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Hatakeyama et al., 1989; Yu et al., 1998; Jang et Kamens, 1999; Glasius et al., 2000; Koch et al.,	OC(=O)C1CC(C(C)=O)C1(C)C

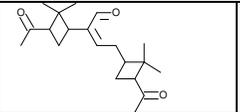
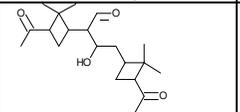
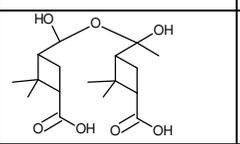
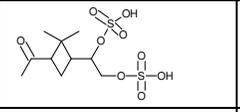
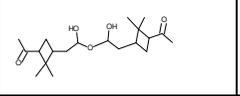
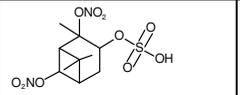
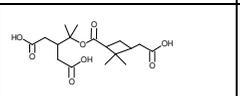
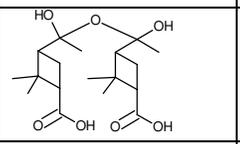
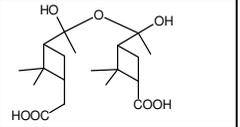
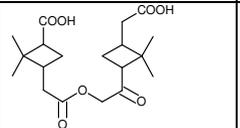
					2000; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a)	
25		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	170.21	Pinalic 3-acid 2,2-dimethyl-3-(2-oxoethyl)cyclobutane-1-carboxylic acid	(Yu et al., 1998; Jang et Kamens, 1999; Koch et al., 2000)	CC1(C)C(CC1CC=O)C(O)=O
26		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	170.21	Pinalic 4-acid 2-(3-formyl-2,2-dimethylcyclobutyl)acetic acid	(Glasius et al., 1999; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a)	OC(=O)CC1CC(C=O)C1(C)C
27		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	172.18	Norpinic acid 2,2-dimethylcyclobutane-1,3-dicarboxylic acid	(Hoffmann et al., 1998; Glasius et al., 1999; Jang et Kamens, 1999; Glasius et al., 2000; Koch et al., 2000; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Gao et al., 2004b; Gao et al., 2006)	OC(=O)C1CC(C(=O)O)C1(C)C
28		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	172.22	3-(2-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Winterhalter et al., 2003; Jaoui et al., 2005; Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CCO)CC1C(O)=O
29		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	172.18	2-(2,2-dimethyl-5-oxoxolan-3-yl)acetic acid	(Claeys et al., 2009; Yasmeen et al., 2010b)	CC1(C)OC(=O)CC1CC(=O)O
30		C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	174.19	3-(hydroperoxymethyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(El Haddad et al., 2011, Jaoui et al., 2005)	OC(=O)C1CC(COO)C1(C)C
31		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	176.17	3-hydroxy-2,2-dimethylpentanedioic acid	(Claeys et al., 2007)	CC(C)(C(=O)O)C(O)CC(O)=O
32		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182.22	2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-2-oxoacetaldehyde	(Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Jaoui et Kamens, 2003b)	O=C(C=O)C1CC(C(C)=O)C1(C)C
33		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184.23	2,3-dihydroxy-2,7,7-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-6-one	(Aschmann et al., 2002)	OC2CC1C(=O)C(C1(C)C)C2(C)O
34		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184.23	2,7-dihydroxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-one	(Aschmann et al., 2002)	CC2(C)C1C(O)C2CC(=O)C1(C)O
35		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184.23	10-hydroxyl-pinonaldehyde 2-[3-(2-hydroxyacetyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]acetaldehyde	(Yu et al., 1998; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Jaoui et Kamens, 2003b; Gao et al., 2006)	O=C(CO)C1CC(CC=O)C1(C)C
36		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184.23	Pinonic acid 2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)acetic acid	(Hatakeyama et al., 1989; Hoffmann et al., 1998; Yu et al., 1998; Glasius et al., 1999; Jang et	OC(=O)CC1CC(C(C)=O)C1(C)C

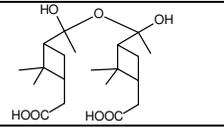
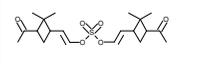
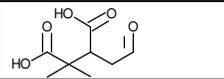
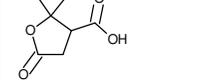
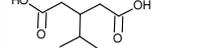
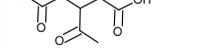
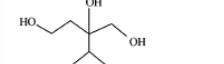
					Kamens, 1999; Glasius et al., 2000; Koch et al., 2000; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Jaoui et Kamens, 2003b; Gao et al., 2006) ...	
37		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184.23	2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-2-hydroxyacetaldehyde	(Gao et al., 2006)	CC(=O)C1CC(C(O)C=O)C1(C)C
38		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184.23	2-(3-acetyl-3-hydroxy-2,2-dimethylcyclobutyl)acetaldehyde	(Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Gao et al., 2006)	CC(=O)C1(O)CC(CC=O)C1(C)C
39		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	186.21	Pinalic peroxy acid 3-[2-hydroxy-2-(hydroxyoxo)ethyl]-2,2-dimethylcyclobutane-1-carbaldehyde	(Gao et al., 2006)	CC(=O)C1CC(CC(O)=OO)C1(C)C
40		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	186.21	9-hydroxyprpionic acid 3-(2-hydroxyacetyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Glasius et al., 1999; Jaoui et Kamens, 2003a)	OC(=O)CC1CC(C(=O)CO)C1(C)C
41		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	186.21	3-(2,2-dimethyl-5-oxooxolan-3-yl)propanoic acid	(Yasmeen et al., 2010b)	CC1(C)OC(=O)CC1CCC(O)=O
42		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	186.21	Pinic acid 3-(carboxymethyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Hoffmann et al., 1998; Yu et al., 1998; Glasius et al., 1999; Jang et Kamens, 1999; Glasius et al., 2000; Koch et al., 2000; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Gao et al., 2004b; Gao et al., 2006)	OC(=O)CC1CC(C(=O)O)C1(C)C
43		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	186.21	3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboperoxy acid	(Gao et al., 2006)	OOC(=O)C1CC(C(C)=O)C1(C)C
44		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	188.18	2-(2,2-dimethyl-5-oxooxolan-3-yl)-2-hydroxyacetic acid	(Claeys et al., 2009)	CC1(C)OC(=O)CC1C(O)C(O)=O
45		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	188.18	Norpinic peroxy acid 3-carbonoperoxy-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2006)	OOC(=O)C1CC(C(=O)O)C1(C)C
46		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> S	196.22	[(2-methyl-5-oxopentan-2-yl)oxy]sulfonic acid	(Liggio et Li, 2006a)	O=S(O)(=O)OC(C)(C)CCC=O

47		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	198.22	Keto-pinonic acid	(Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Gao et al., 2006)	O=C(C1CC(C(C)=O)C1(C)C)C(=O)O
48		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	198.22	10-oxopinonic acid 2-[2,2-dimethyl-3-(2-oxoacetyl)cyclobutyl]acetic acid	(Jang et Kamens, 1999; Jaoui et Kamens, 2003a; Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC(O)=O)CC1C(=O)C=O
49		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200.23	3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial	(Aschmann et al., 2002; Winterhalter et al., 2003)	CC(=O)C(O)CC(C=O)C(C)(C)C=O
50		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200.23	2,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-7,7-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-6-one	(Aschmann et al., 2002)	CC1(C)C2CC(O)C(O)(CO)C1C2=O
51		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200.23	10-hydroxypinonic acid 2-[3-(2-hydroxyacetyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]acetic acid	(Glasius et al., 1999; Jang et Kamens, 1999; Glasius et al., 2000; Jaoui et Kamens, 2001; Jaoui et Kamens, 2003a; Jaoui et Kamens, 2003b; Gao et al., 2004b; Gao et al., 2006)	OC(=O)CC1CC(C(=O)CO)C1(C)C
52		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200.23	2-(3-acetyl-3-hydroxy-2,2-dimethylcyclobutyl)acetic acid	(Gao et al., 2006)	CC(=O)C1(O)CC(CC(O)=O)C1(C)C
53		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200.23	2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-2-hydroxyacetic acid	(Gao et al., 2006)	OC(C1CC(C(C)=O)C1(C)C)C(=O)O
54		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	202.20	3-(carbonoperoxoymethyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC1CC(=O)OO)C(=O)O
55		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	204.18	3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid	(Szmigielski et al., 2007; Müller et al., 2012)	CC(C)(C(CC(O)=O)C(=O)O)C(=O)O
56		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	204.18	2,2-dimethylcyclobutane-1,3-dicarboperoxoic acid	(Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC1C(=O)OO)C(=O)O
57		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	204.22	2-hydroxy-4-isopropyladipic acid	(Claeys et al., 2007)	OC(=O)C(O)CC(CC(=O)O)C(C)C
58		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	215.25	2-hydroxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-yl nitrate	(Aschmann et al., 2002)	[O-][N+](=O)OC2CC1CC(C1(C)C)C2(C)O

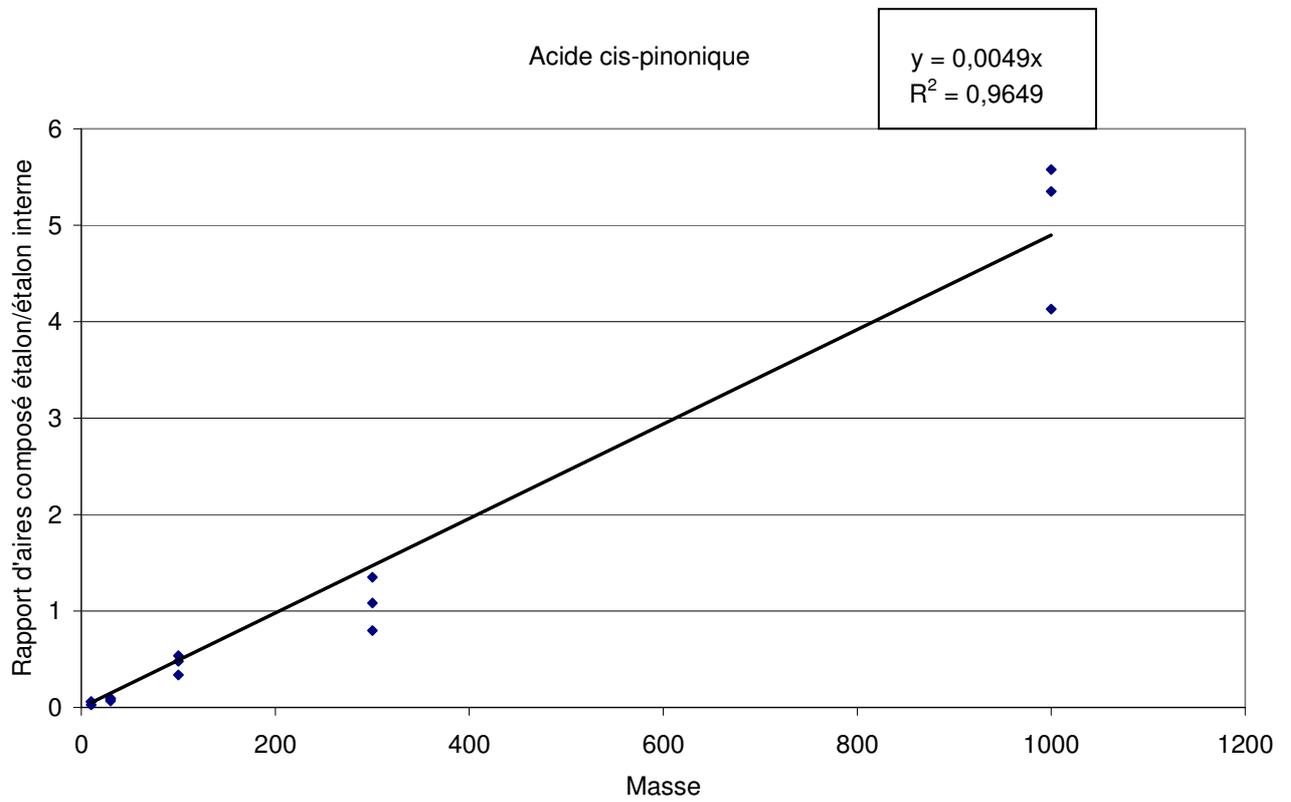
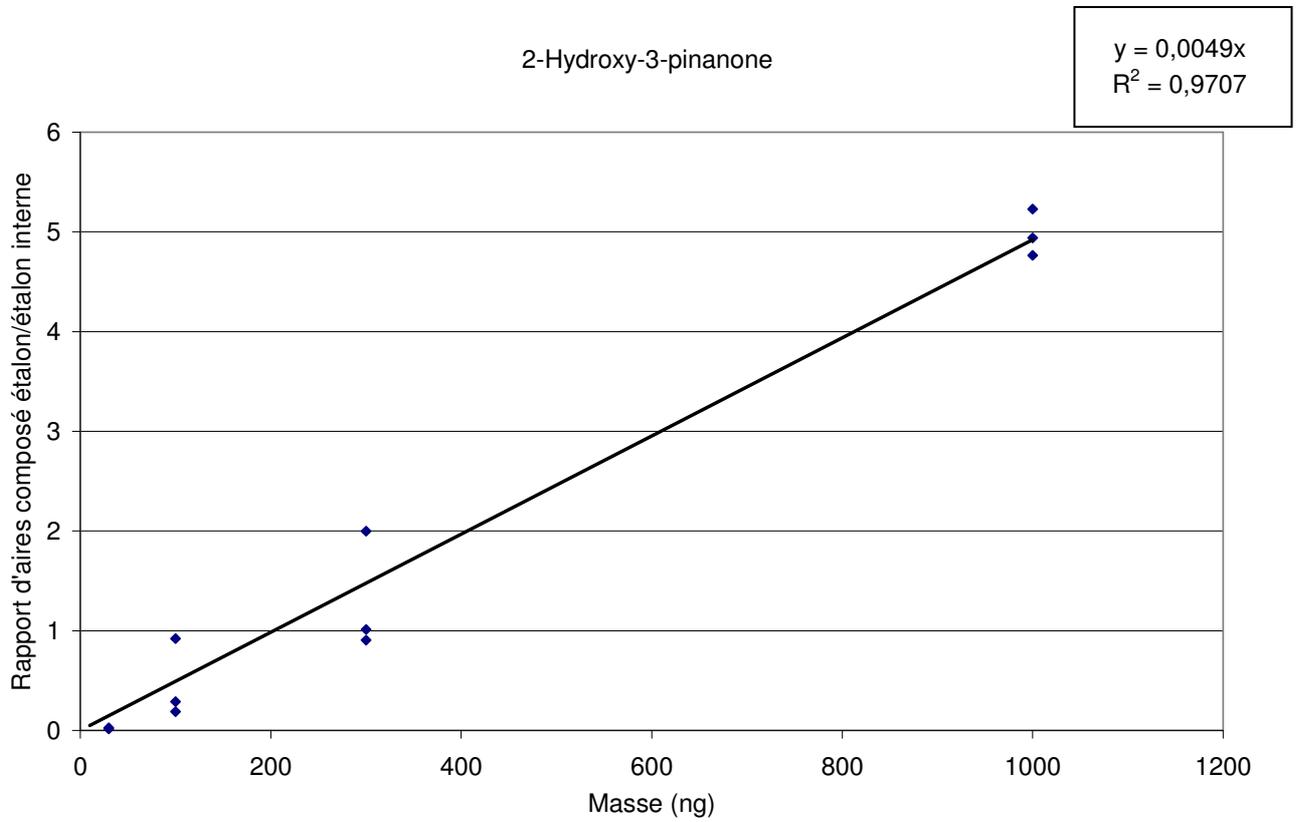
59		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	231.25	2,3-dihydroxy-2,7,7-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-6-yl nitrate	(Aschmann et al., 2002)	CC1(C)C2CC(O)C(C)(O)C1C2O [N+](O)=O
60		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	216.23	2-[3-(2-hydroxyacetyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]ethaneperoxoic acid	(Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC(=O)OO)CC1C(=O) CO
61		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	216.23	2-(3-acetyl-3-hydroxy-2,2-dimethylcyclobutyl)ethaneperoxoic acid	(Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC1(O)C(=O)C)CC(=O)OO
62		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	216.23	2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-2-hydroxyethaneperoxoic acid	(Gao et al., 2006)	OC(C1CC(C(C)=O)C1(C)C)C(=O)OO
63		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	218.20	3-[carbonoperoxoyl(hydroxy)methyl]-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2006)	OC(C1CC(C(=O)O)C1(C)C)C(=O)OO
64		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	218.20	3-(carbonoperoxoymethyl)-1-hydroxy-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC1(O)C(O)=O)CC(=O)OO
65		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S	224.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
66		C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> S	228.00	3-(sulfoxy)pentanedioic acid	(Gómez-González et al., 2008; Surratt et al., 2008)	O=S(=O)(O)OC(CC(O)=O)CC(=O)O
67		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	232.23	3-[2-(acetyloxy)propan-2-yl]pentanedioic acid	(Claeys et al., 2009; Yasmeen et al., 2010b)	CC(C)(OC(=O)C)C(CC(O)=O)CC(=O)O
68		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	232.23	2-(3-acetyl-3-hydroperoxy-2,2-dimethylcyclobutyl)ethaneperoxoic acid	(Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC1(OO)C(=O)C)CC(=O)OO
69		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	232.23	2-[3-(2-hydroperoxyacetyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]ethaneperoxoic acid	(Gao et al., 2006)	CC1(C)C(CC(=O)OO)CC1C(=O)COO
70		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	232.23	2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-2-hydroperoxyethaneperoxoic acid	(Gao et al., 2006)	OOC(C1CC(C(C)=O)C1(C)C)C(=O)OO
71		C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> S	238.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
72		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S	248.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
73		C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	190.00	diaterpenylic acid	(Yasmeen et al., 2012)	CC(C)(C(C(O)=O)C(=O)O)C(=O)O

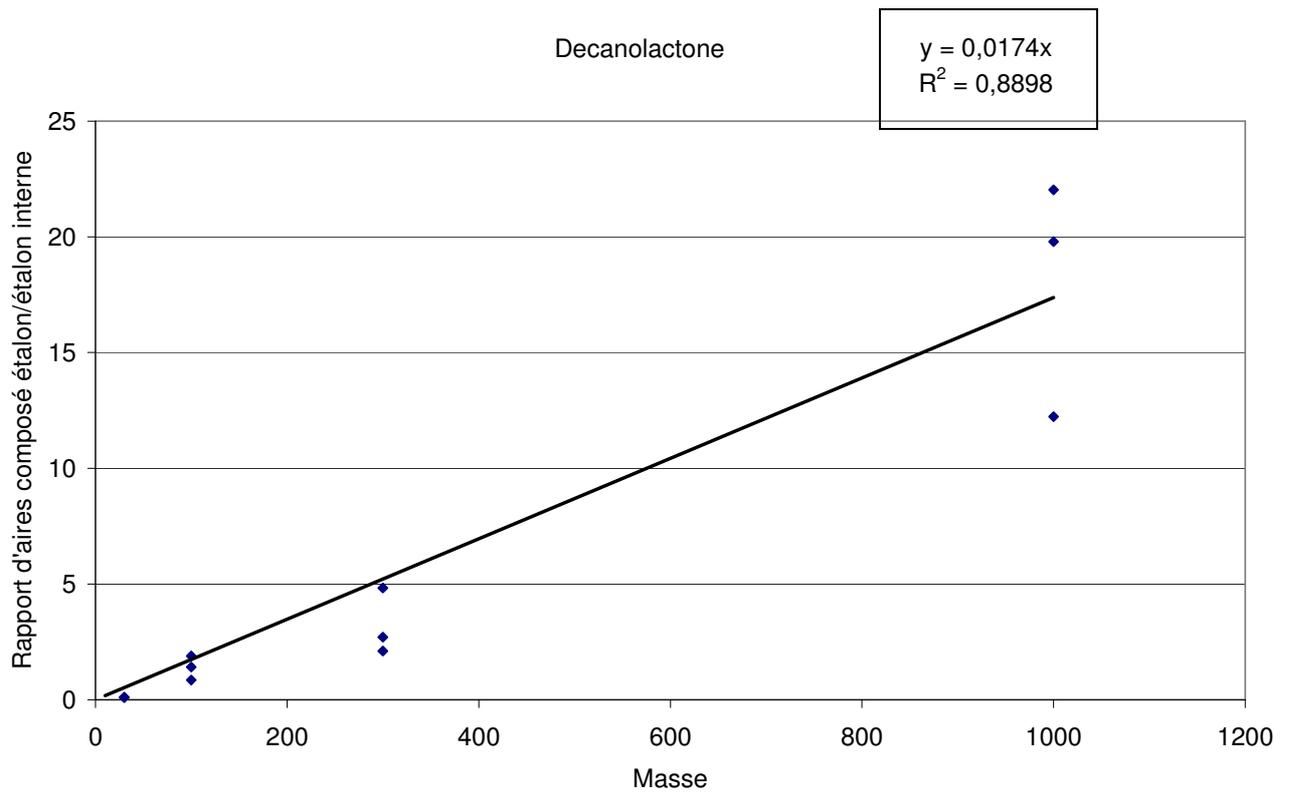
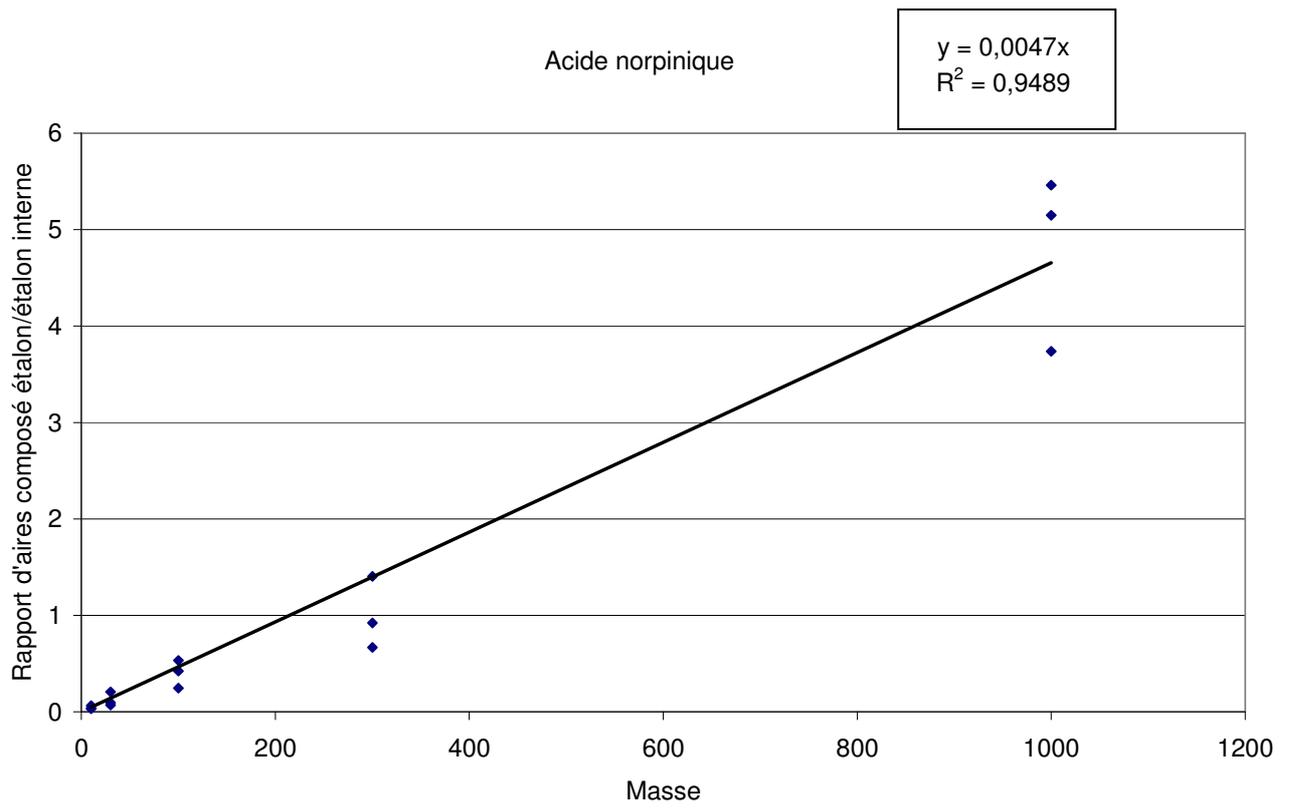
74		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S	248.30	{{(E)-2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)ethenyl}oxy}sulfonic acid	(Liggio et Li, 2006b)	O=C(C)C1CC(/C=C/OS(=O)(=O)O)C1(C)C
75		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	250.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
76		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	250.31	{2-hydroxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-yl}oxidanesulfonic acid	(Surratt et al., 2007a)	CC1(C)C2CC1C(C)(O)C(C2)OS(O)(=O)=O
77		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> S	266.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
78		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> S	266.31	[2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-1-hydroxyethoxy]sulfonic acid	(Liggio et Li, 2006a; Liggio et Li, 2006b; Surratt et al., 2007a)	CC(=O)C1CC(CC(O)OS(O)(=O)=O)C1(C)C
79		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> S	280.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
80		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> S	280.30	[2-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-6,6-dimethyl-7-oxobicyclo[3.1.1]heptan-3-yl]oxidanesulfonic acid	(Surratt et al., 2007a)	O=C1C2CC(OS(=O)(=O)O)C(O)(CO)C1C2(C)C
81		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> S	280.30	[(5-formyl-6,6-dimethyl-2,7-dioxoheptan-3-yl)oxy]sulfonic acid	(Surratt et al., 2007a)	O=S(O)(=O)OC(CC(C=O)C(C)(C)C=O)C(C)=O
82		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> S	282.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
83		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub> S	295.31	[2,6,6-trimethyl-2-(nitrooxy)bicyclo[3.1.1]heptan-3-yl]oxidanesulfonic acid	(Surratt et al., 2007a)	CC1(C)C2CC1C(C)(O[N+](=[O-]))C(C2)OS(O)(=O)=O
84		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub> S	295.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
85		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>7</sub> S	297.00	Non identifié	(Gao et al., 2006)	
86		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> S	298.31	[1-hydroxy-3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethyl-4-oxobutoxy]sulfonic acid	(Surratt et al., 2008)	CC(=O)C(O)CC(C=O)C(C)(C)C(O)OS(O)(=O)=O
87		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>8</sub> S	311.31	[2-hydroxy-2,6,6-trimethyl-7-(nitrooxy)bicyclo[3.1.1]heptan-3-yl]oxidanesulfonic acid	(Surratt et al., 2007a; Surratt et al., 2008)	CC1(C)C2CC(OS(O)(=O)=O)C(C)(O)C1C2O[N+](=[O-])=O
88		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>9</sub> S	327.31	{2,7-dihydroxy-6,6-dimethyl-2-[(nitrooxy)methyl]bicyclo[3.1.1]heptan-3-yl}oxidanesulfonic acid	(Surratt et al., 2007a)	CC1(C)C2CC1C(C)(O[N+](=[O-]))C(C2)OS(O)(=O)=O
89		C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub>	330.00	3-[[[3-carboxy-2,2-dimethylcyclobutyl](hydroxy)methoxy](hydroxy)methyl]-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2004b)	CC2(C)C(CC2C(O)OC(O)C1CC(C(=O)O)C1(C)C)C(=O)O

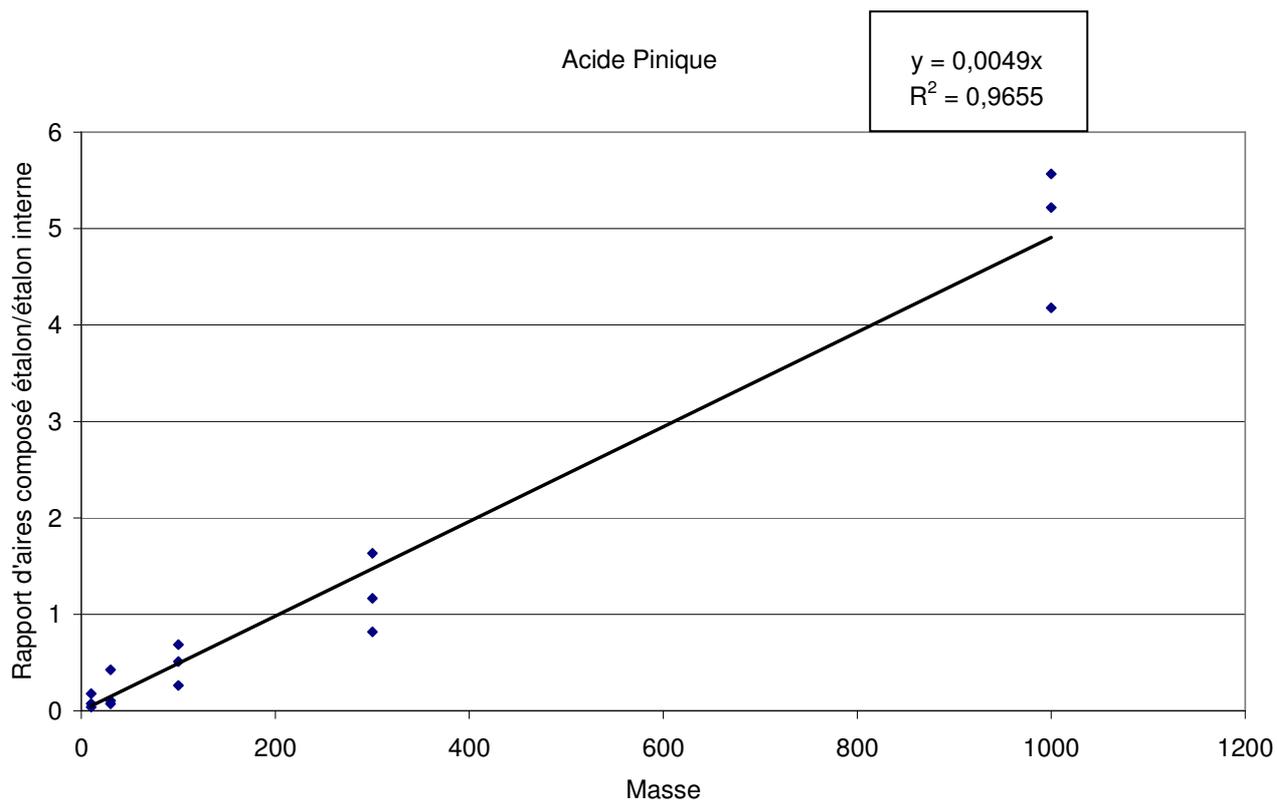
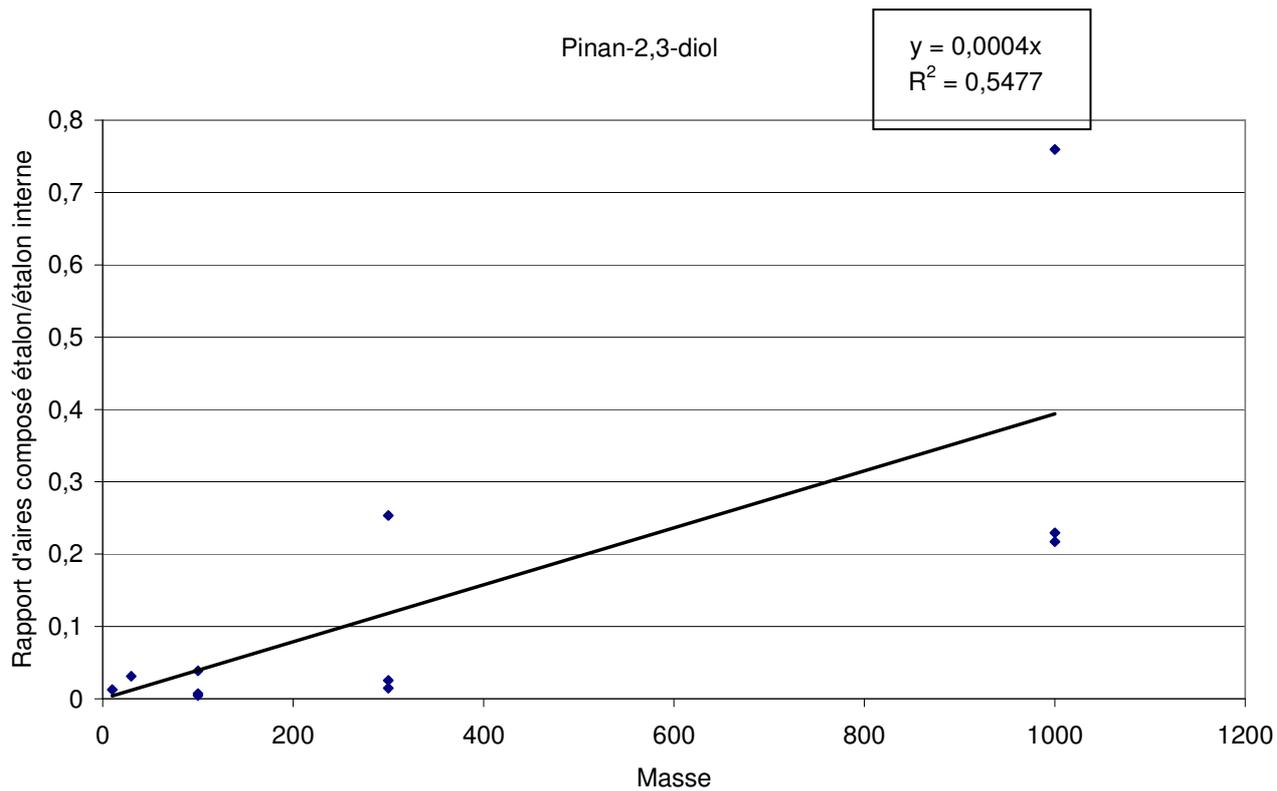
90		C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	318.45	(2Z)-2,4-bis(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)but-2-enal	(Liggio et Li, 2006b)	O=C(C)C2CC(C\C=C(/C=O)C1C C(C)=O)C1(C)C)C2(C)C
91		C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	336.47	2,4-bis(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-3-hydroxybutanal	(Liggio et Li, 2006b)	CC(=O)C1CC(CC(O)C(C=O)C2C C(C)=O)C2(C)C)C1(C)C
92		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S	340.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
93		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>10</sub> S	343.00	Non identifié	(Surratt et al., 2008)	
94		C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub>	344.00	3-{1-[(3-carboxy-2,2-dimethylcyclobutyl)(hydroxy)methoxy]-1-hydroxyethyl}-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2004b)	CC2(C)C(CC2C(C)(O)OC(O)C1 CC(C(=O)O)C1(C)C)C(=O)O
95		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	346.38	[2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-2-(sulfoxy)ethoxy]sulfonic acid	(Liggio et Li, 2006a)	CC(=O)C1CC(C(COS(O)(=O)=O )OS(O)(=O)=O)C1(C)C
96		C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	354.48	1-(3-{2-[2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-1-hydroxyethoxy]-2-hydroxyethyl}-2,2-dimethylcyclobutyl)ethan-1-one	(Inuma et al., 2004; Liggio et Li, 2006b)	CC(=O)C1CC(CC(O)OC(O)CC2 CC(C(C)=O)C2(C)C)C1(C)C
97		C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	356.00	[2,6,6-trimethyl-2,7-bis(nitroxy)bicyclo[3.1.1]heptan-3-yl]oxidanesulfonic acid	(Surratt et al., 2008)	CC1(C)C2CC(OS(O)(=O)=O)C( C(O)[N+](=[O-])=O)C1C2O[N+](=[O-])=O
98		C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	358.38	3-(2-{[3-(carboxymethyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]carbonyloxy}propan-2-yl)pentanedioic acid	(Yasmeen et al., 2010b)	OC(=O)CC1CC(C(=O)OC(C)(C) C(CC(=O)O)CC(=O)O)C1(C)C
99		C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub>	358.43	3-{1-[1-(3-carboxy-2,2-dimethylcyclobutyl)-1-hydroxyethoxy]-1-hydroxyethyl}-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Hoffmann et al., 1998; Gao et al., 2004b; Yasmeen et al., 2010b)	CC(O)(OC(C)(O)C1CC(C(O)=O) C1(C)C)C1CC(C(O)=O)C1(C)C
100		C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	372.00	3-(1-{1-[3-(carboxymethyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]-1-hydroxyethoxy}-1-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Gao et al., 2004b; Yasmeen et al., 2010b)	CC2(C)C(CC2C(C)(O)OC(C)(O) C1CC(C(=O)O)C1(C)C)CC(=O) O
101		C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub>	368.42	3-(2-{2-[3-(carboxymethyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]-2-oxoethoxy}-2-oxoethyl)-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	(Müller et al., 2008)	CC2(C)C(CC2CC(=O)OCC(=O)C 1CC(CC(=O)O)C1(C)C)C(=O)O
102		C <sub>14</sub> O <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	368		(Camredon et al., 2010)	

103		$C_{20}H_{34}O_7$	386.23	2-[3-(1-{1-[3-(carboxymethyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]-1-hydroxyethoxy}-1-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutyl]acetic acid	(Gao et al., 2004b)	<chem>CC(O)(OC(C)(O)C1CC(CC(O)=O)C1(C)C)C1CC(CC(O)=O)C1(C)C</chem>
104		$C_{20}H_{30}O_6S$	398.51	bis(E)-2-(3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)ethenyl sulfate	(Liggio et Li, 2006a)	<chem>CC(=O)C1CC(\C=C\OS(=O)(=O)O)C=C\C2CC(C(C)=O)C2(C)C1(C)C</chem>
105		$C_8H_{12}O_5$	188.18	2,2-dimethyl-3-(2-oxoethyl)butanedioic acid	(Claeys et al., 2009)	<chem>CC(C)(C(CC=O)C(=O)O)C(=O)O</chem>
106		$C_7H_{10}O_4$	158.15	Terebic acid	(Yasmeen et al., 2010b)	<chem>OC(=O)C1CC(=O)OC1(C)C</chem>
107		$C_8H_{14}O_4$	174	3-isopropylpentanedioic acid	(Jaoui et al., 2005)	
108		$C_7H_{10}O_5$	174	3-acetylpentanedioic acid	(Jaoui et al., 2005)	
109			176		(Jaoui et al., 2005)	

### Annexe 3 : Droites d'étalonnage

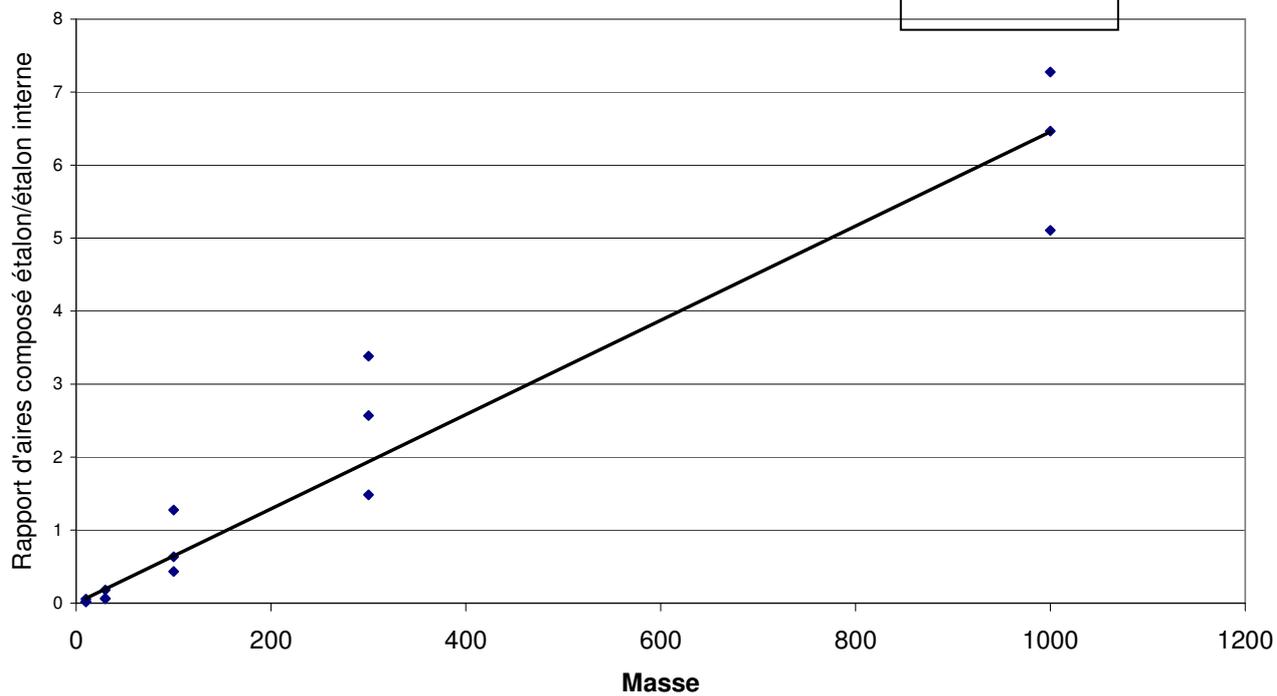






Nopinone

$$y = 0,0065x$$
$$R^2 = 0,9349$$

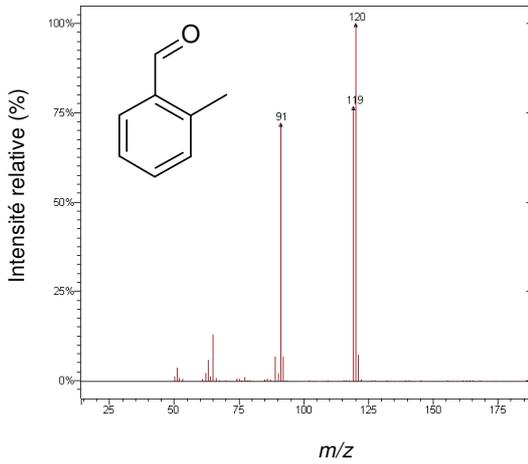


## Annexe 4 : Spectres de masse

Composés identifiés avec un étalon

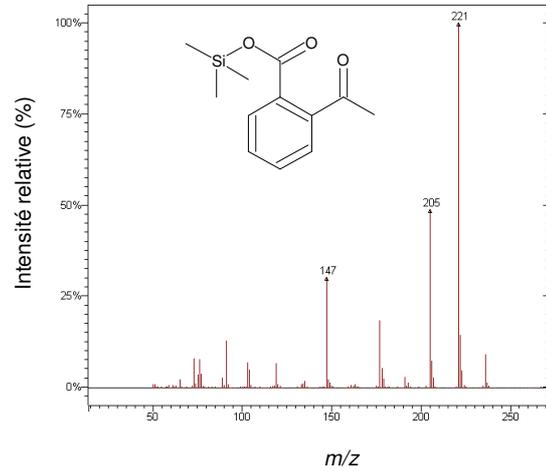
2-méthylbenzaldéhyde

Spectre en impacte électronique (70ev)



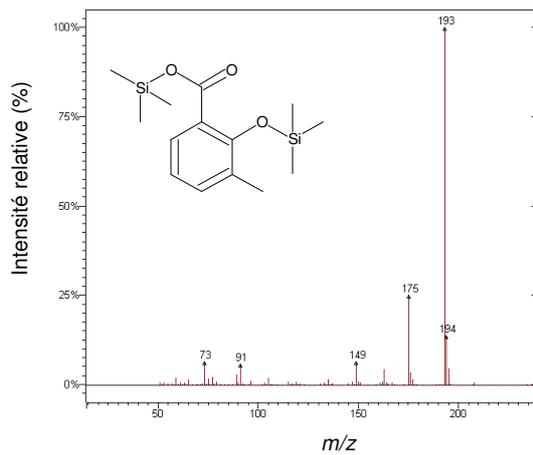
Acide acétylbenzoïque (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



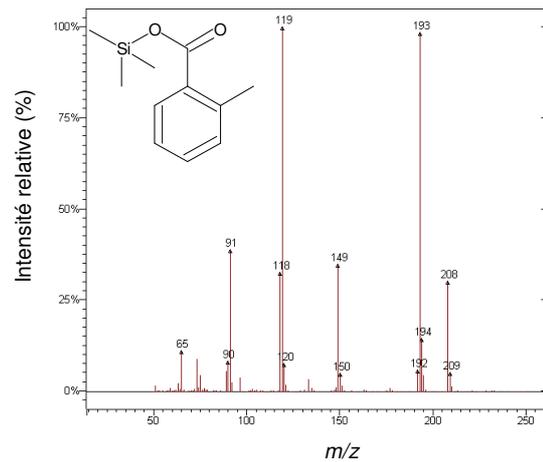
2-Hydroxy-3-méthylbenzaldéhyde (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



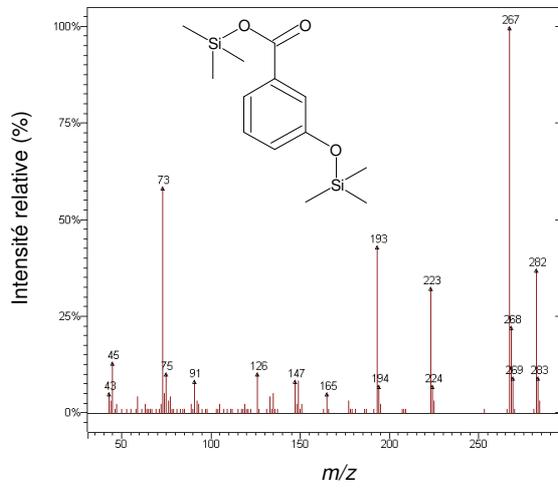
Acide ortho-toluique (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



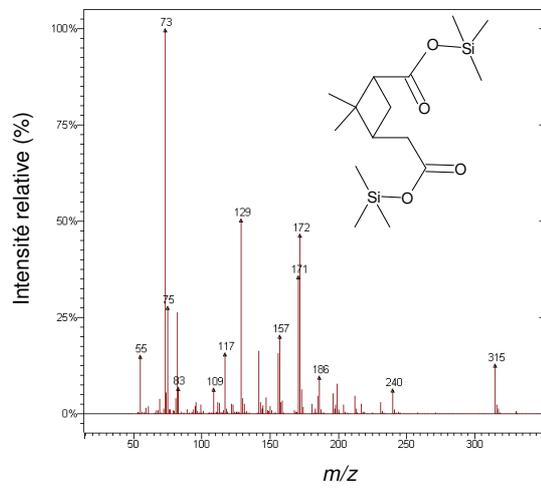
2-Hydroxy-3-méthylbenzaldéhyde (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



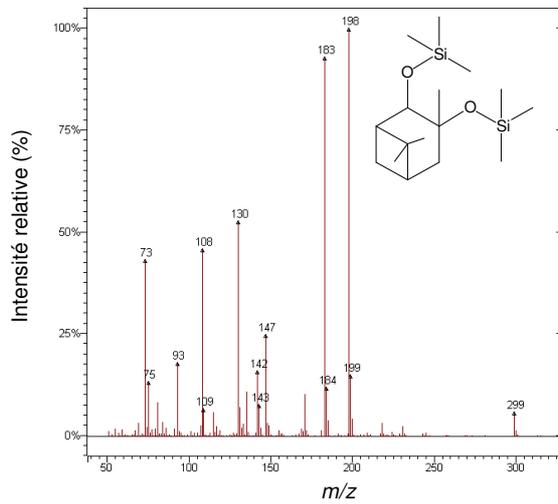
Acide pinique (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



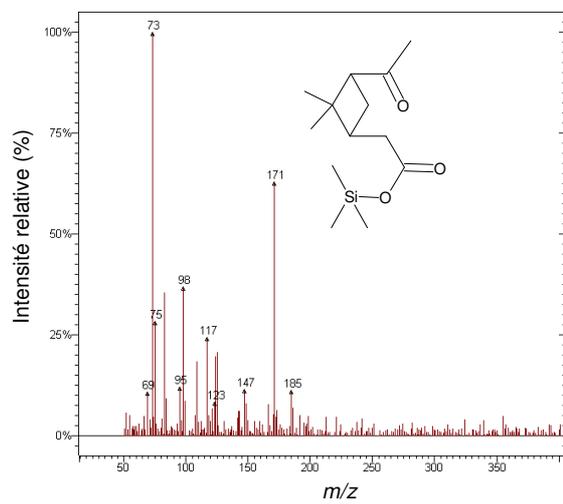
Pinan-2,3-diol (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



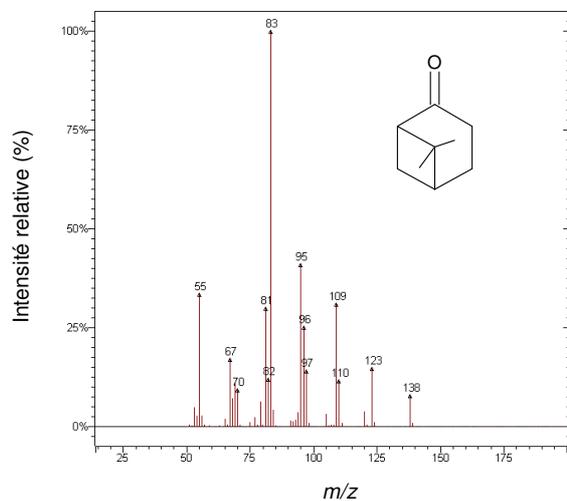
Acide cis-pinonique (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



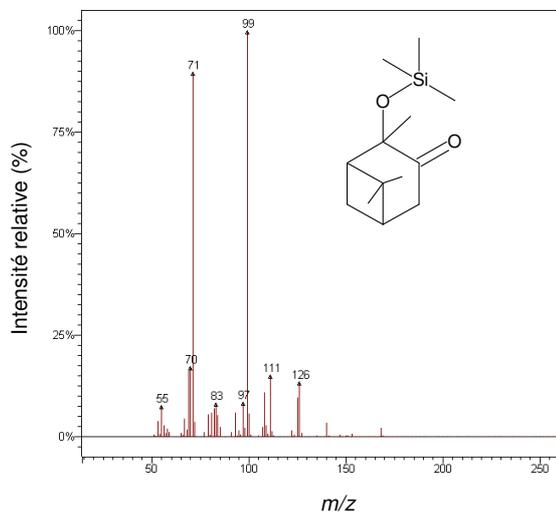
### Nopinone

Spectre en impacte électronique (70ev)



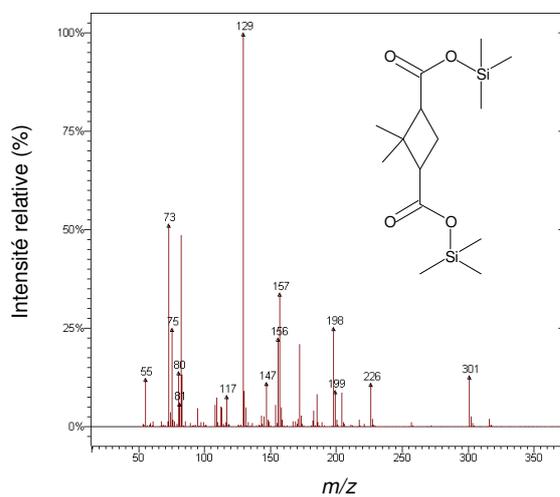
### 2-Hydroxy-3-pinane (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



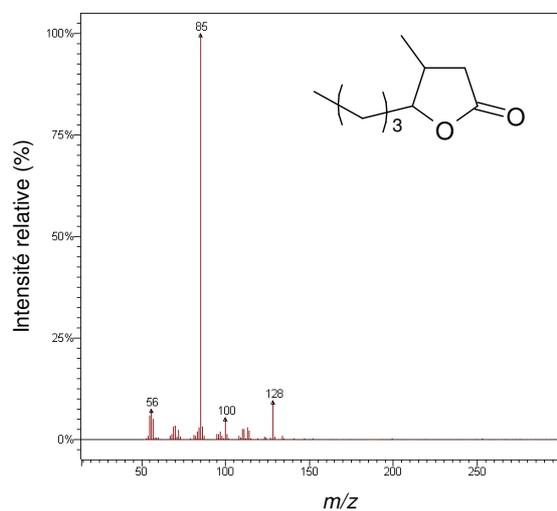
### Acide norpinique (dérivé)

Spectre en impacte électronique (70ev)



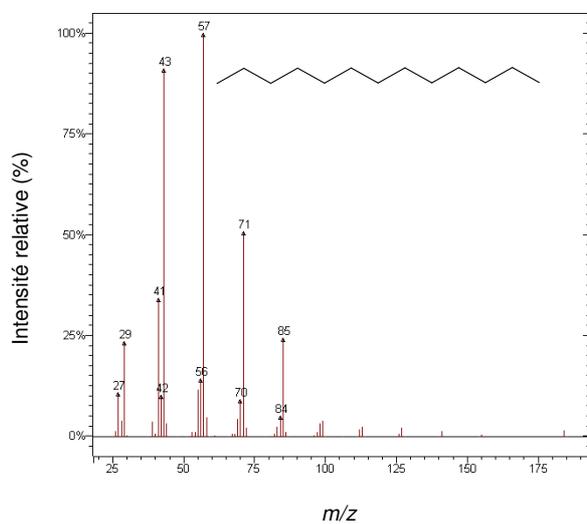
### Décanolactone

Spectre en impacte électronique (70ev)



# Tridécane

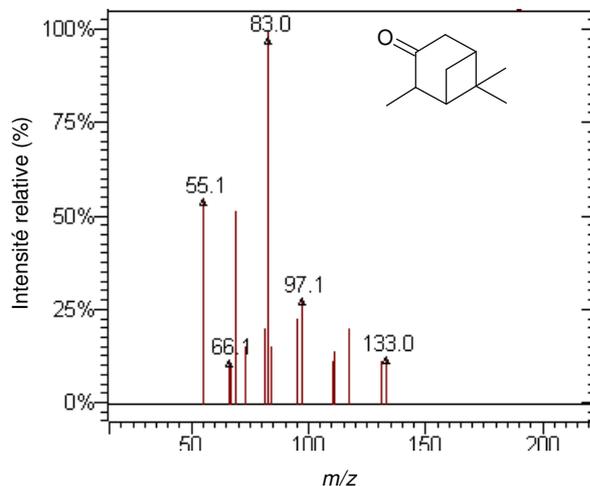
Spectre en impacte électronique (70ev)



Composés identifiés d'après la bibliothèque du NIST

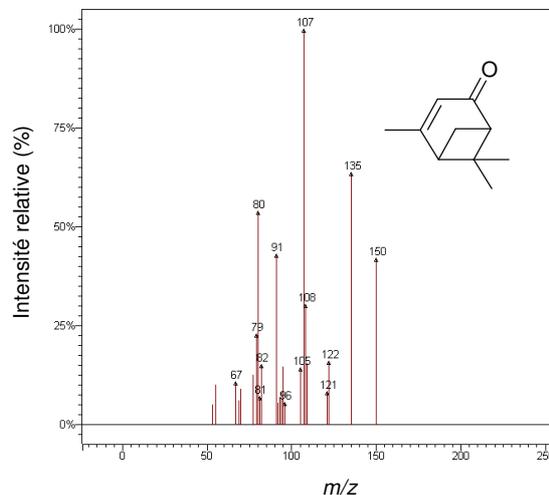
2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-one

Spectre en impact électronique (70ev)



Verbenone

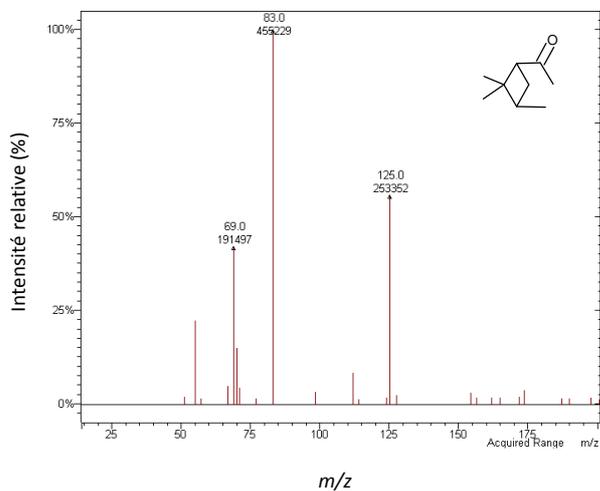
Spectre en impact électronique (70ev)



Composés identifiés d'après l'interprétation du spectre

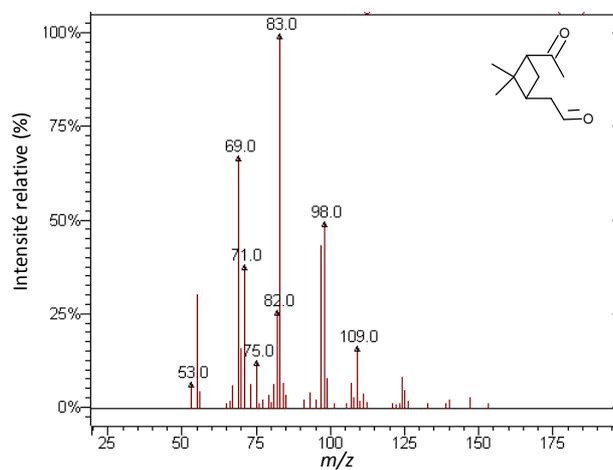
1-(2,2,3-trimethylcyclobutyl)ethan-1-one

Spectre impact électronique (70ev)



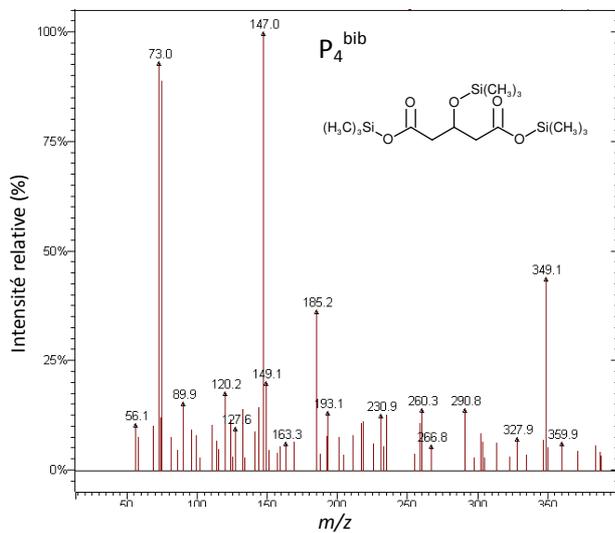
Pinonaldéhyde

Spectre impact électronique (70ev)



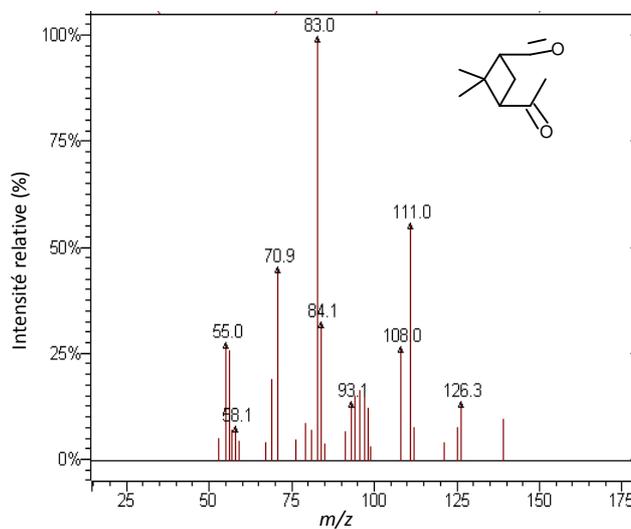
3-hydroxyglutaric acid (dérivé)

Spectre impact électronique (70ev)



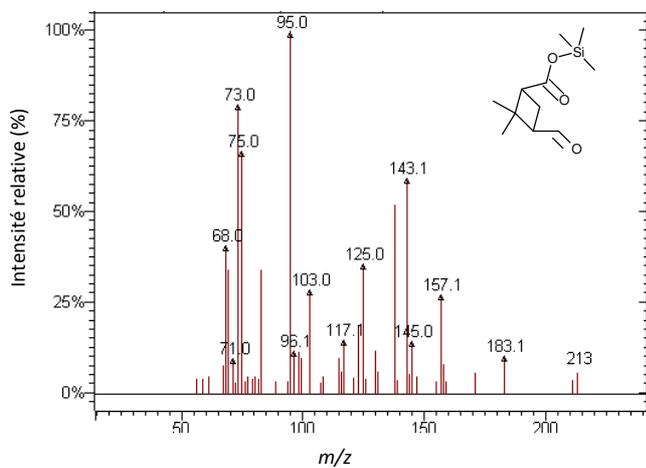
Norpinonaldéhyde

Spectre impact électronique (70ev)

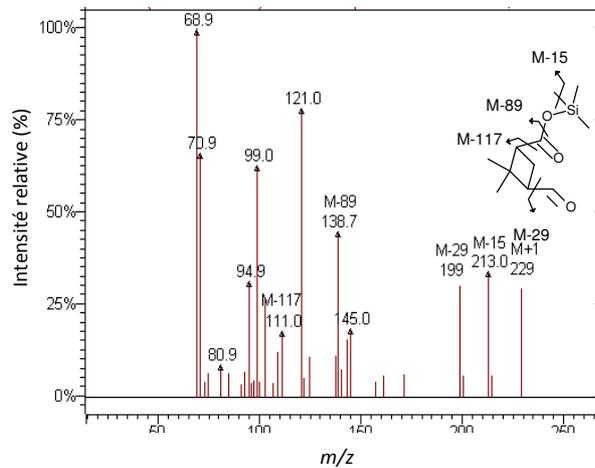


3-formyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid (dérivé)

Spectre impact électronique (70ev)

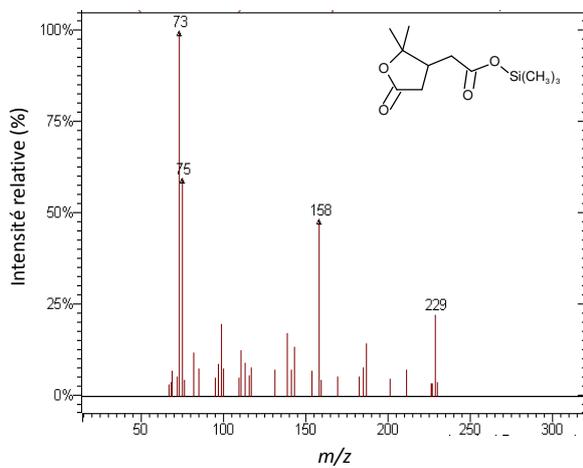


Spectre ionisation chimique (4 mTorr)



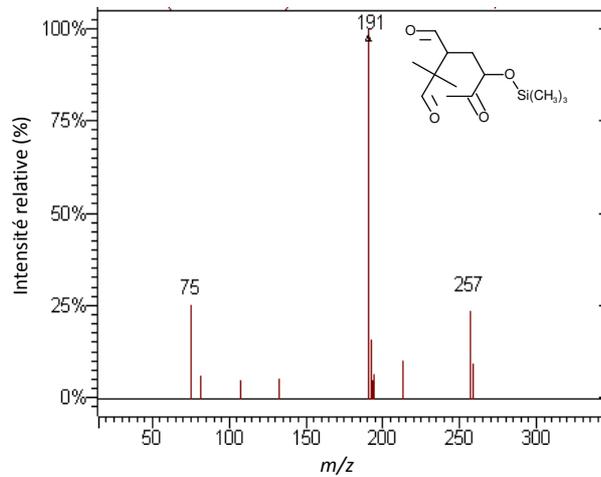
2-(2,2-dimethyl-5-oxoxolan-3-yl)acetic acid (dérivé)

Spectre impact électronique (70ev)



3-(2-hydroxy-3-oxobutyl)-2,2-dimethylbutanedial

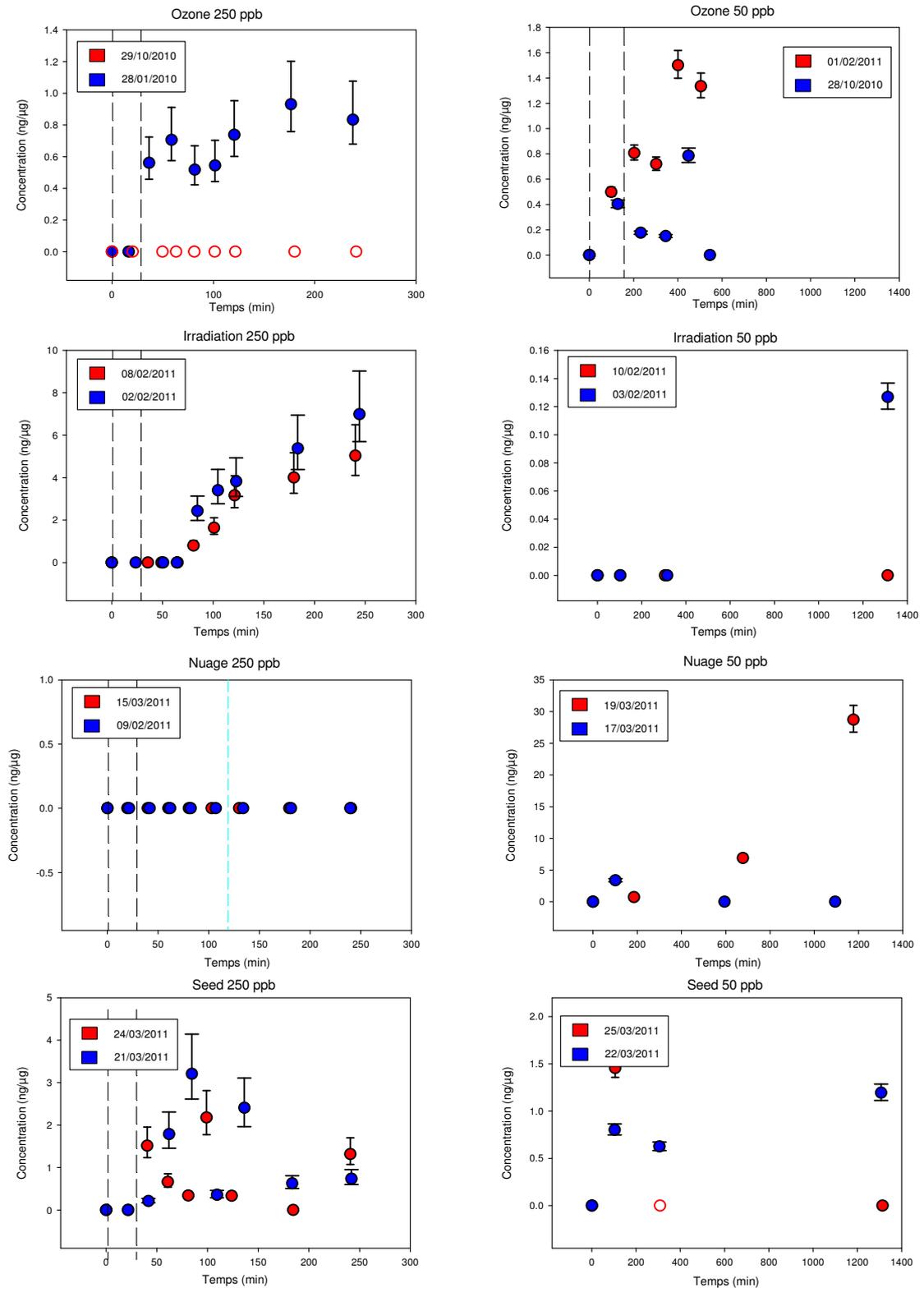
Spectre impact électronique (70ev)

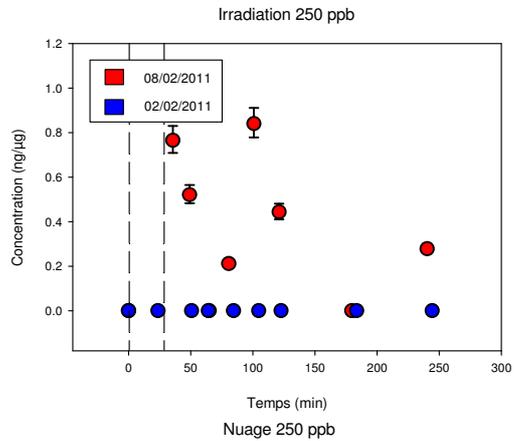
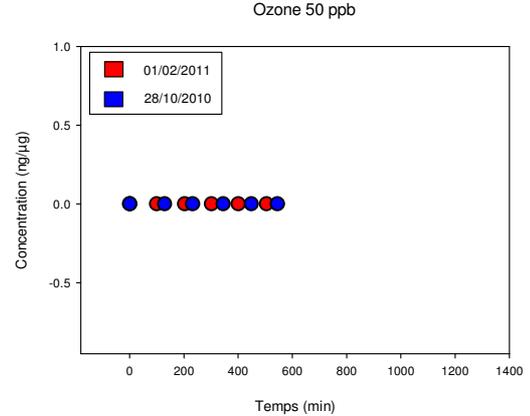
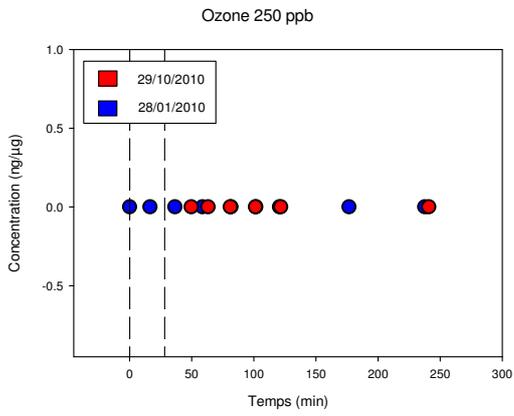


# Annexe 5 : Evolution de la composition chimique des particules au cours du vieillissement.



ID : Composé 2  
Masse moléculaire : 140

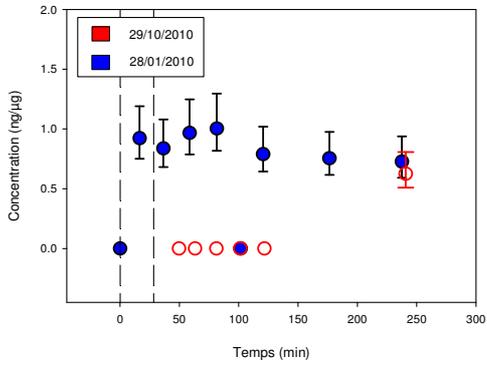




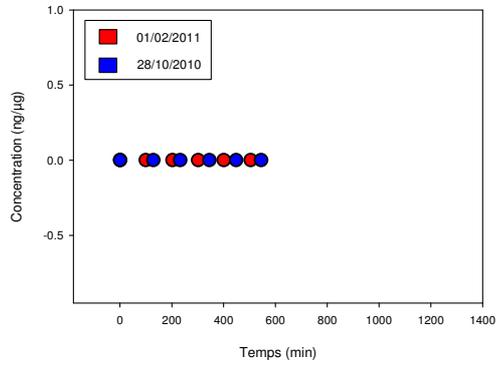


ID : Composé 5  
Masse moléculaire : 150

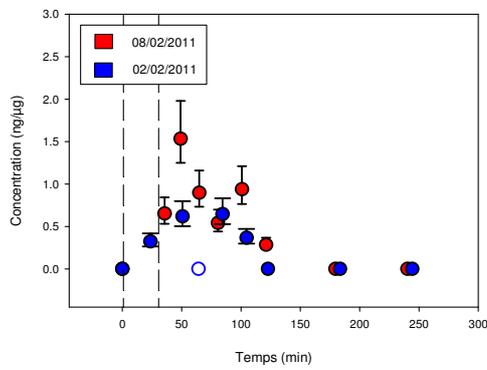
Ozone 250 ppb



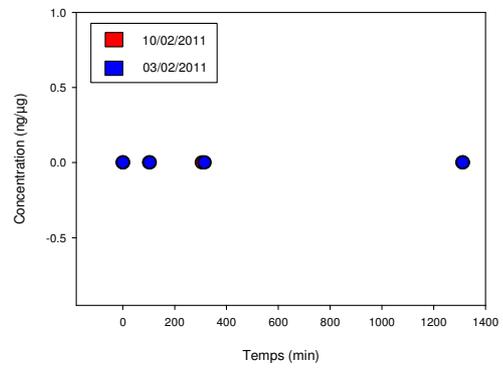
Ozone 50 ppb



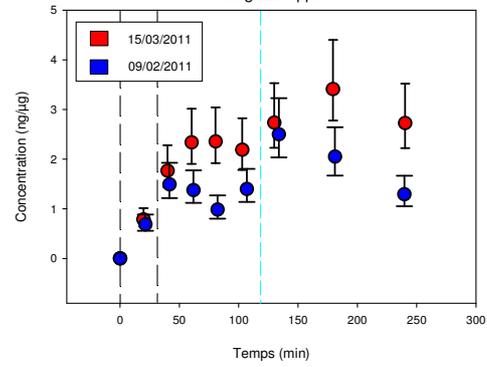
Irradiation 250 ppb



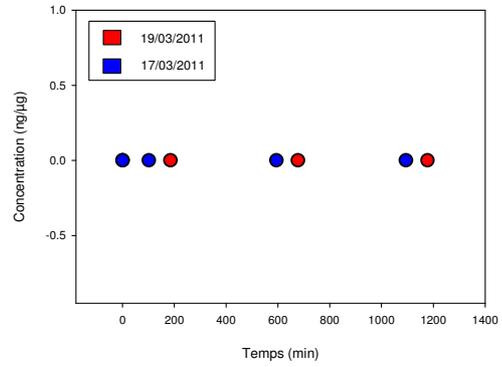
Irradiation 50 ppb



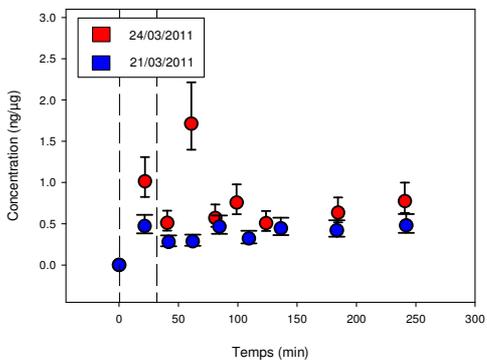
Nuage 250 ppb



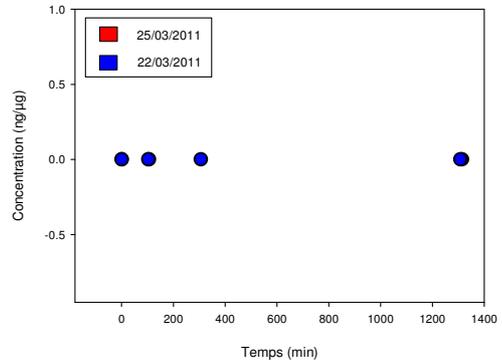
Nuage 50 ppb



Seed 250 ppb



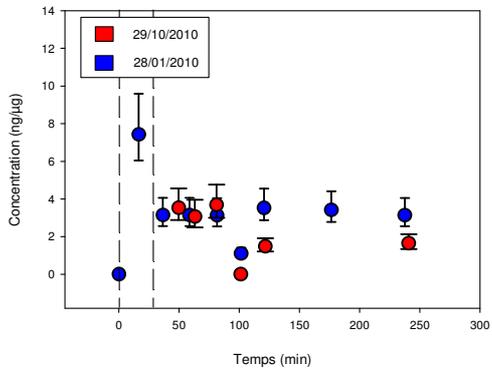
Seed 50 ppb



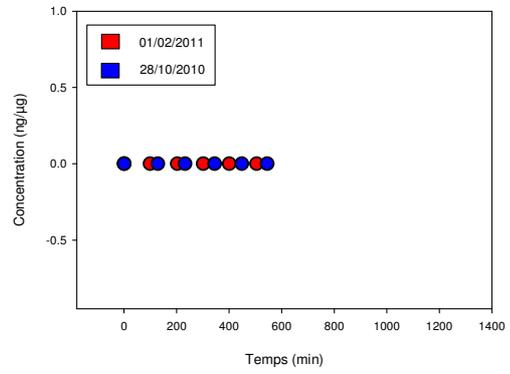


ID : Composé 8  
Masse moléculaire : 152

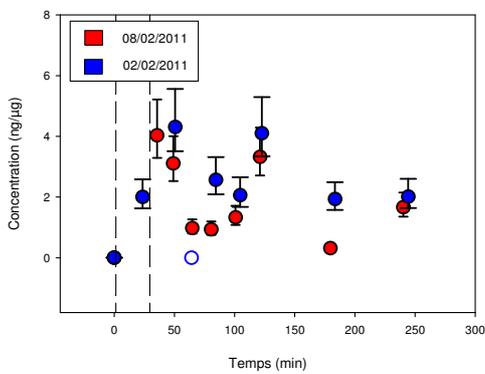
Ozone 250 ppb



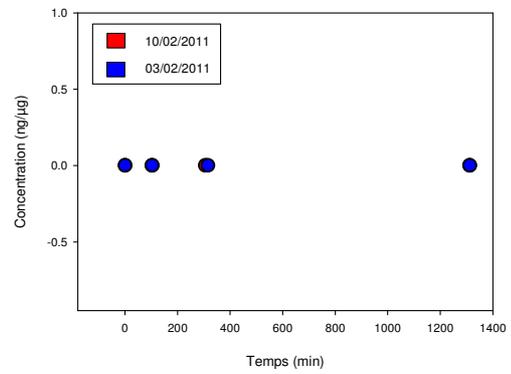
Ozone 50 ppb



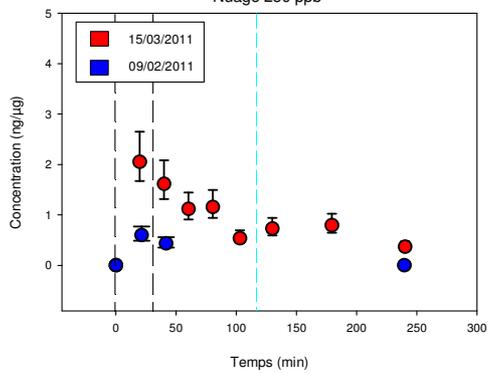
Irradiation 250 ppb



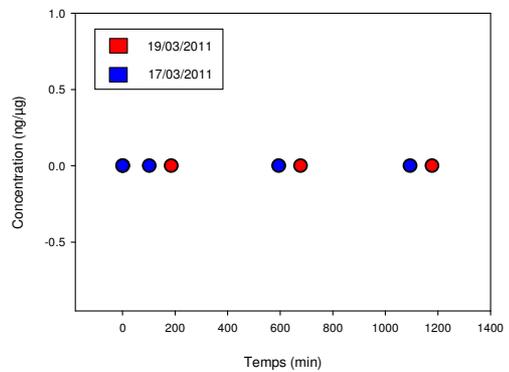
Irradiation 50 ppb



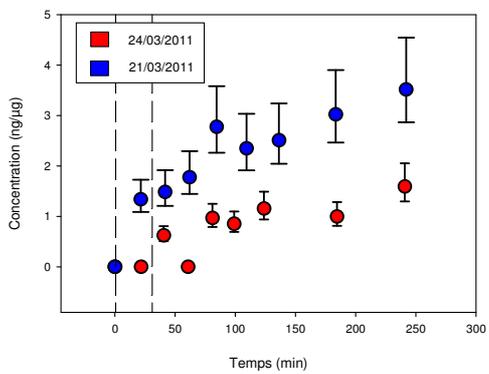
Nuage 250 ppb



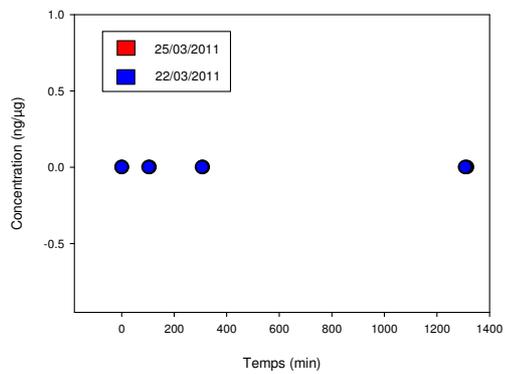
Nuage 50 ppb

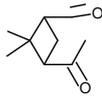


Seed 250 ppb



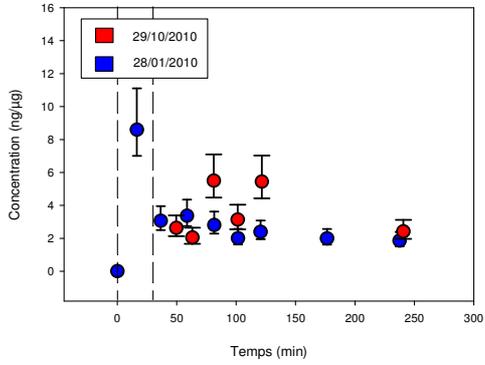
Seed 50 ppb



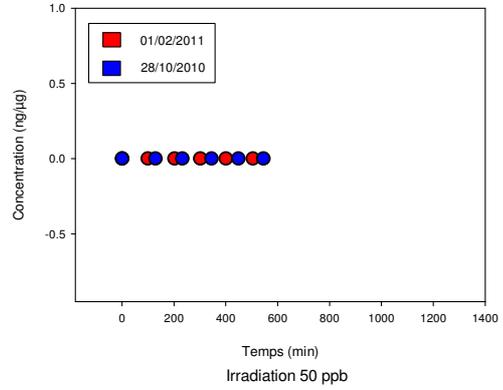


ID : Composé 14  
Masse moléculaire : 154

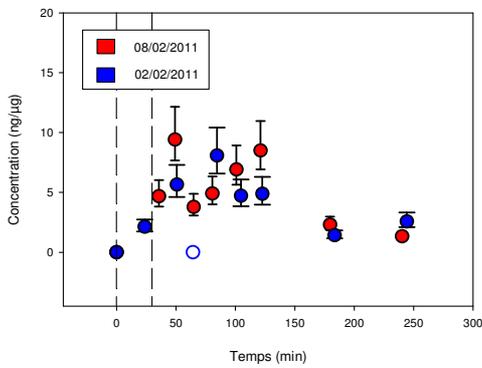
Ozone 250 ppb



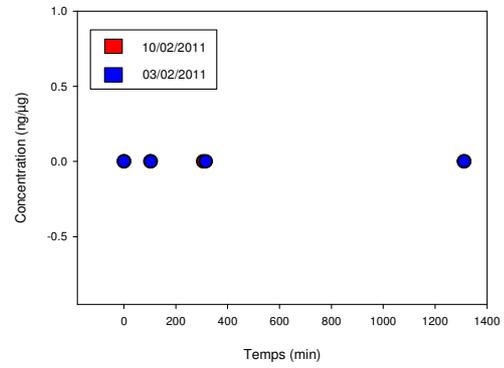
Ozone 50 ppb



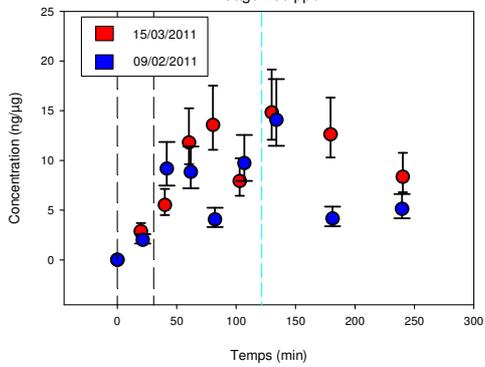
Irradiation 250 ppb



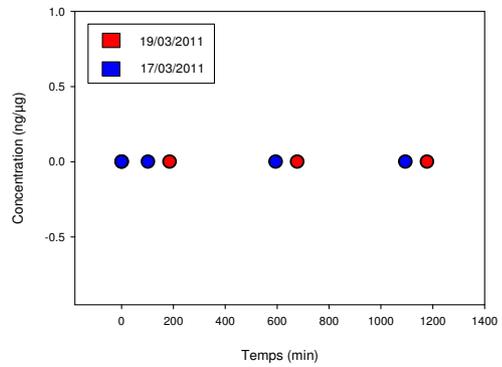
Irradiation 50 ppb



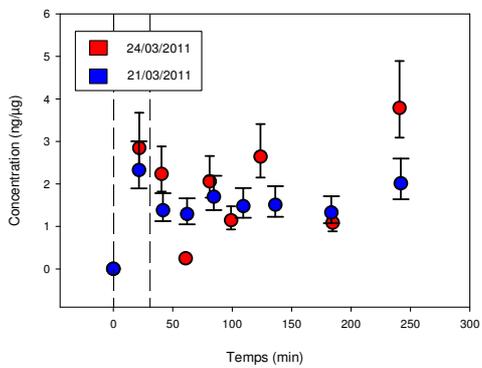
Nuage 250 ppb



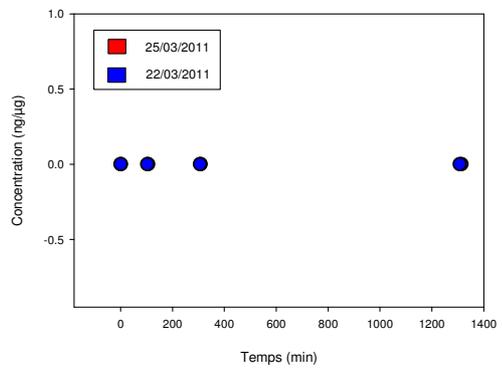
Nuage 50 ppb

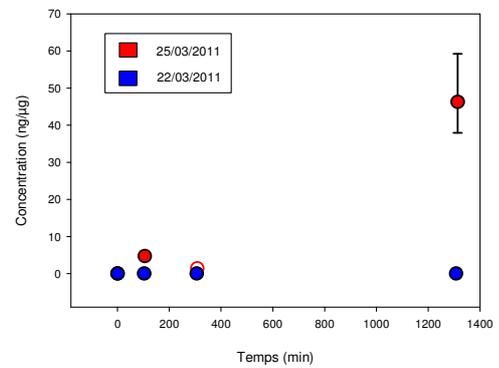
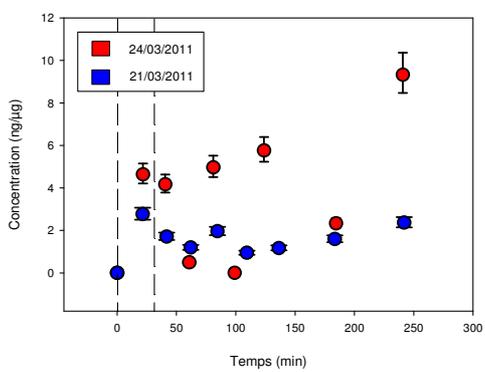
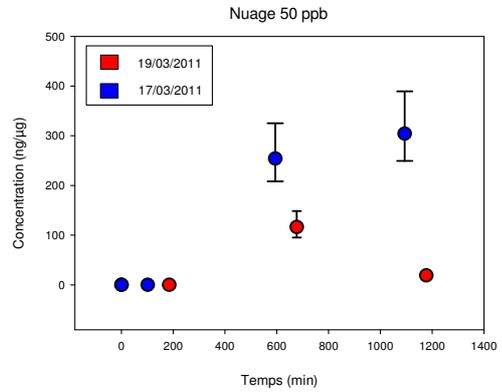
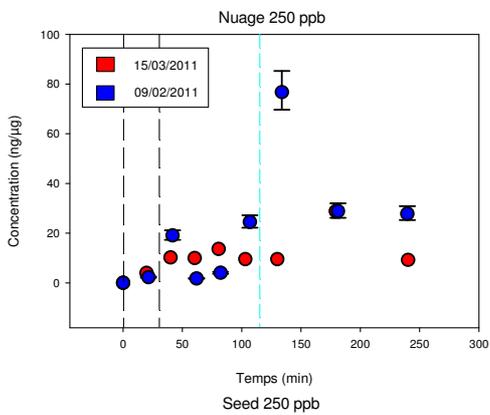
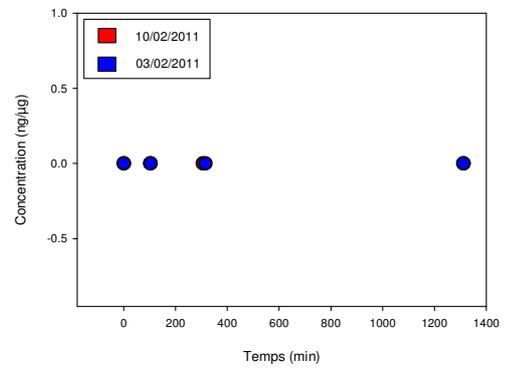
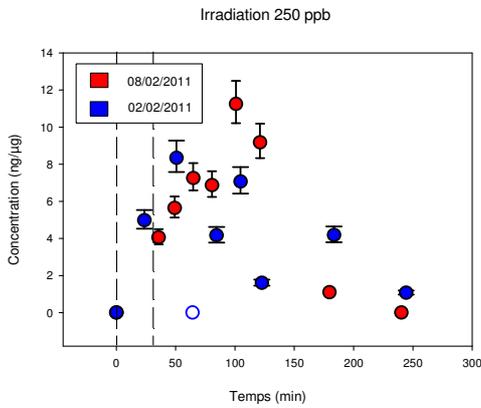
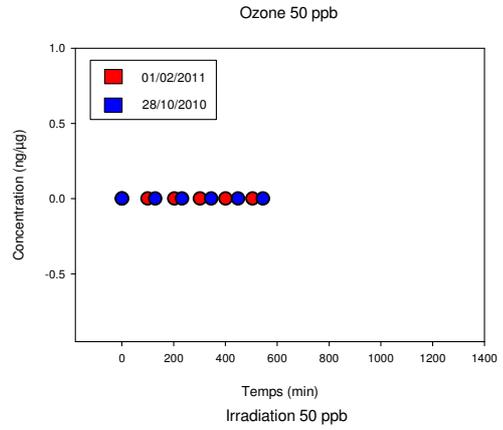
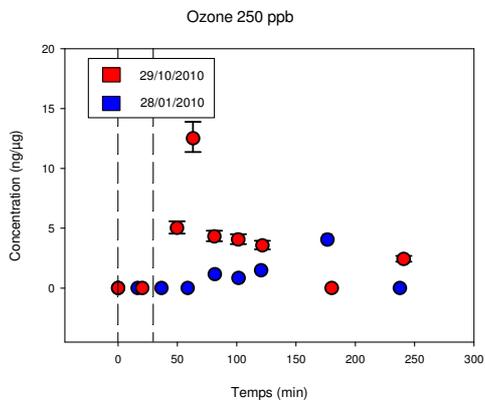


Seed 250 ppb



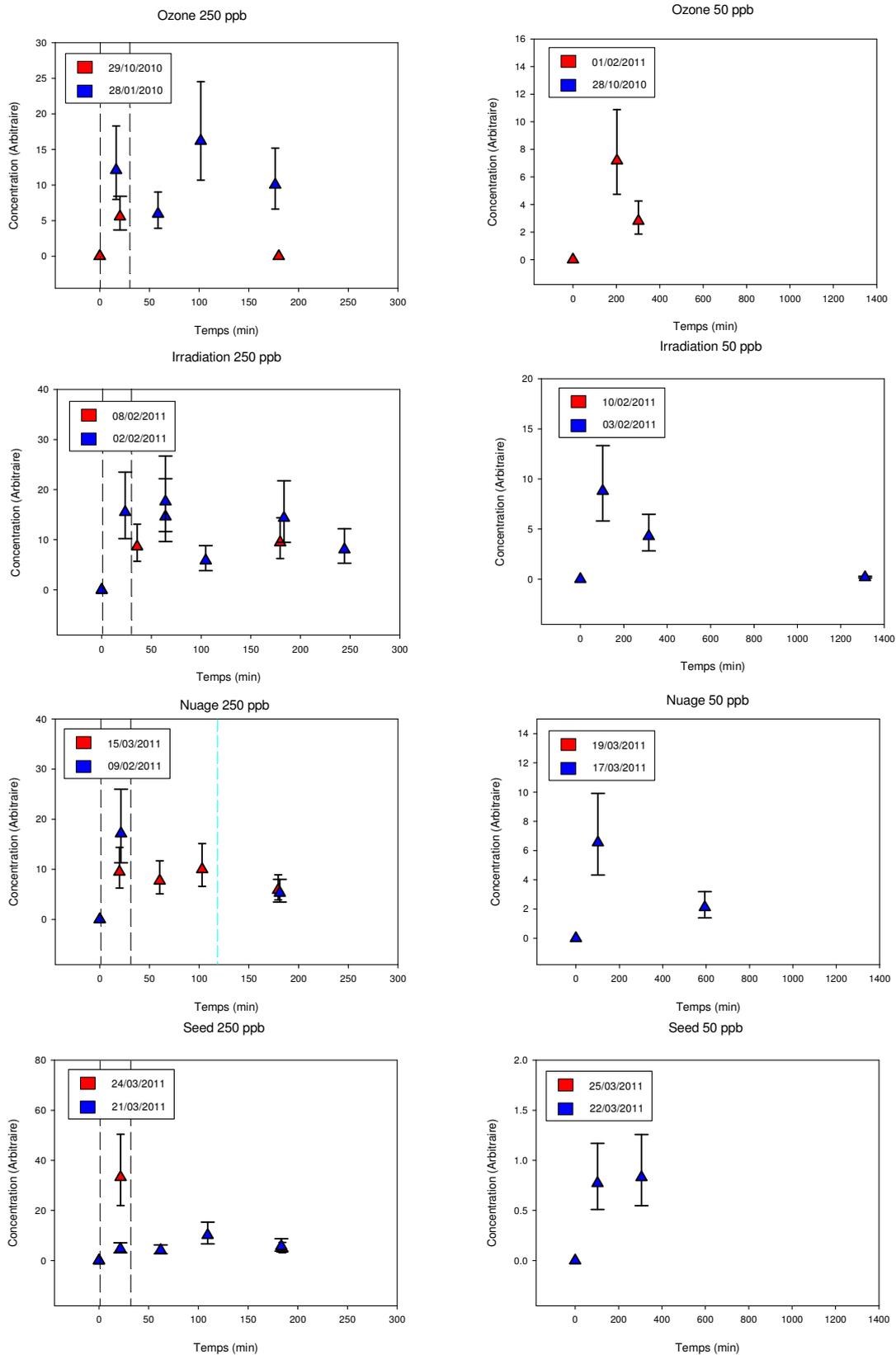
Seed 50 ppb

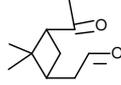






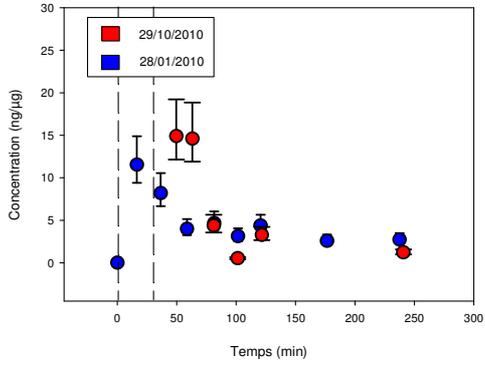
ID : Composé 16  
Masse moléculaire : 158



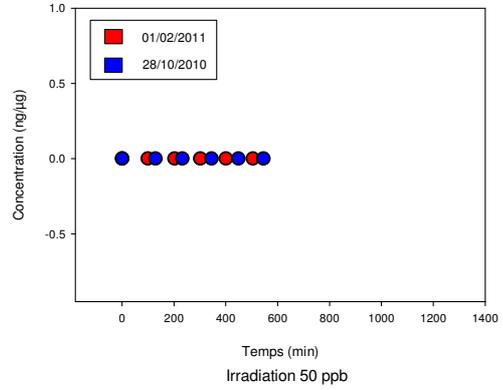


ID : Composé 21  
Masse moléculaire : 168

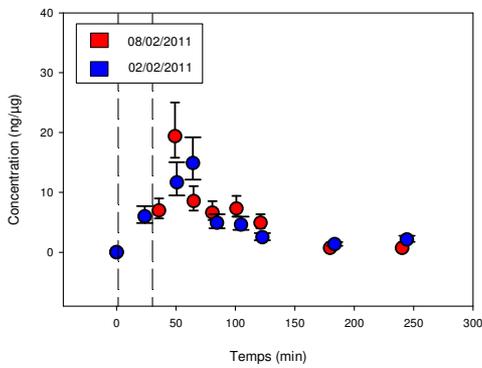
Ozone 250 ppb



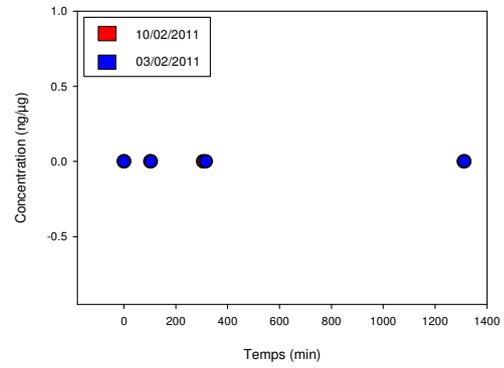
Ozone 50 ppb



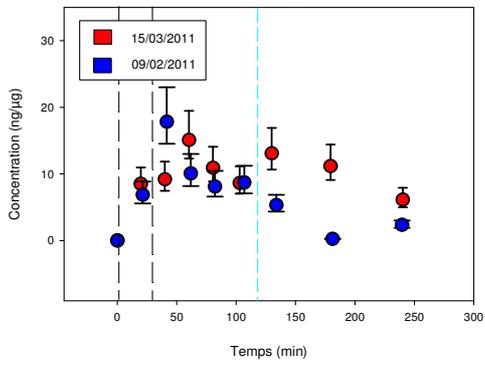
Irradiation 250 ppb



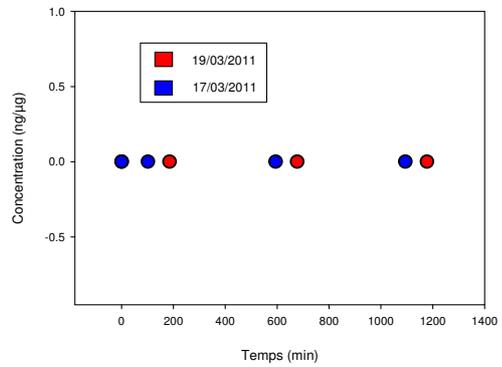
Irradiation 50 ppb



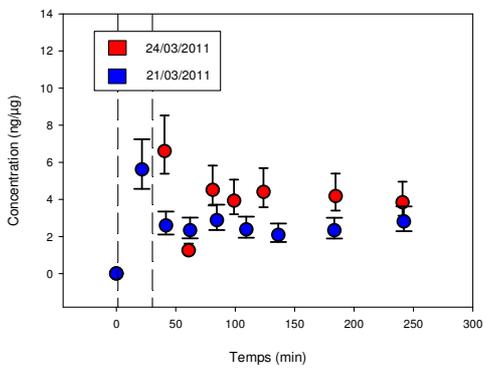
Nuage 250 ppb



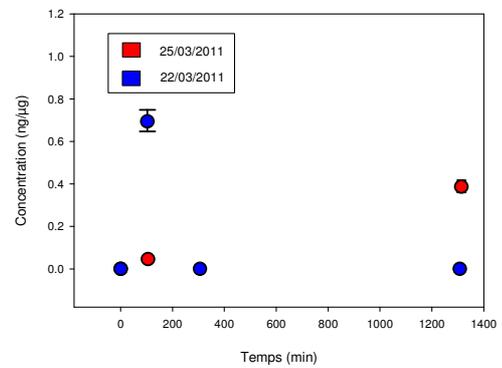
Nuage 50 ppb

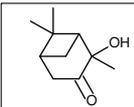


Seed 250 ppb



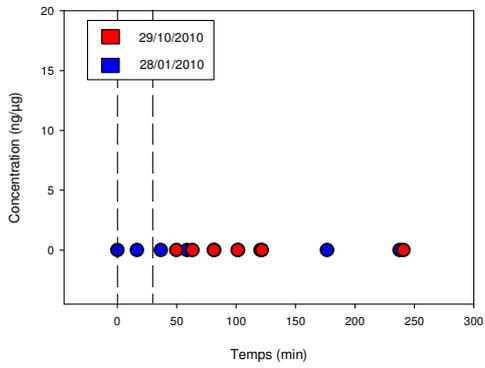
Seed 50 ppb



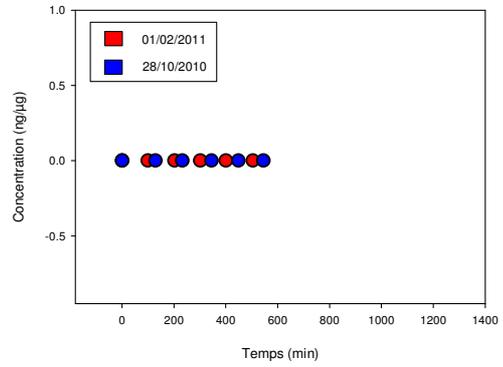


ID : Composé 22  
Masse moléculaire : 168

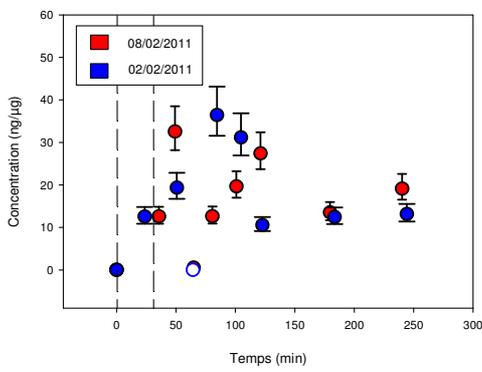
Ozone 250 ppb



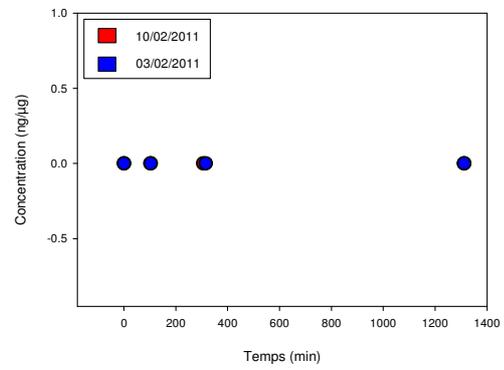
Ozone 50 ppb



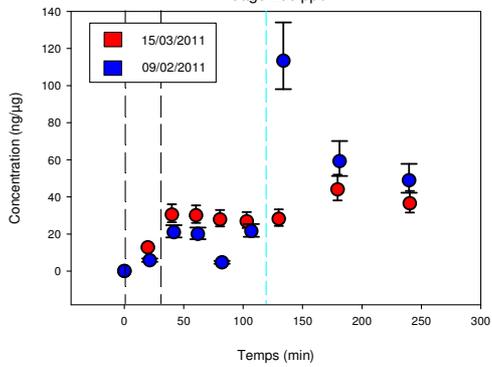
Irradiation 250 ppb



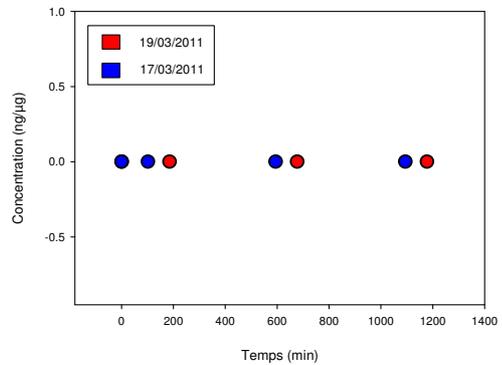
Irradiation 50 ppb



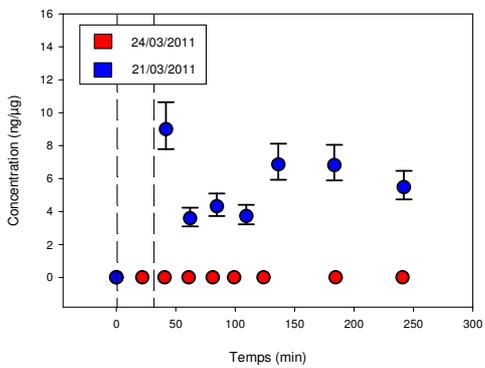
Nuage 250 ppb



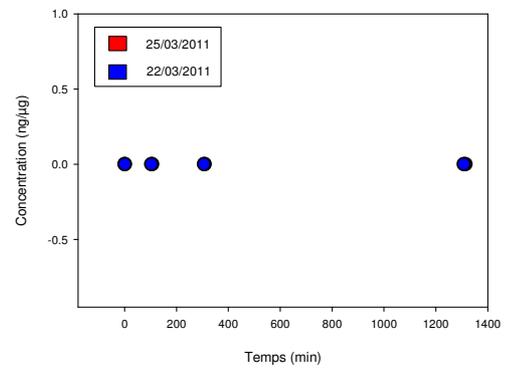
Nuage 50 ppb

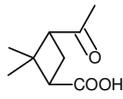


Seed 250 ppb

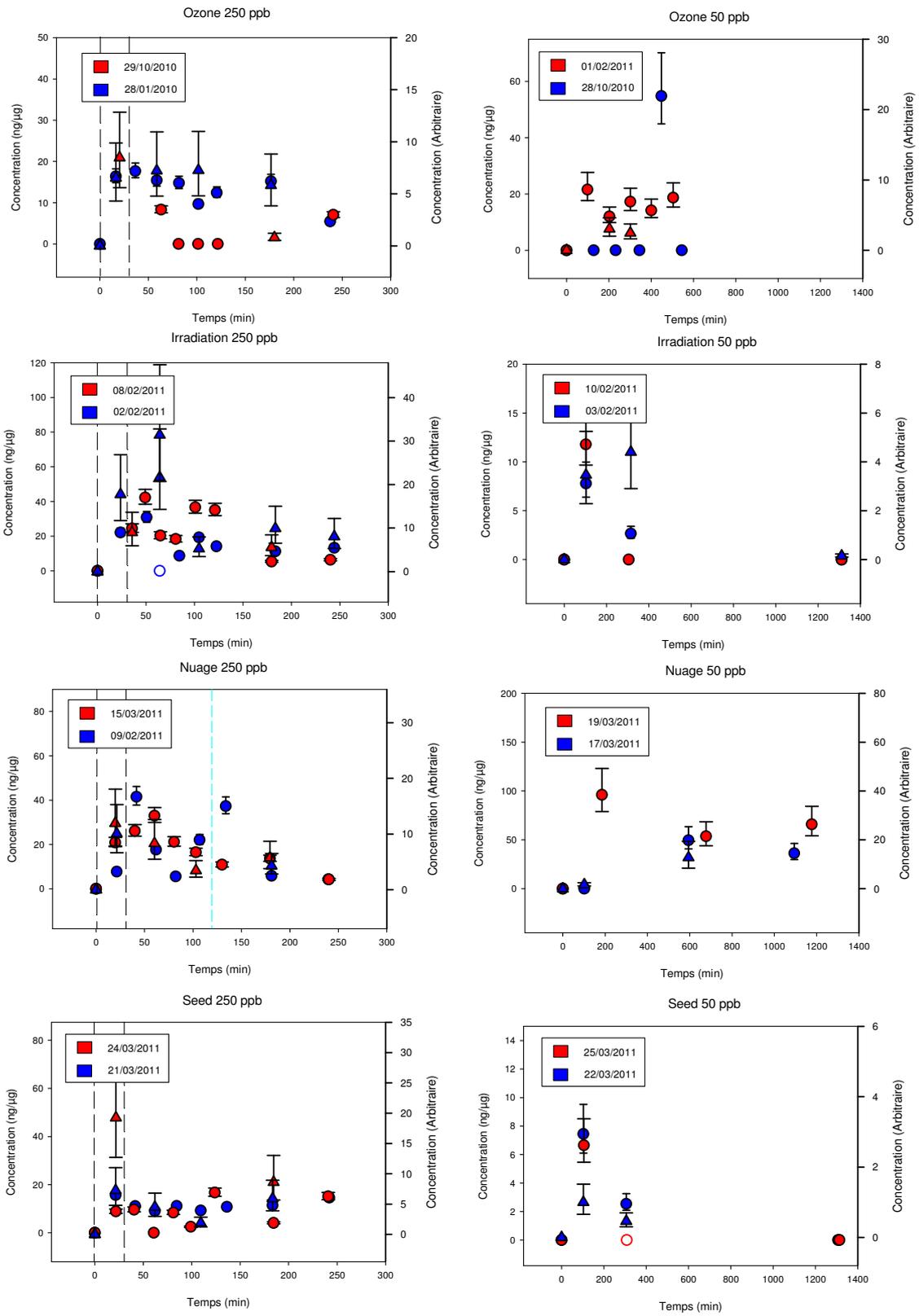


Seed 50 ppb





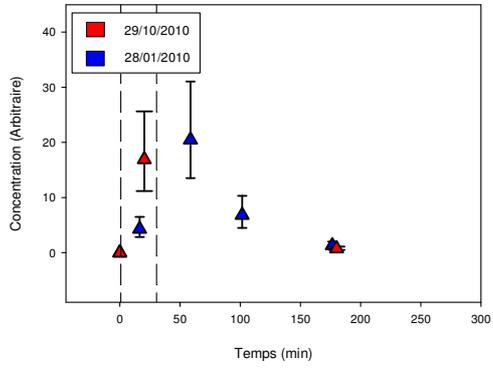
ID : Composé 24  
Masse moléculaire : 170



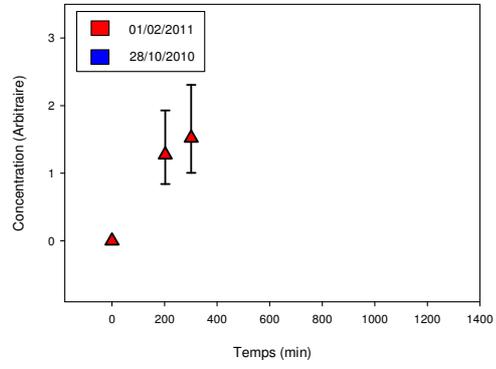


ID : Composé 25  
Masse moléculaire : 170

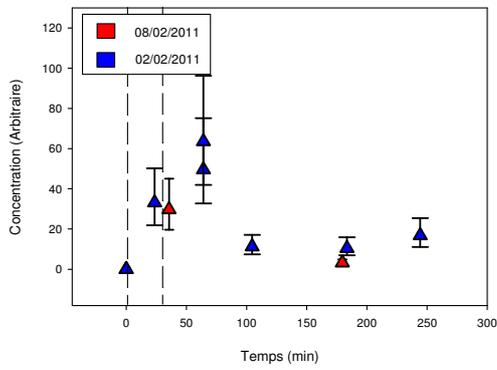
Ozone 250 ppb



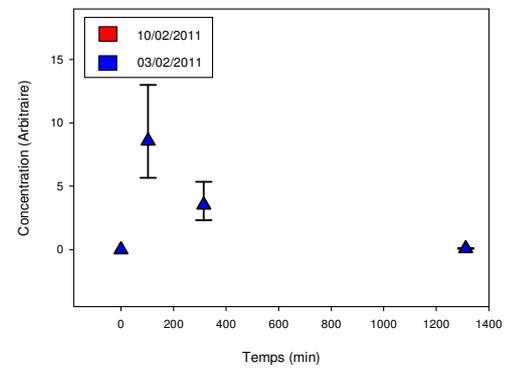
Ozone 50 ppb



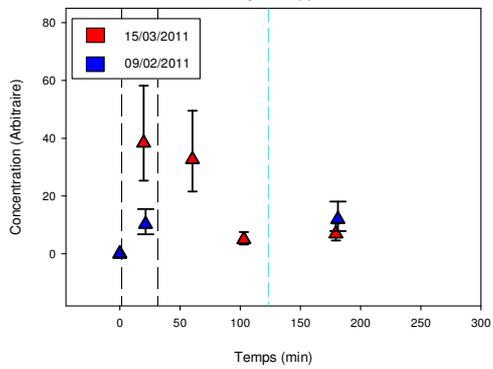
Irradiation 250 ppb



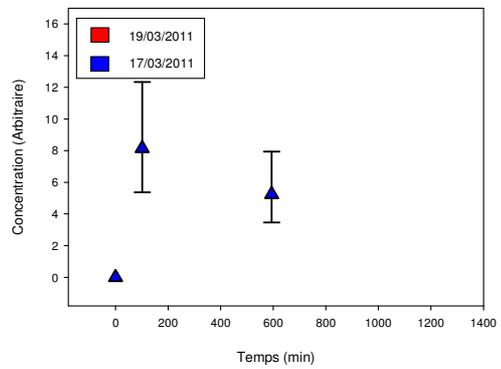
Irradiation 50 ppb



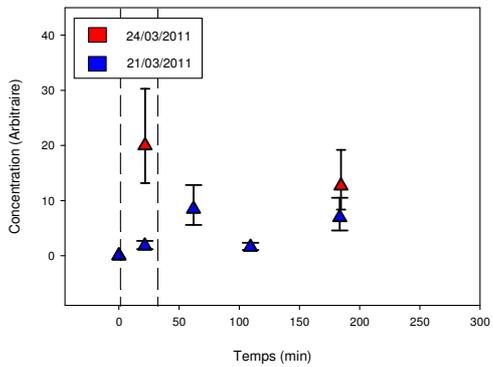
Nuage 250 ppb



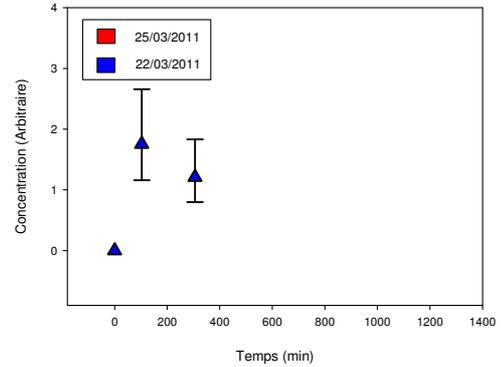
Nuage 50 ppb

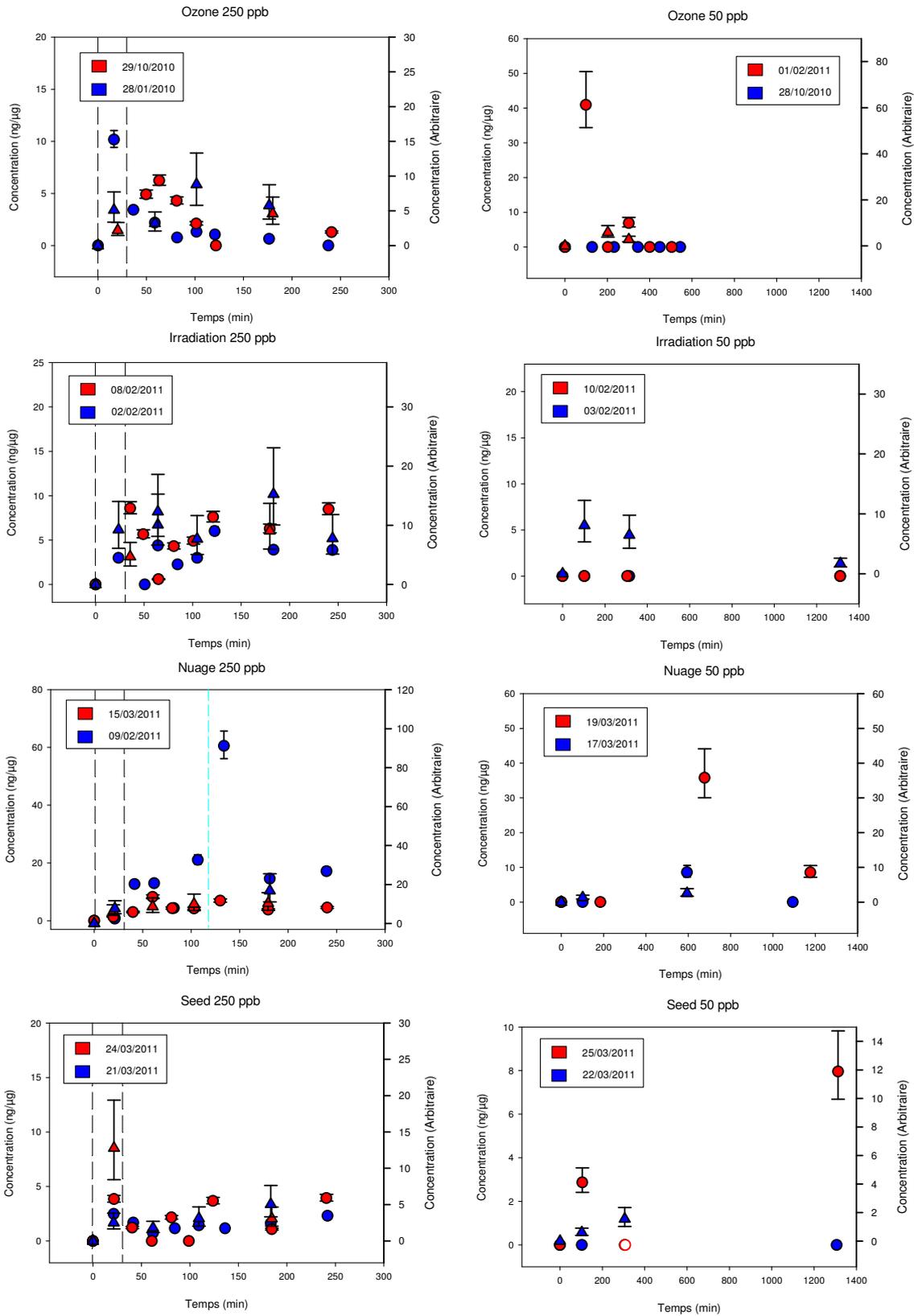


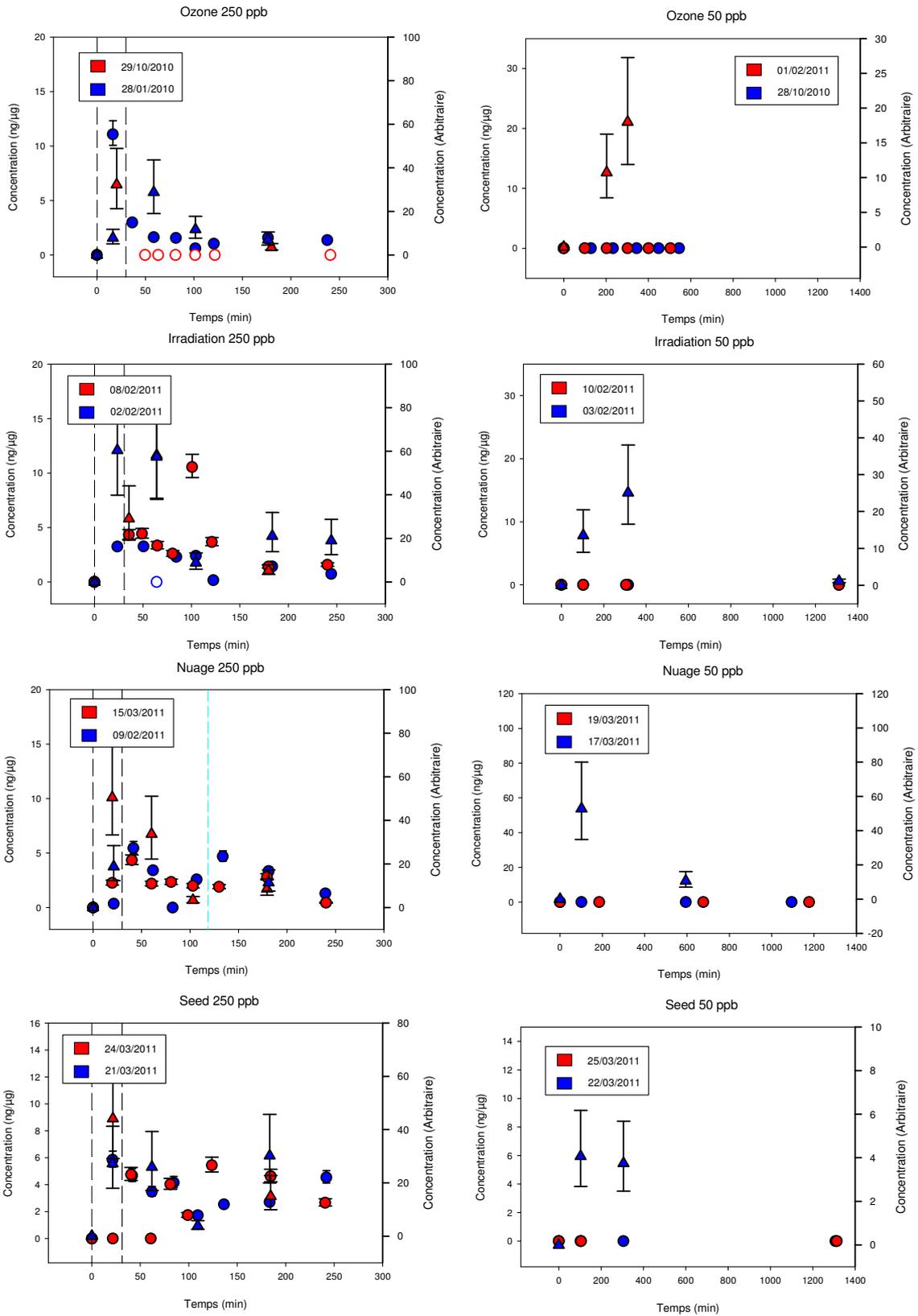
Seed 250 ppb

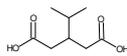


Seed 50 ppb



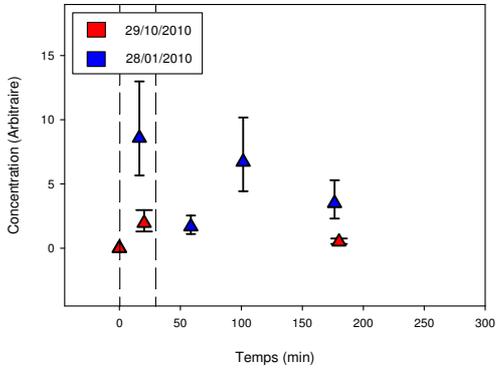




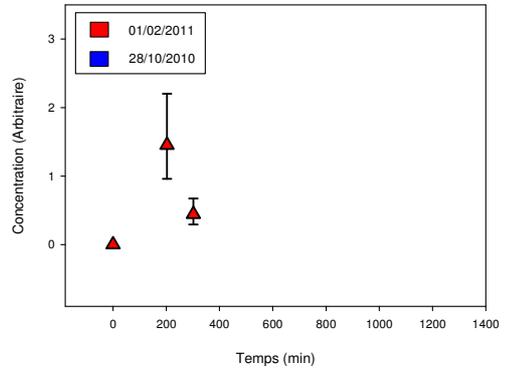


ID : Composé 30  
Masse moléculaire : 174

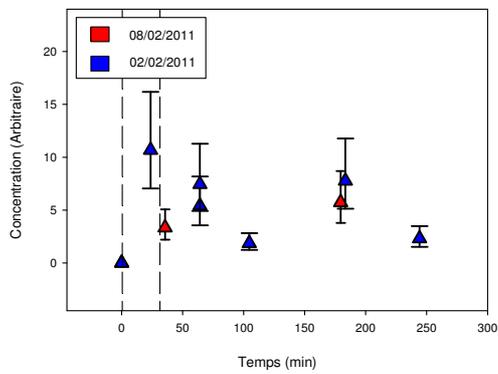
Ozone 250 ppb



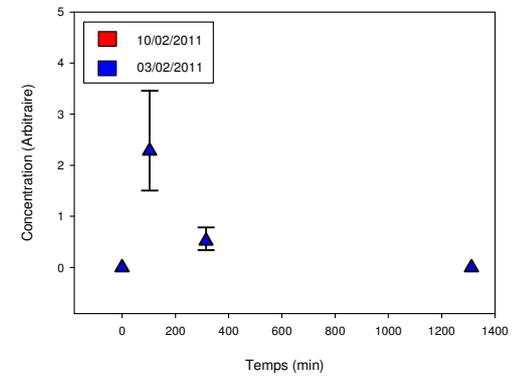
Ozone 50 ppb



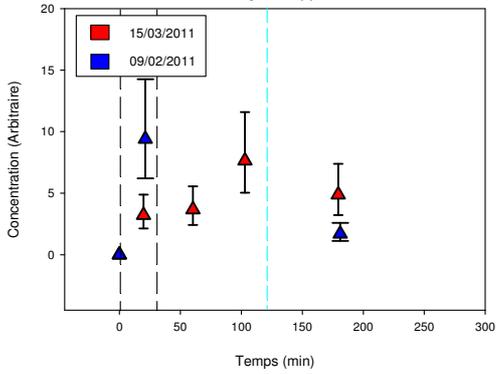
Irradiation 250 ppb



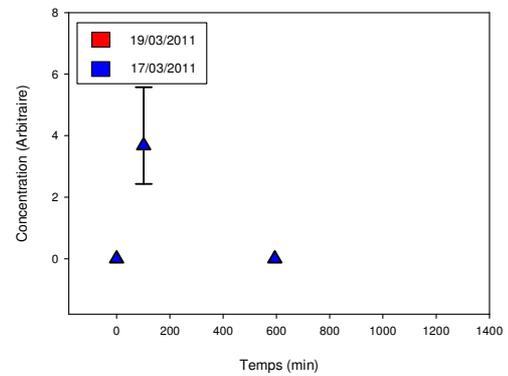
Irradiation 50 ppb



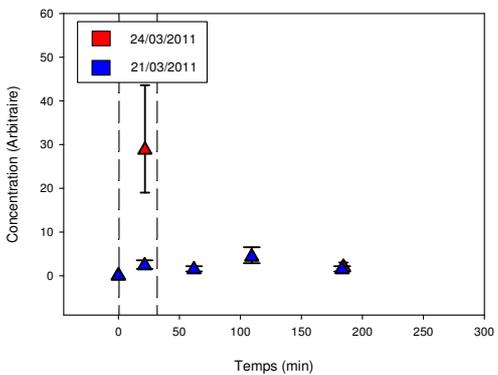
Nuage 250 ppb



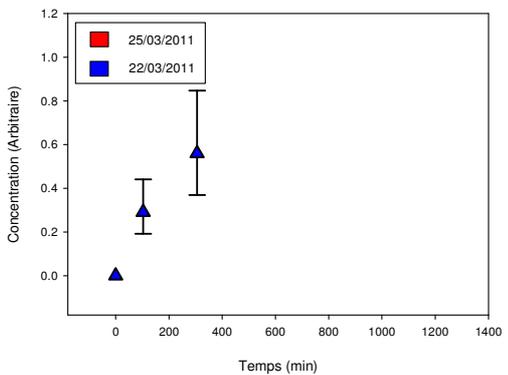
Nuage 50 ppb

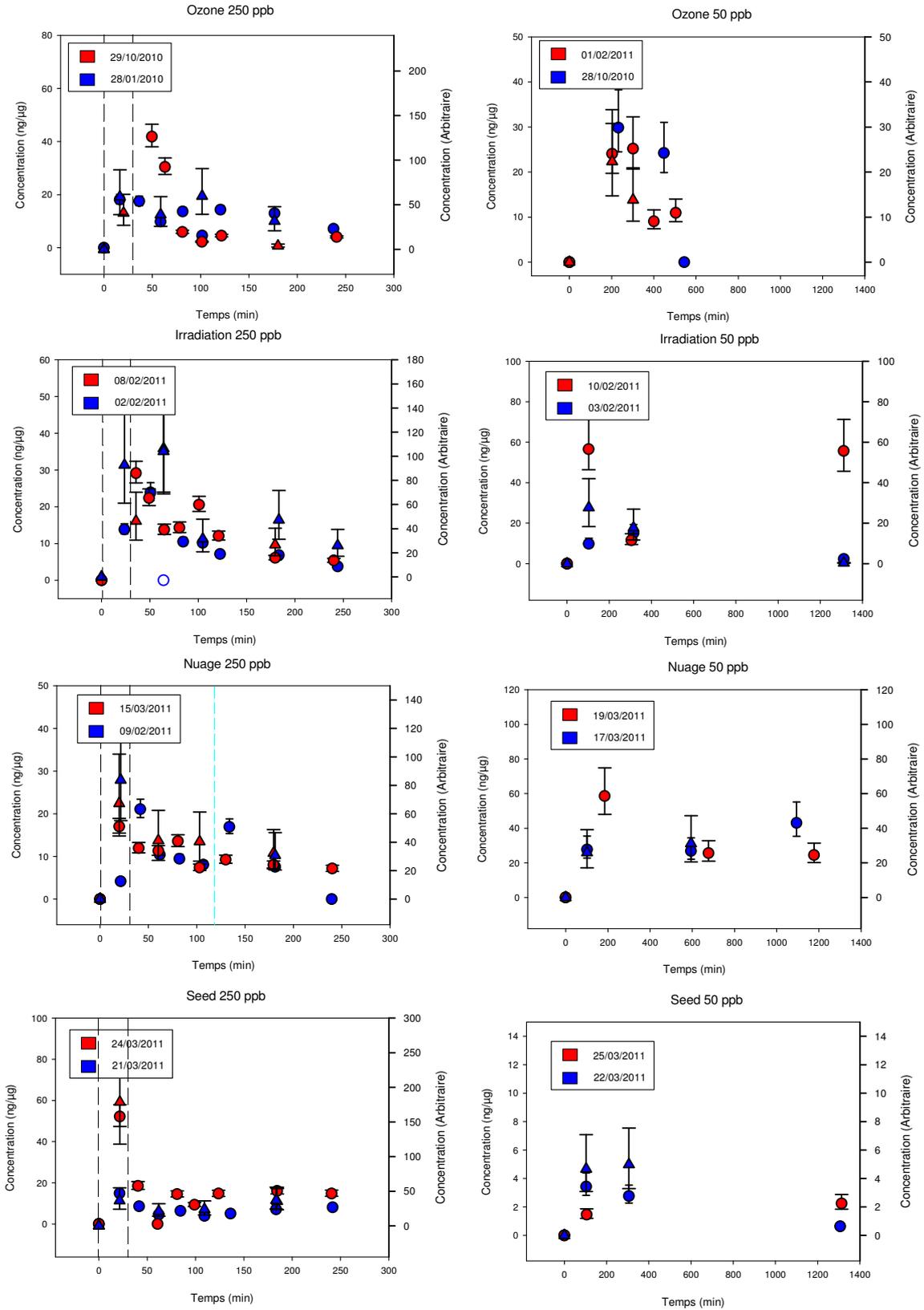


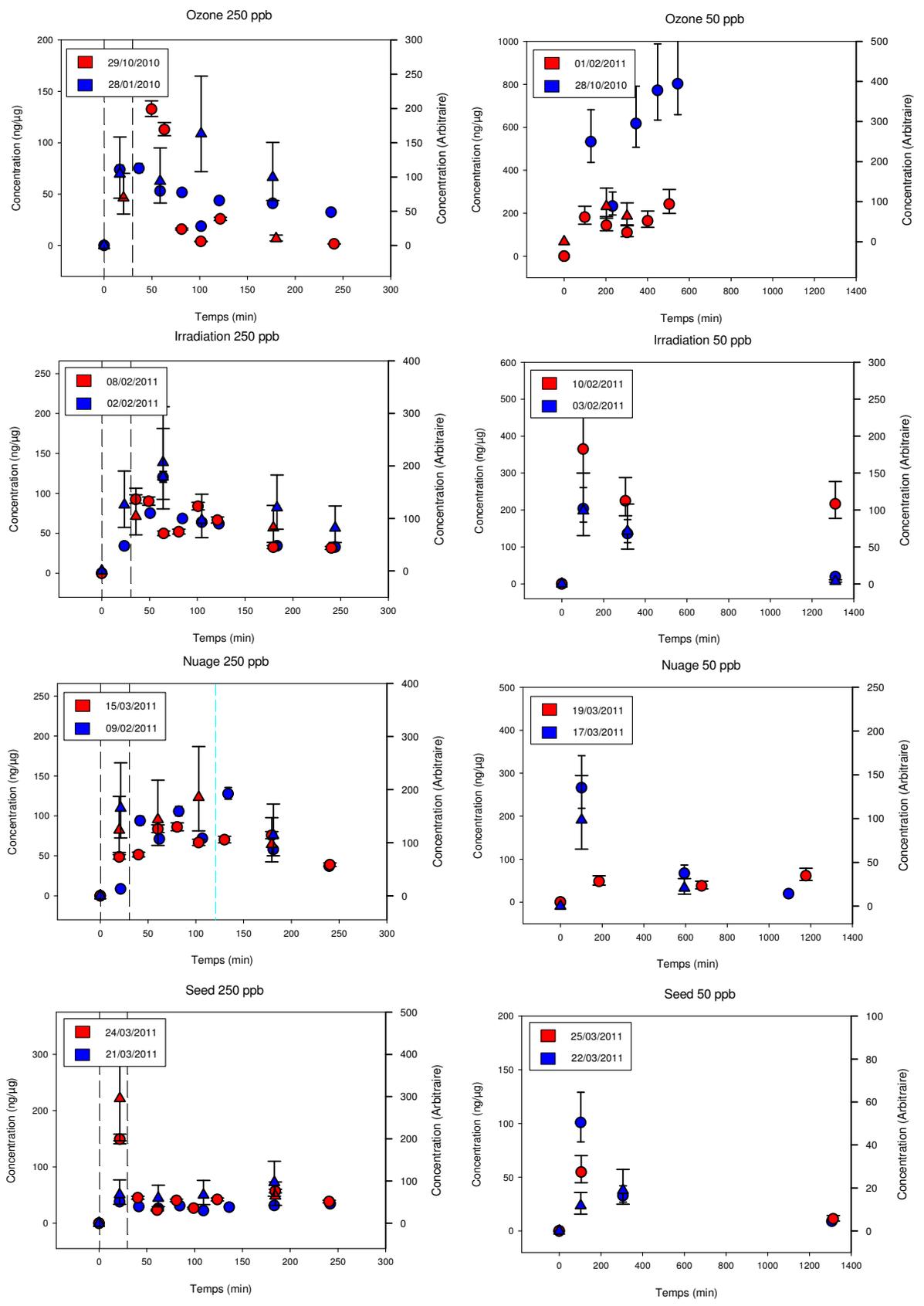
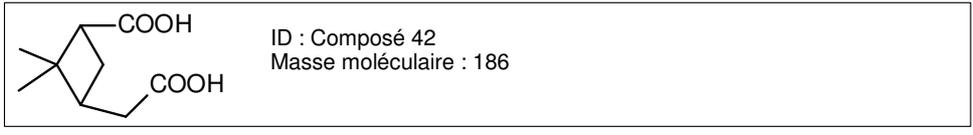
Seed 250 ppb

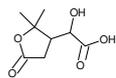


Seed 50 ppb

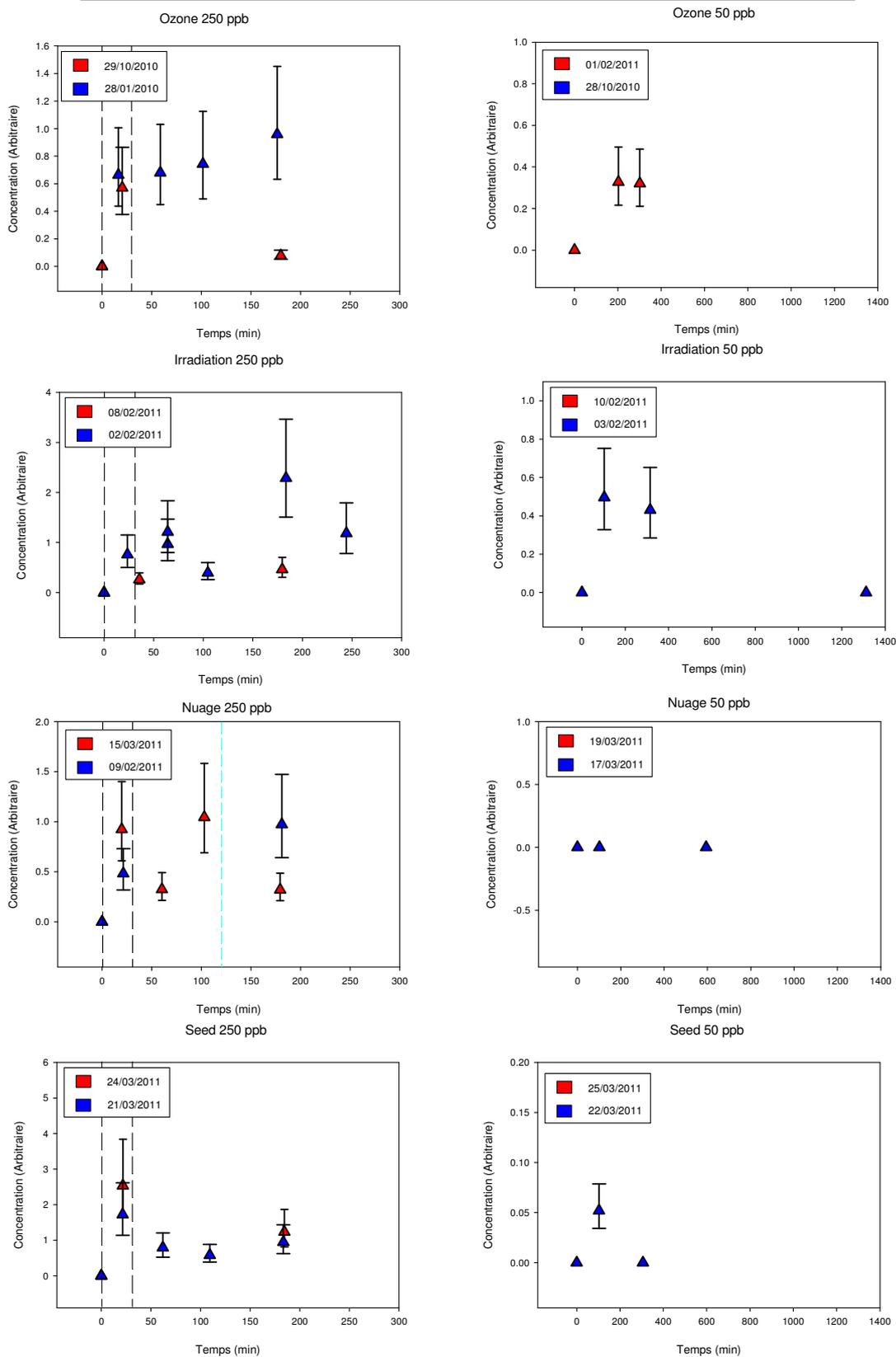


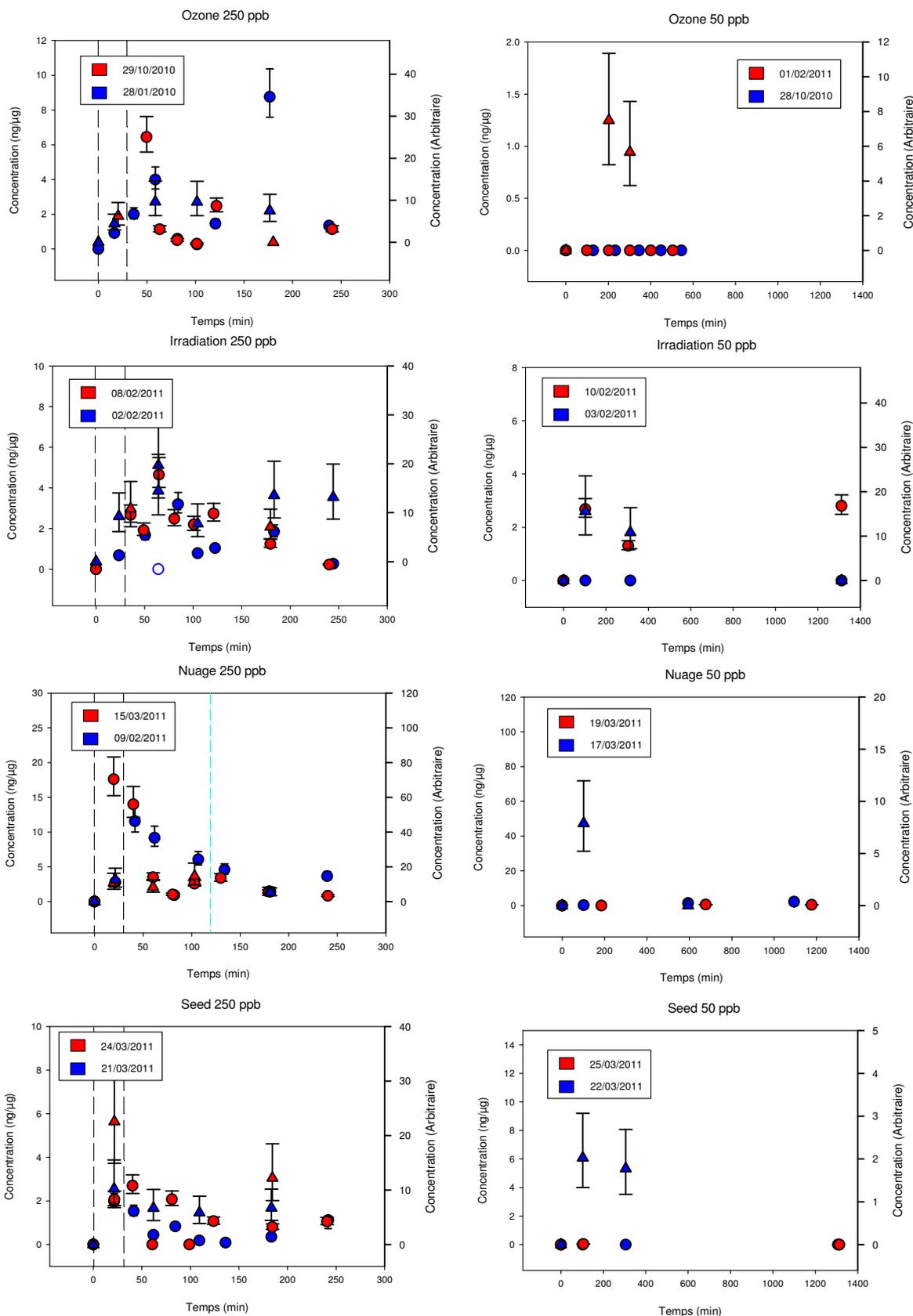


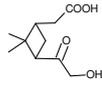




ID : Composé 44  
 Nom : 2-(2,2-dimethyl-5-oxoxolan-3-yl)-2-hydroxyacetic acid  
 Masse moléculaire : 188

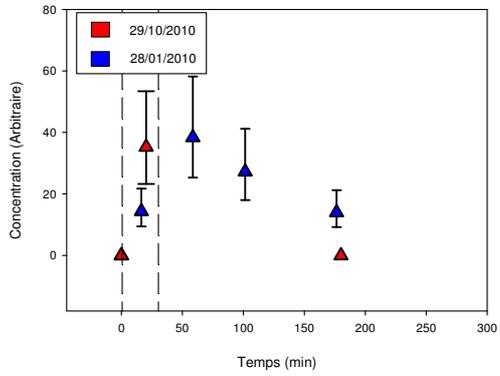




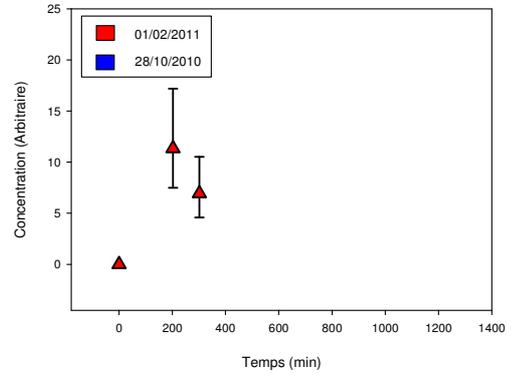


ID : Composé 51  
Masse moléculaire : 200

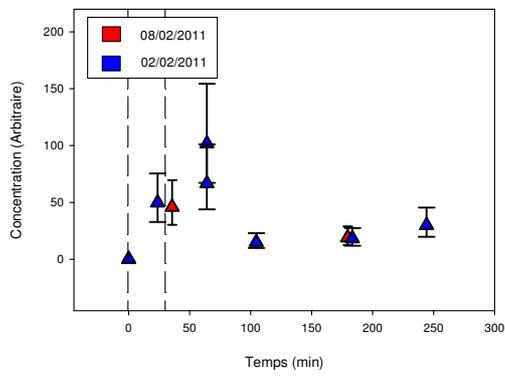
Ozone 250 ppb



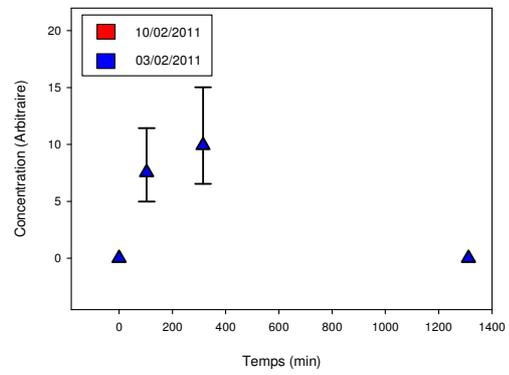
Ozone 50 ppb



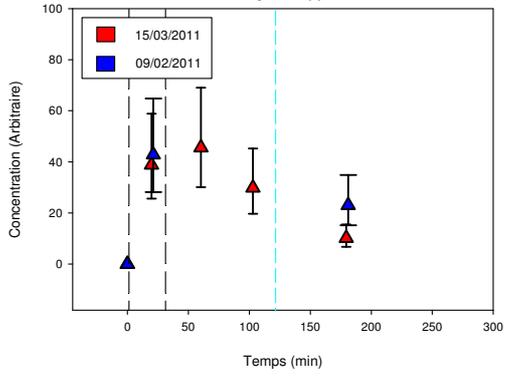
Irradiation 250 ppb



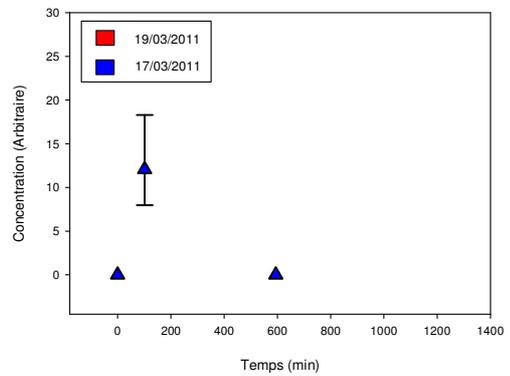
Irradiation 50 ppb



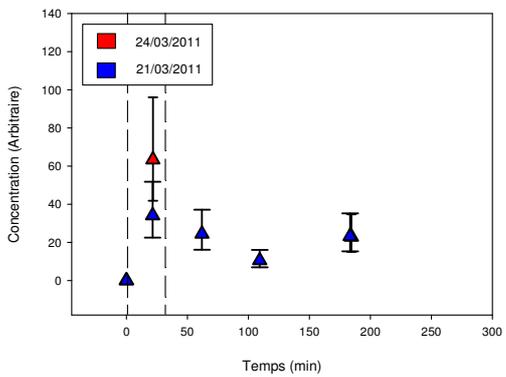
Nuage 250 ppb



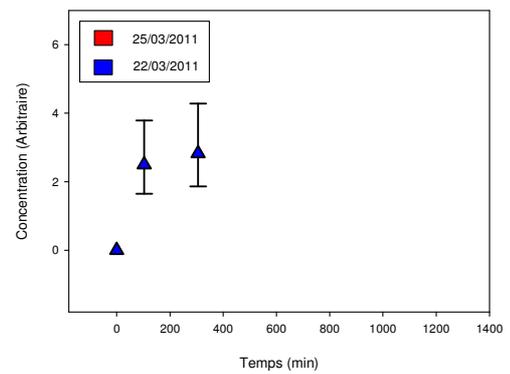
Nuage 50 ppb

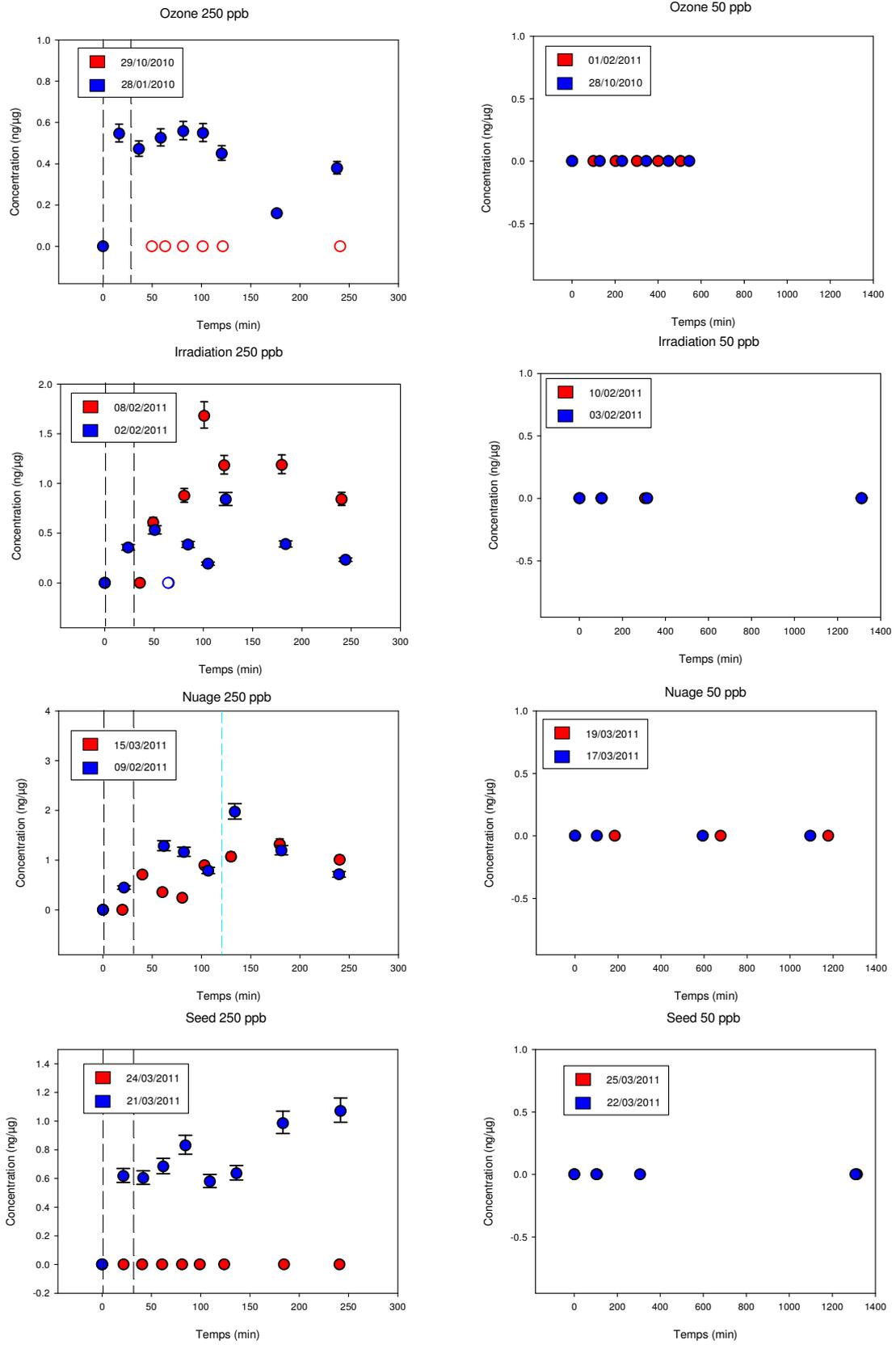


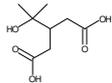
Seed 250 ppb



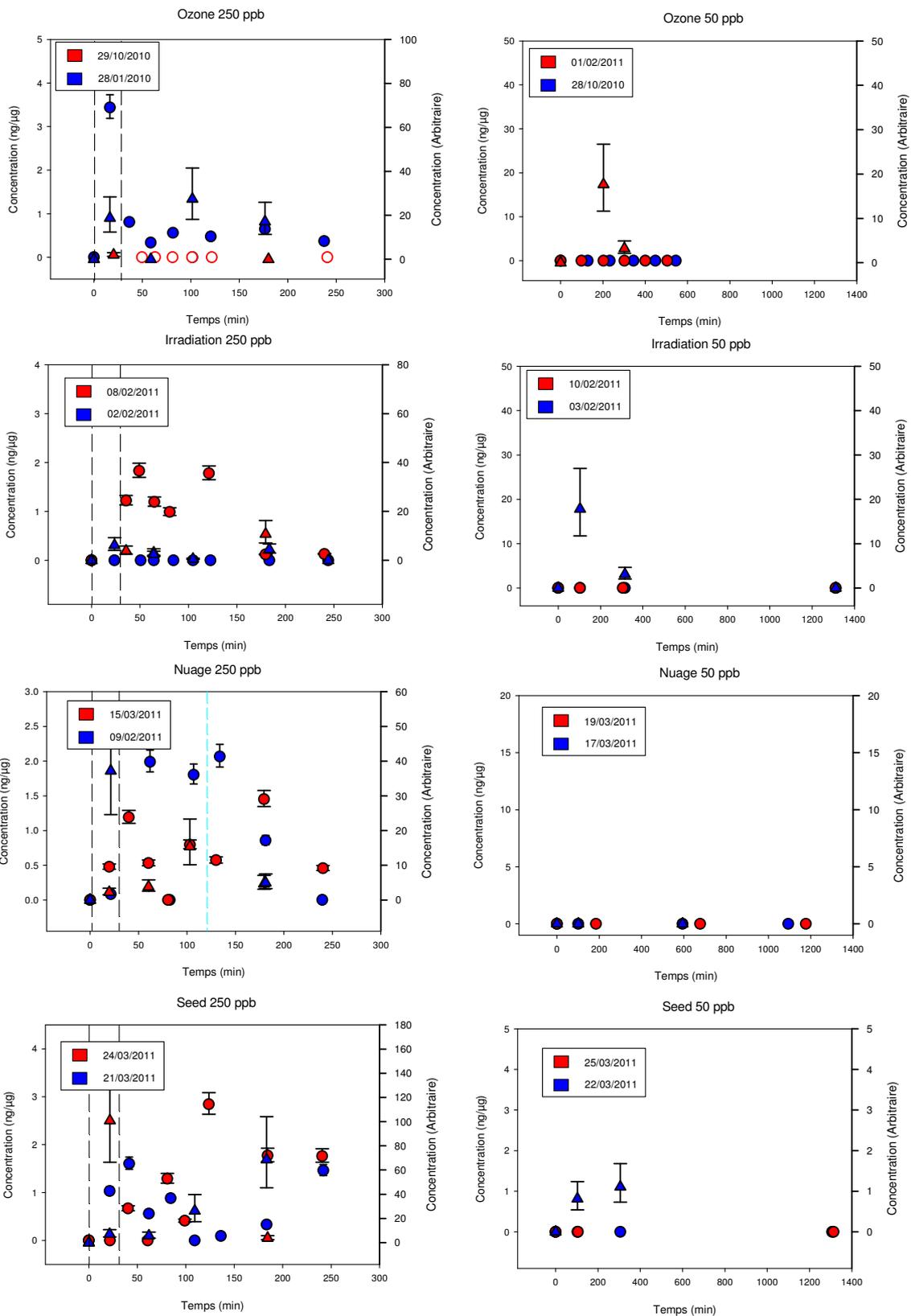
Seed 50 ppb

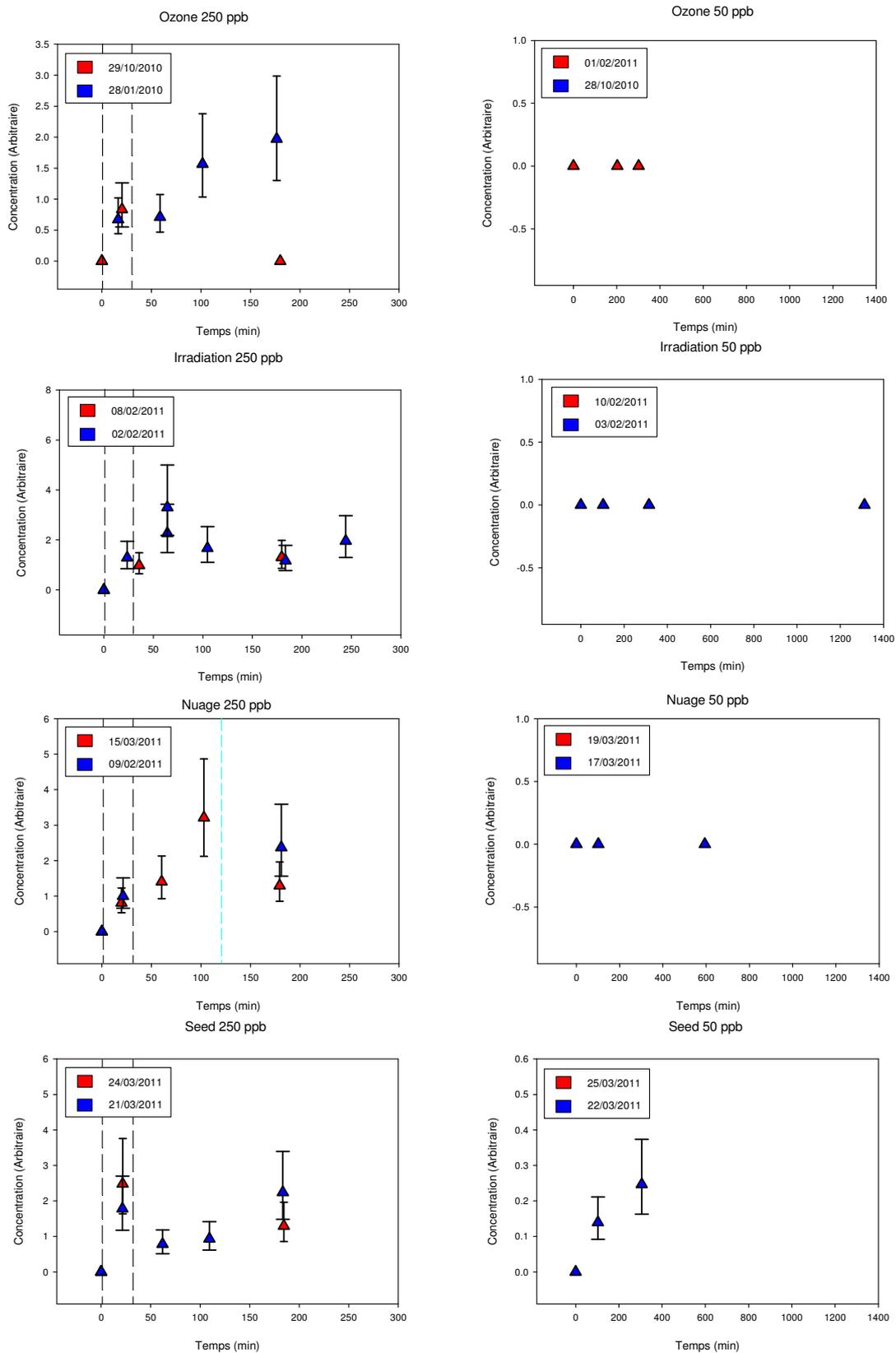


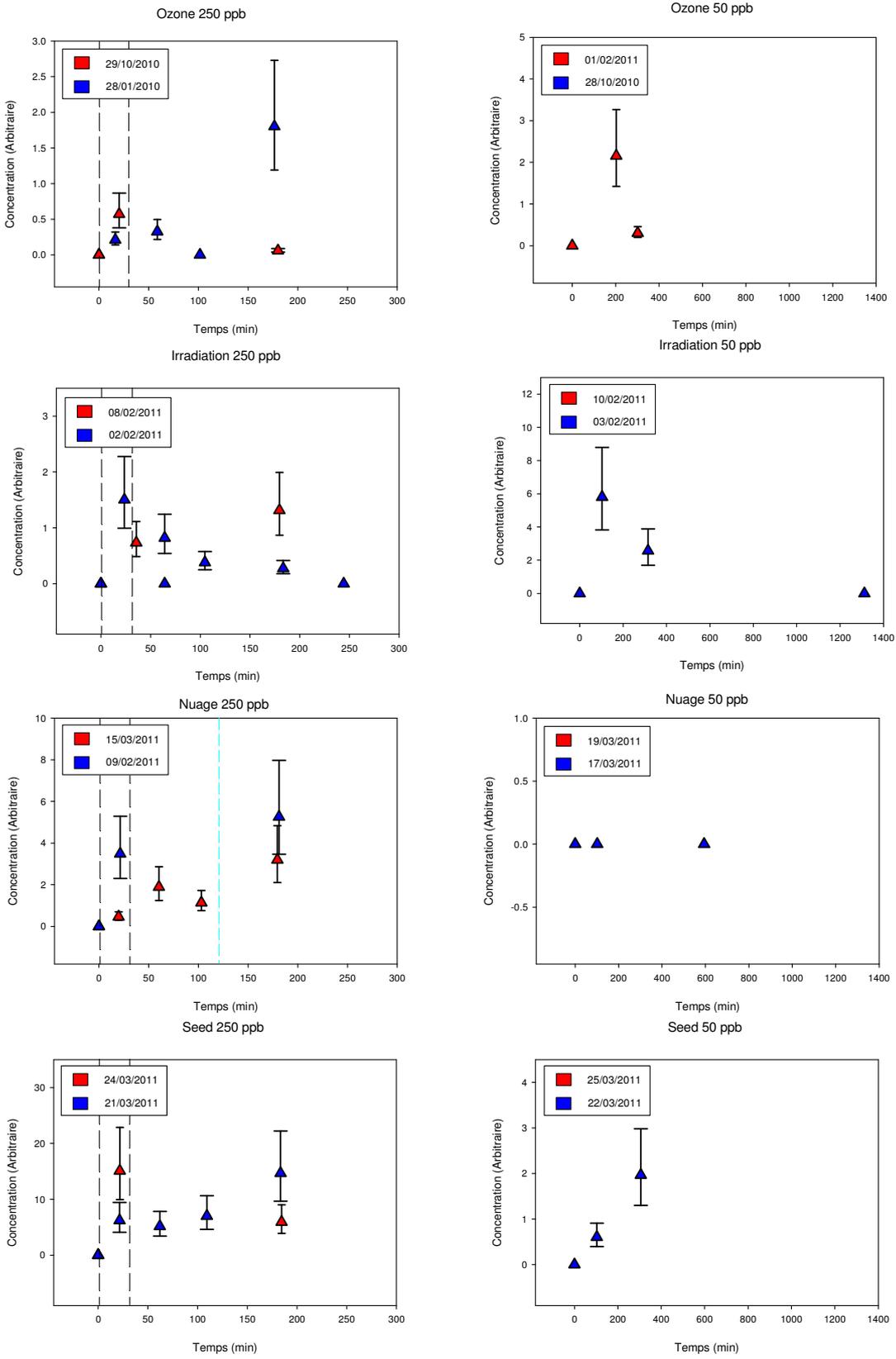


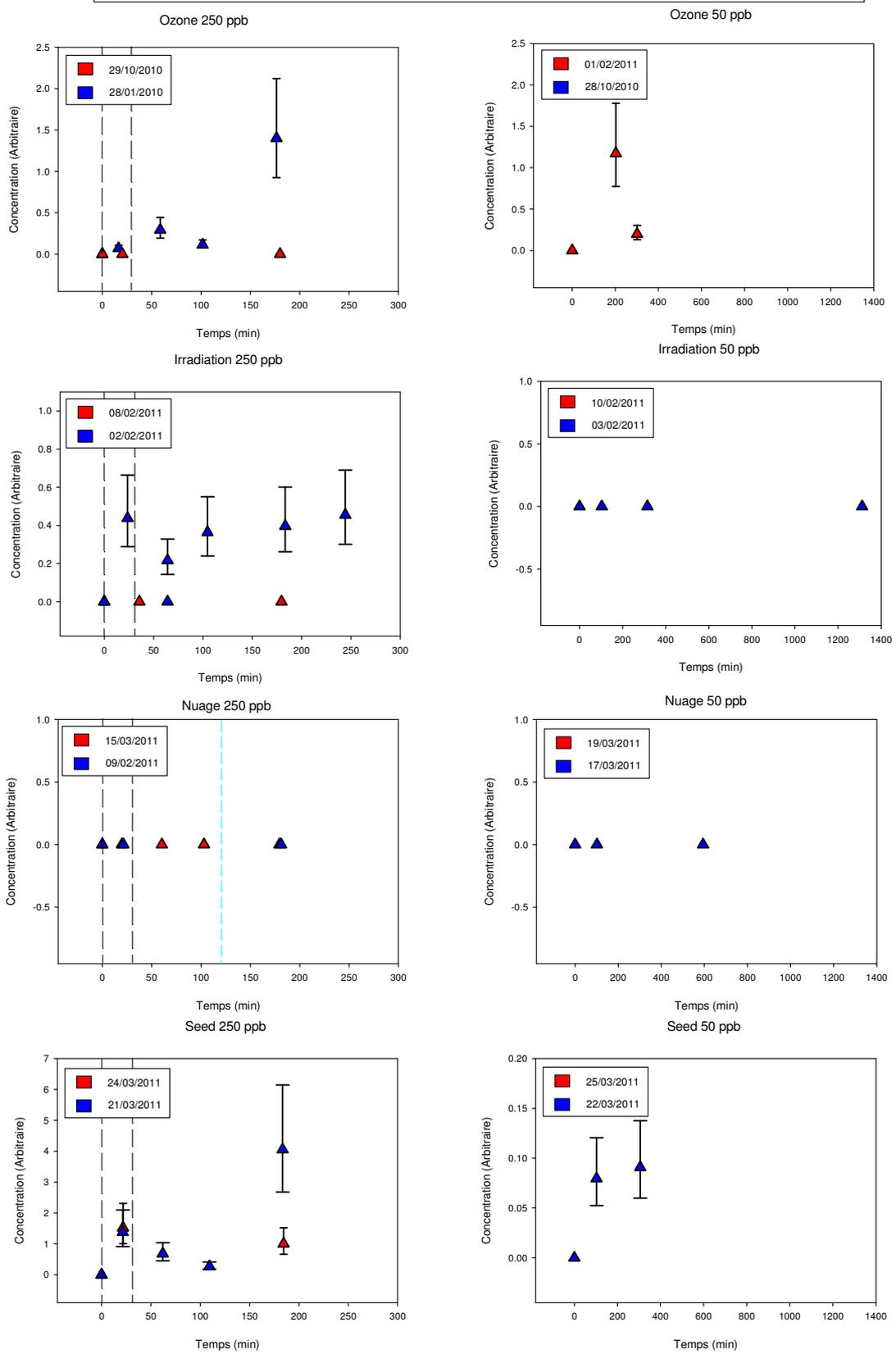
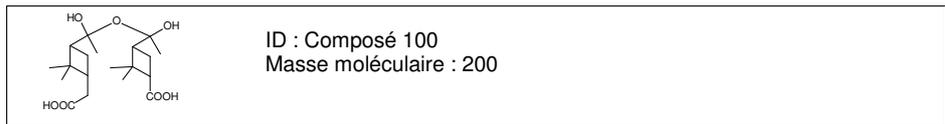


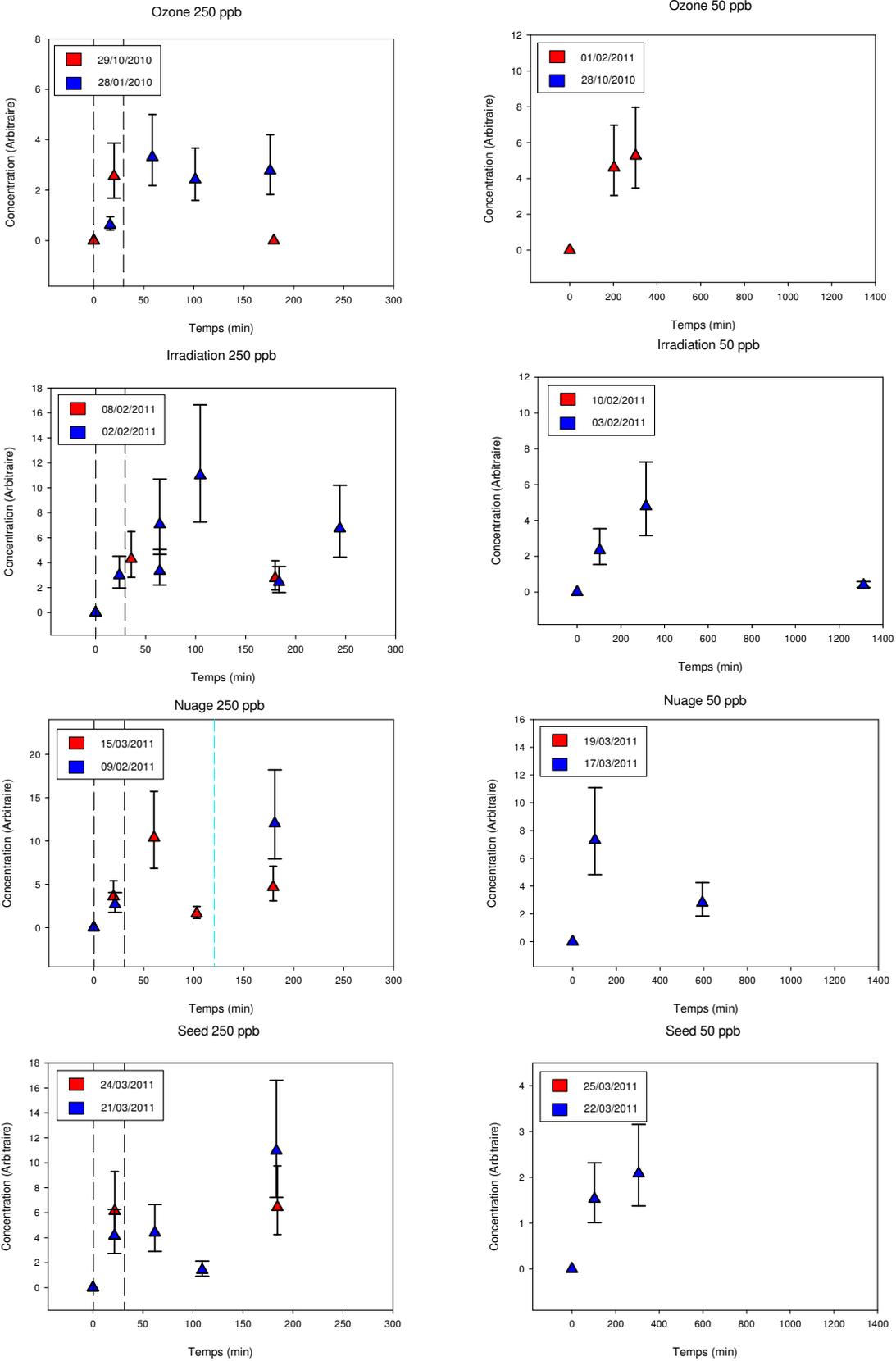
ID : Composé 73  
Masse moléculaire : 190

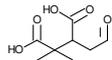






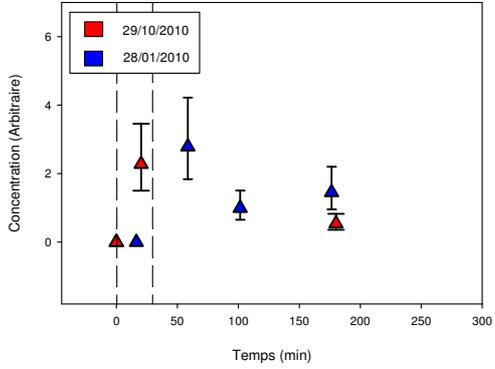




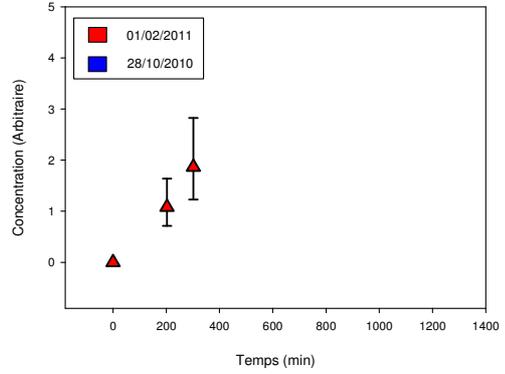


ID : Composé 105  
Masse moléculaire : 188

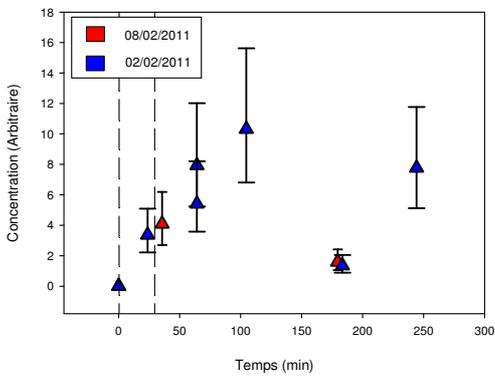
Ozone 250 ppb



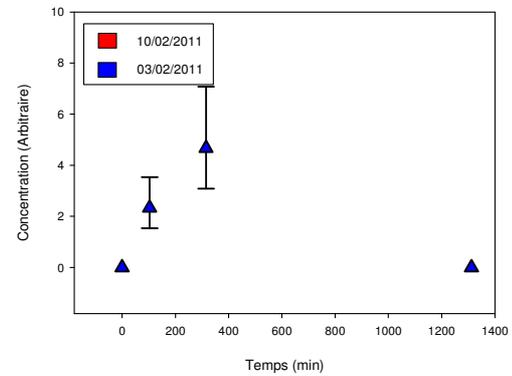
Ozone 50 ppb



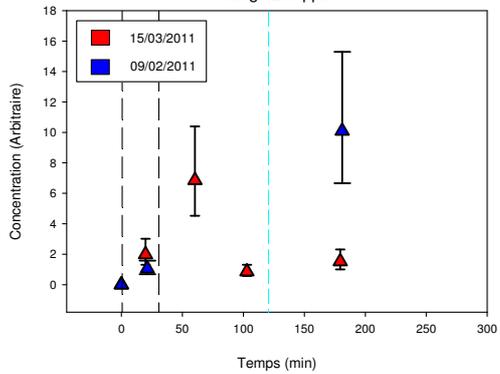
Irradiation 250 ppb



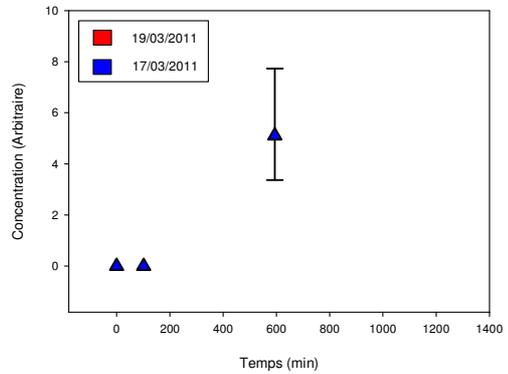
Irradiation 50 ppb



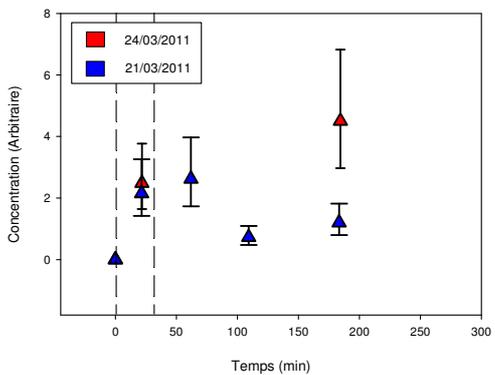
Nuage 250 ppb



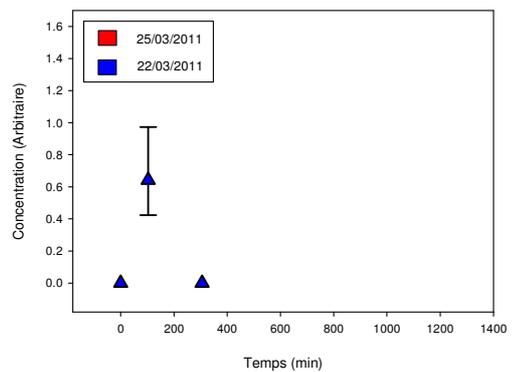
Nuage 50 ppb



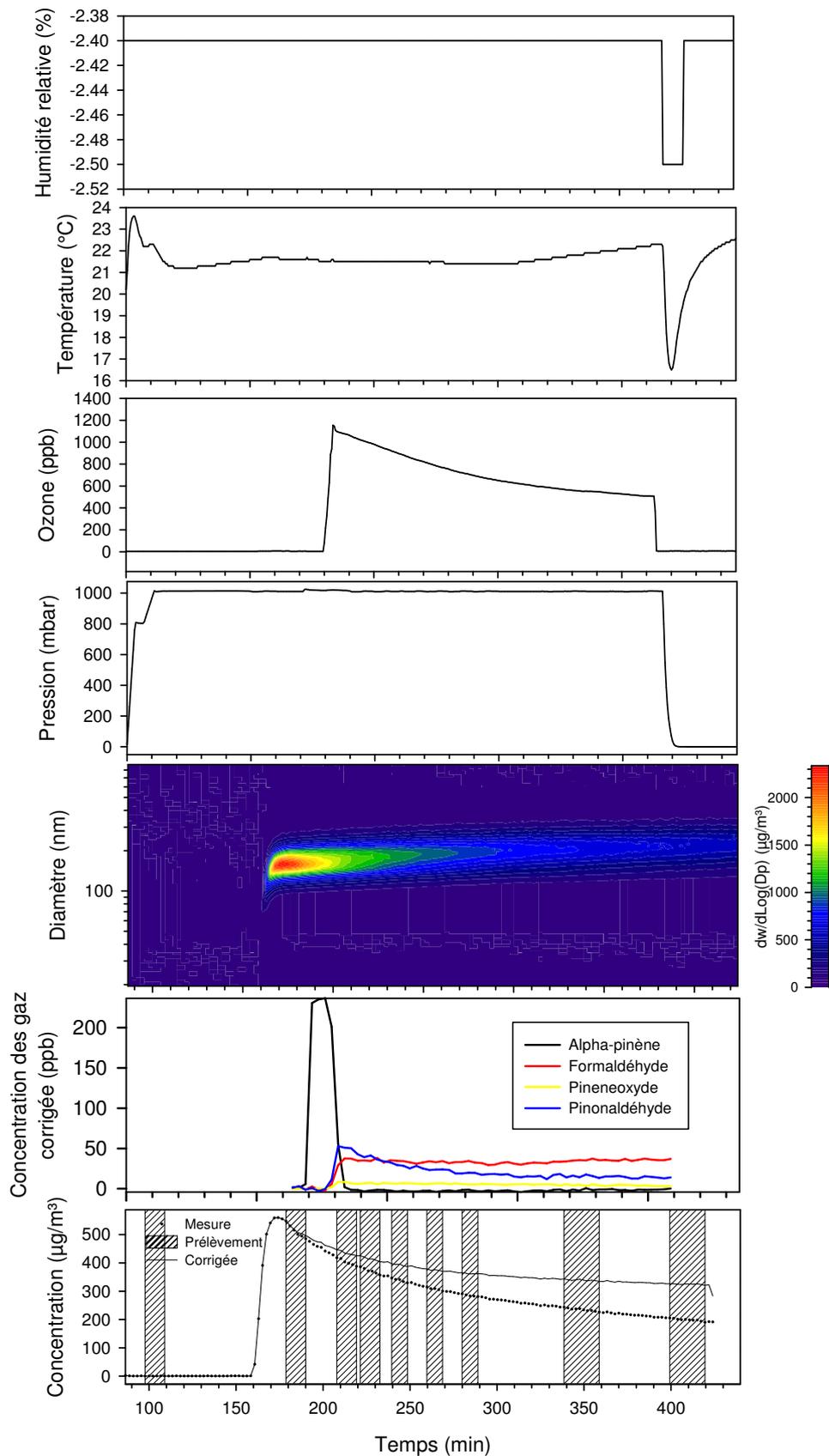
Seed 250 ppb



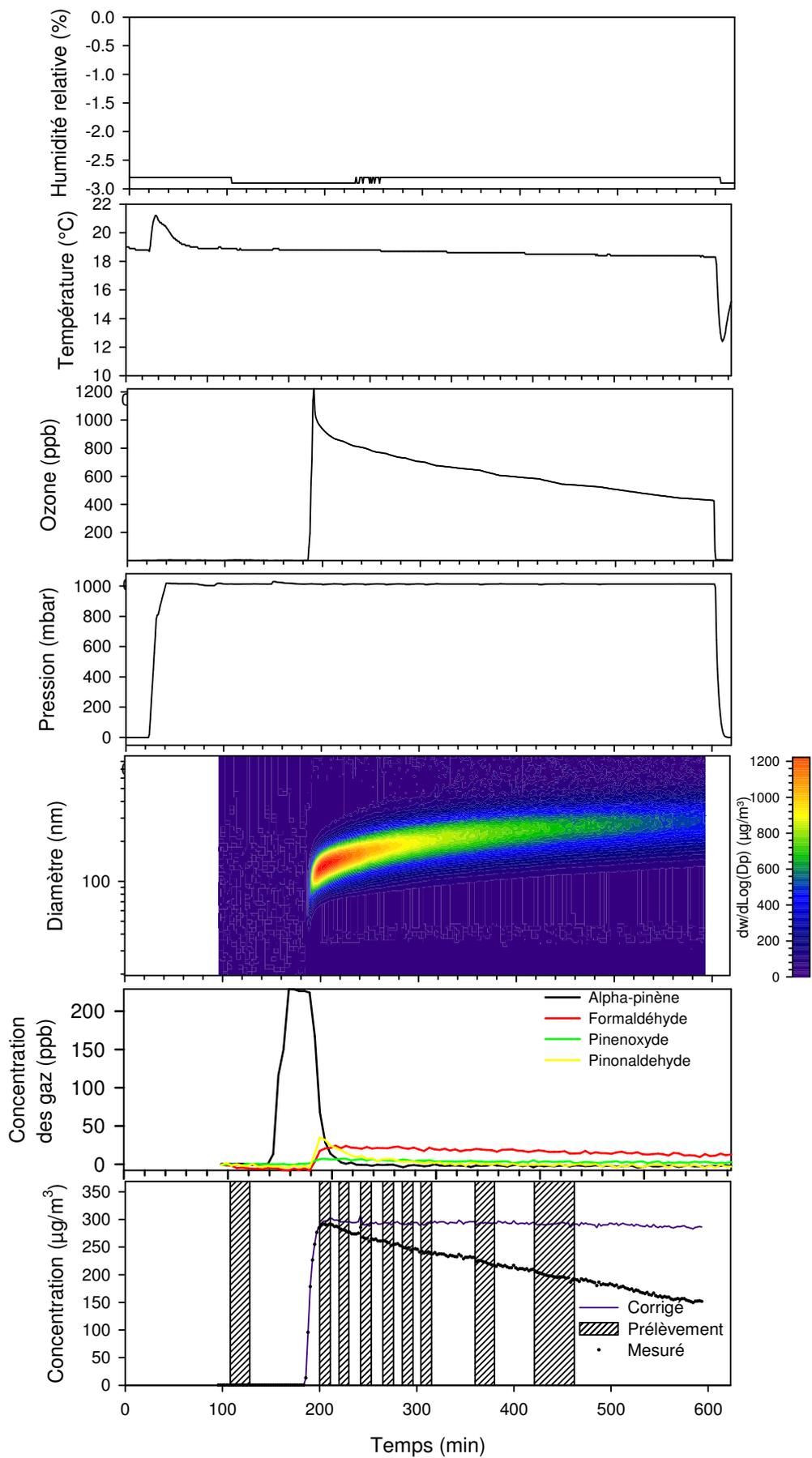
Seed 50 ppb



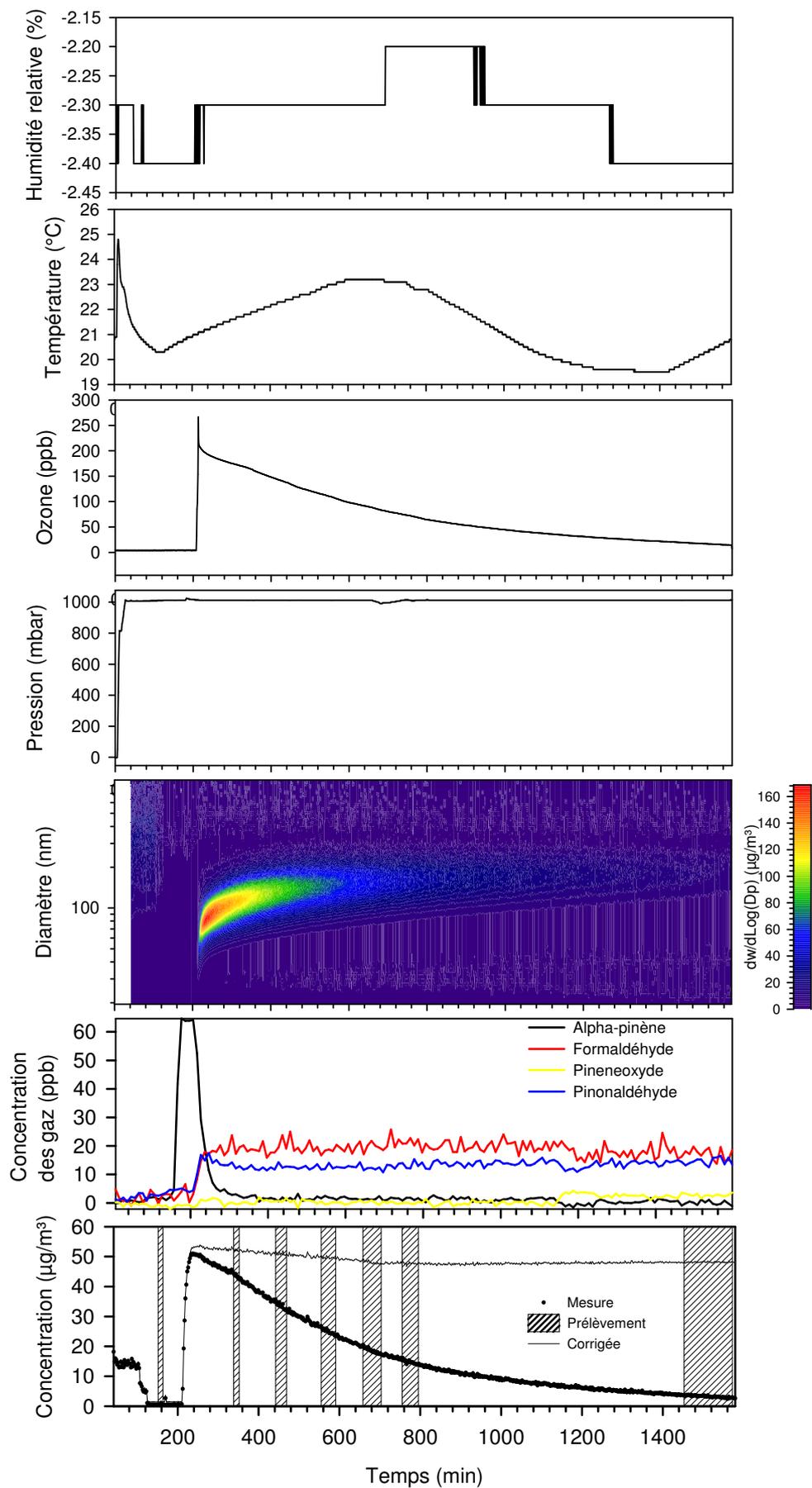
## Annexe 6 : Expérience de vieillissement de l'OAS par ozonolyse d' $\alpha$ -pinène dans CESAM



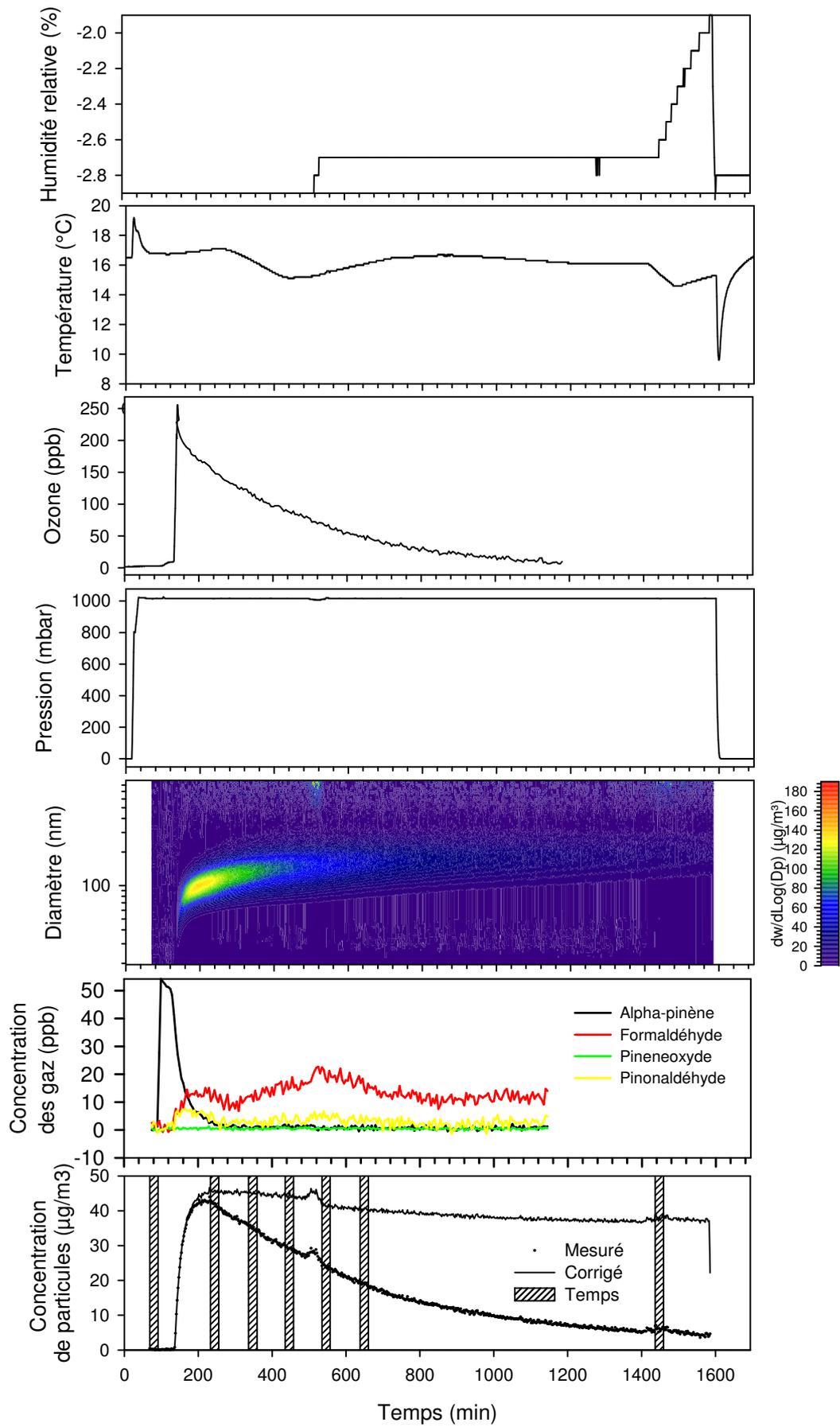
Expérience du 29/10/2010 : Environ 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'un excès d'ozone.



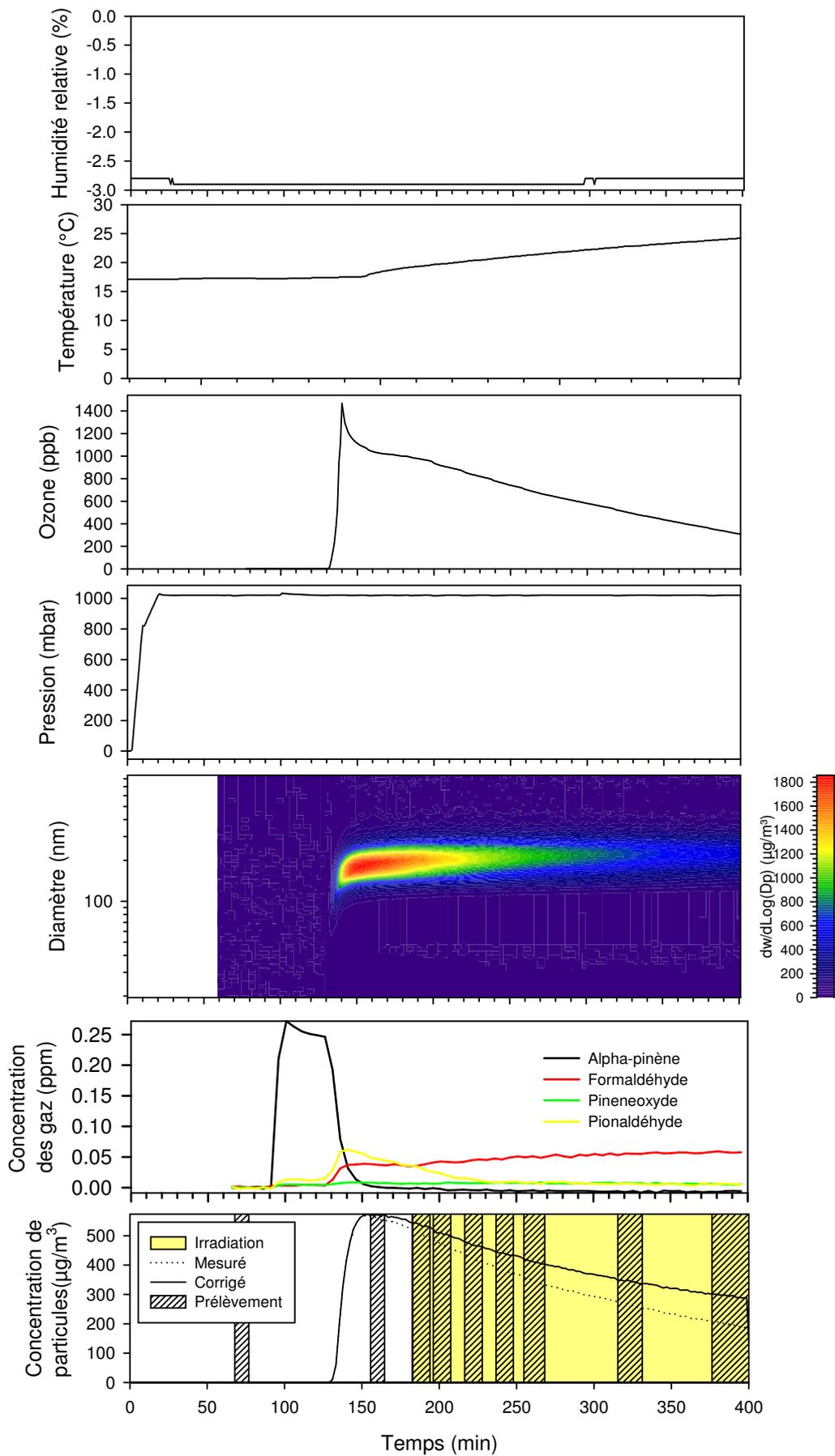
Expérience du 28/01/2011 : Environ 250 ppbv d'α-pinène, vieillissement en présence d'un excès d'ozone.



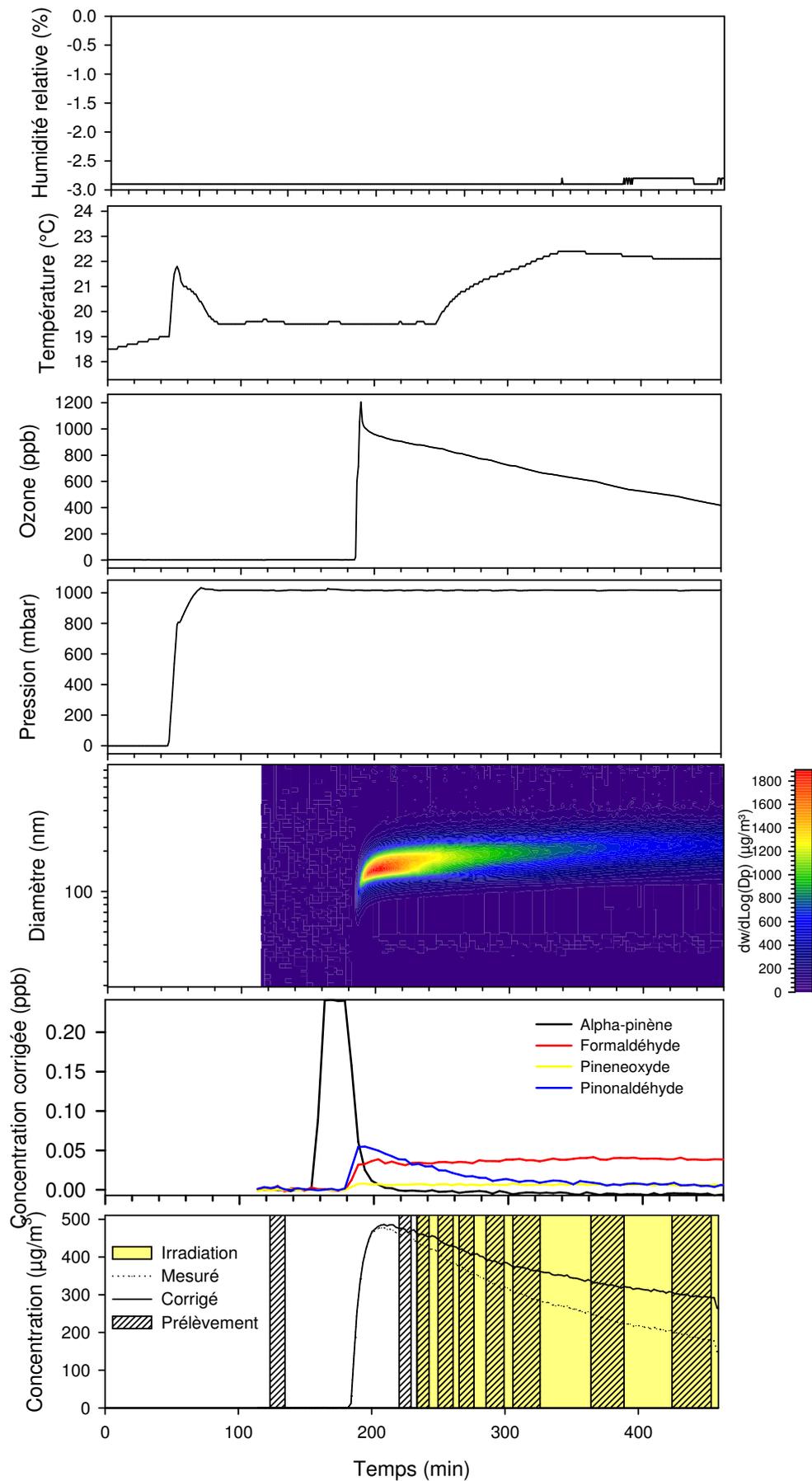
Expérience du 28/10/2010 : Environ 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'un excès d'ozone.



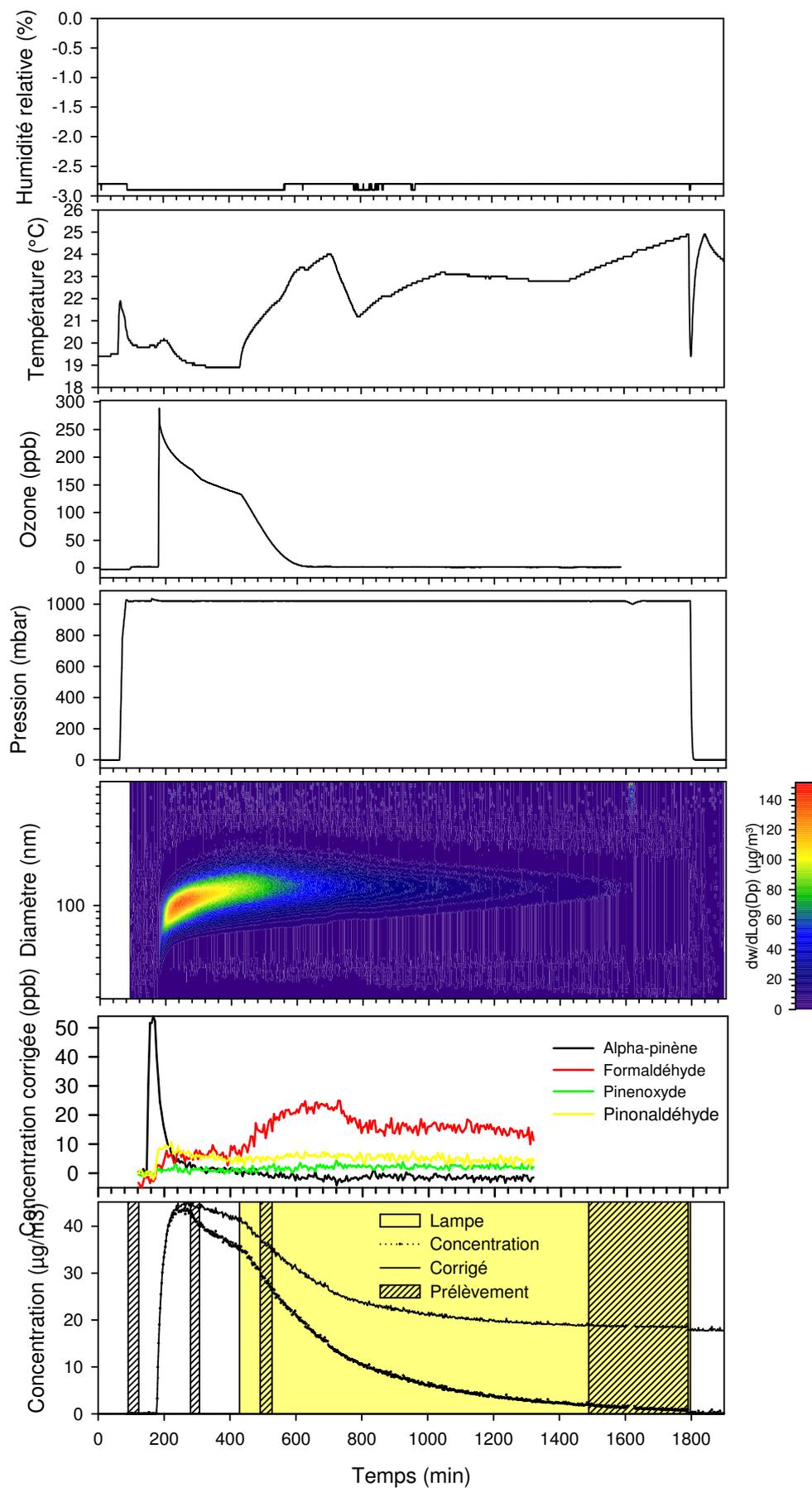
Expérience du 01/02/2011 : Environ 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'un excès d'ozone.



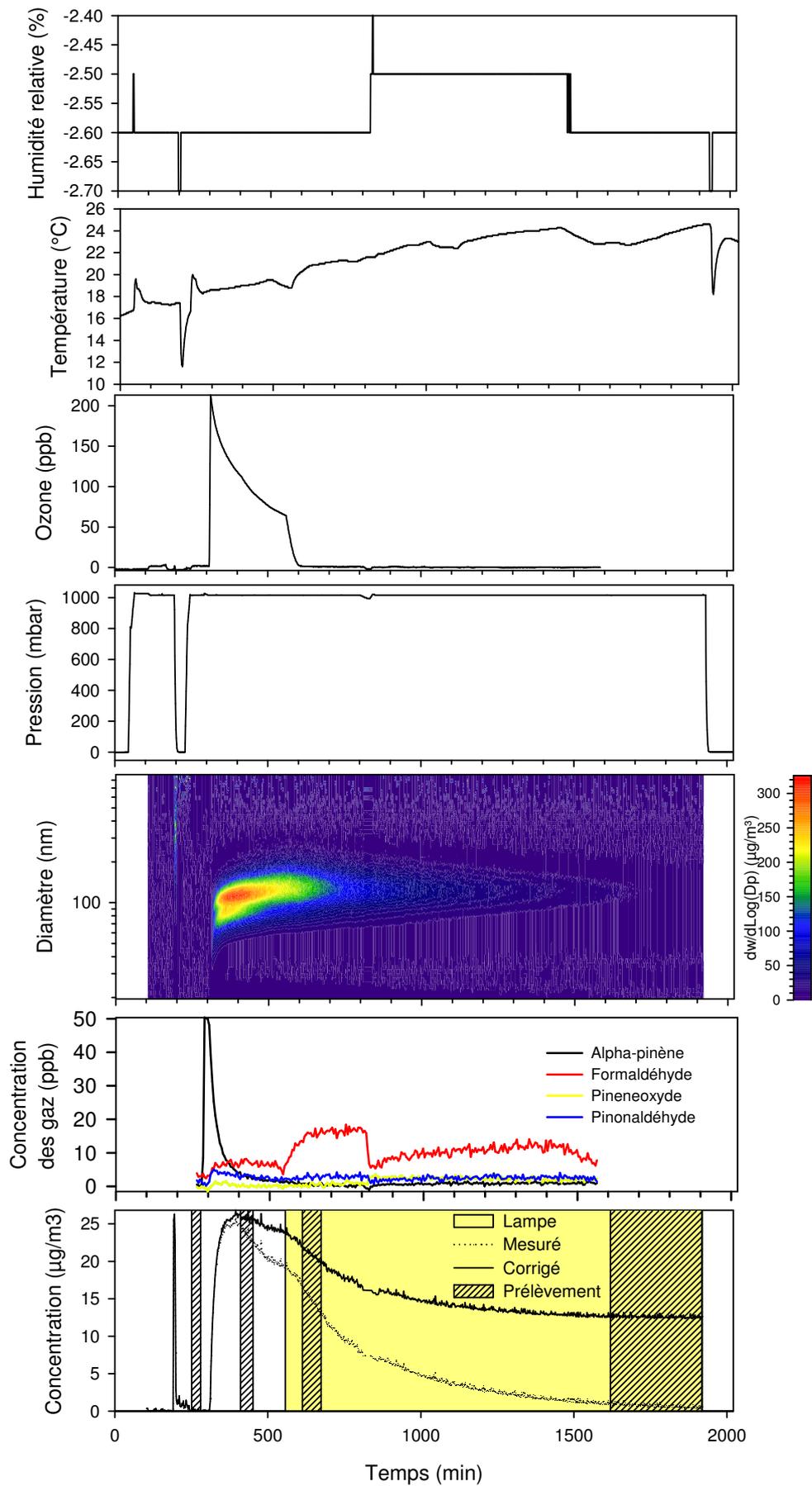
Expérience du 02/02/2011 : Environ 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'irradiation.



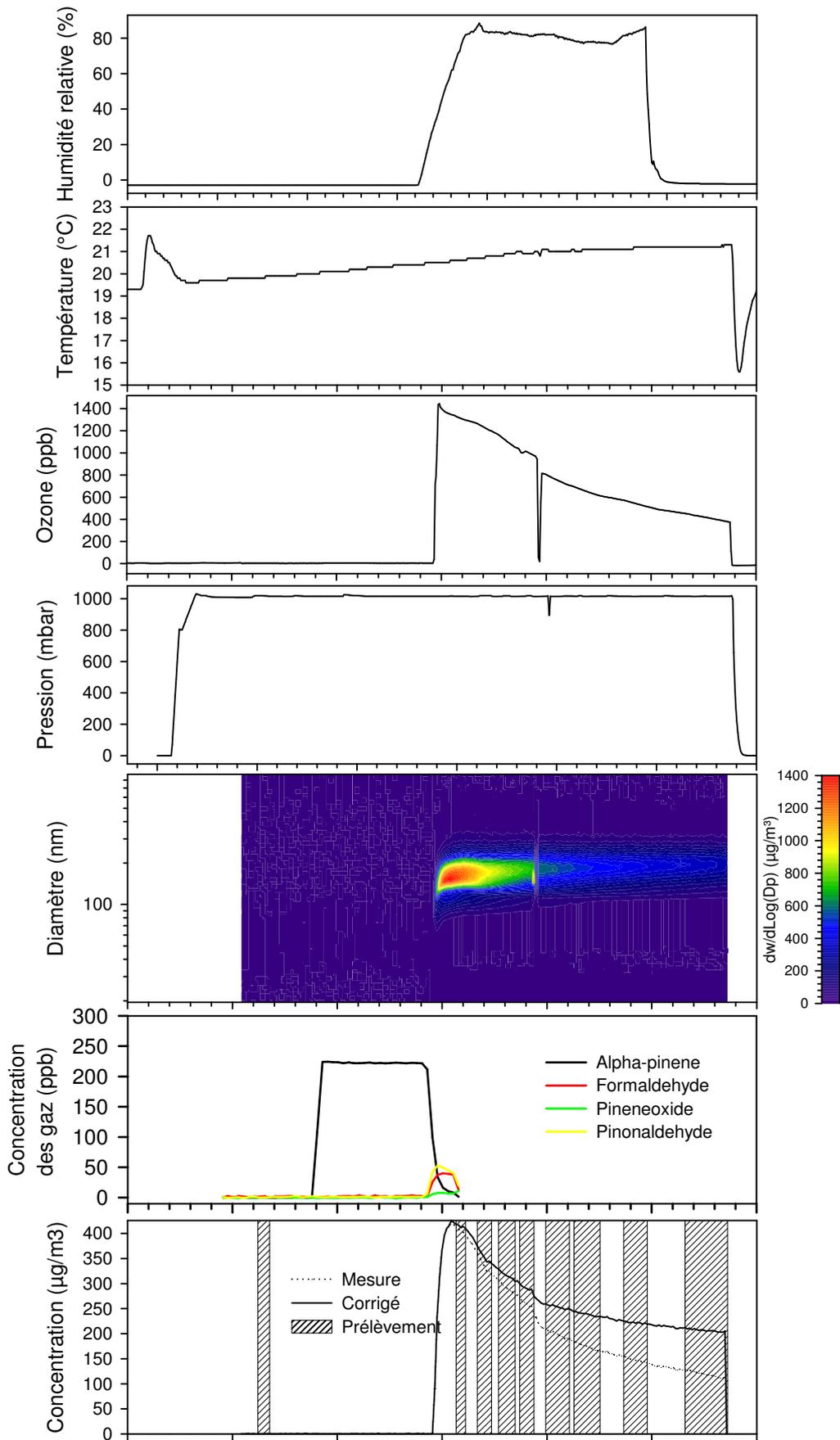
Expérience du 08/02/2011 : Environ 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'irradiation.



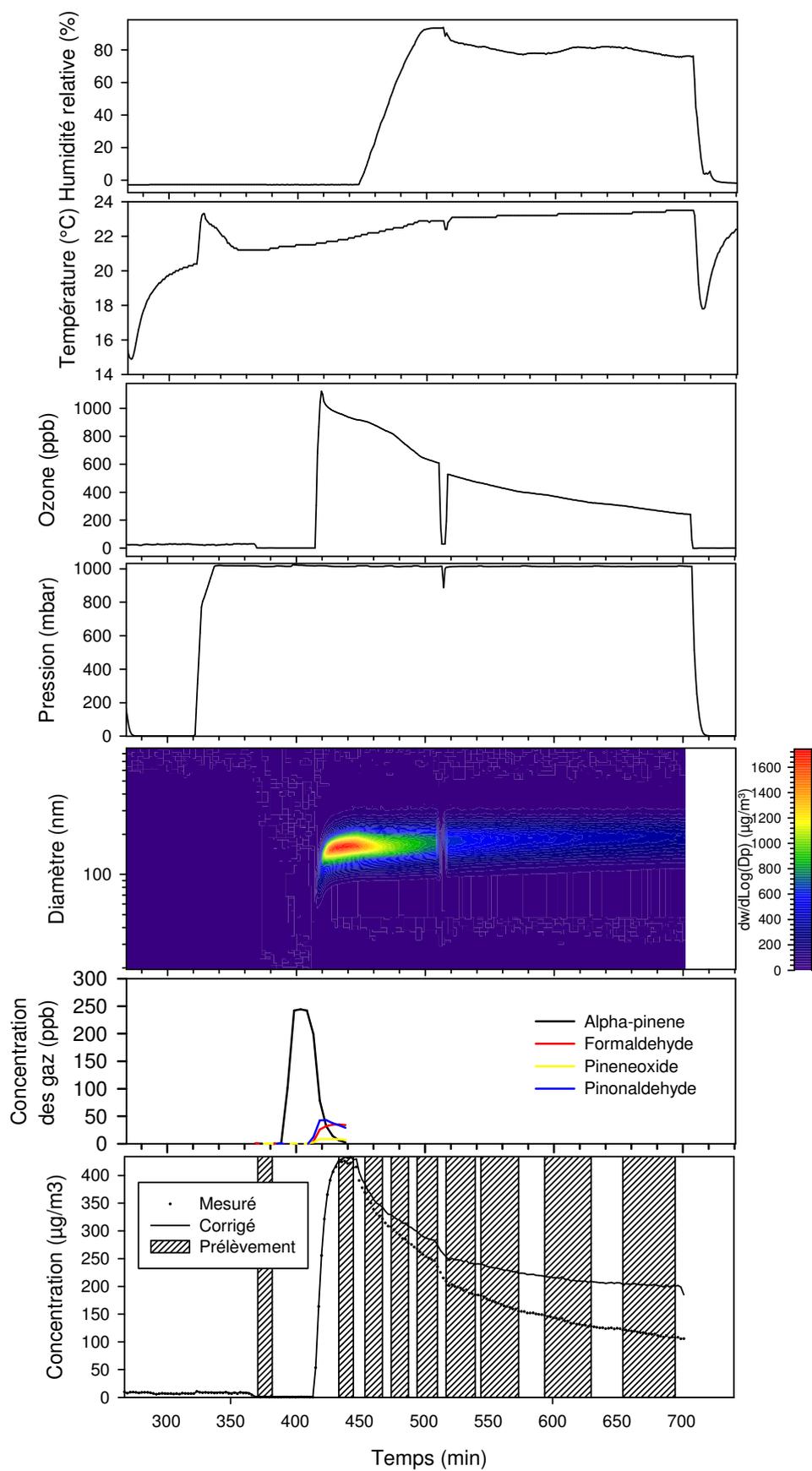
Expérience du 03/02/2011 : Environ 50 ppbv d'α-pinène, vieillissement en présence d'irradiation.



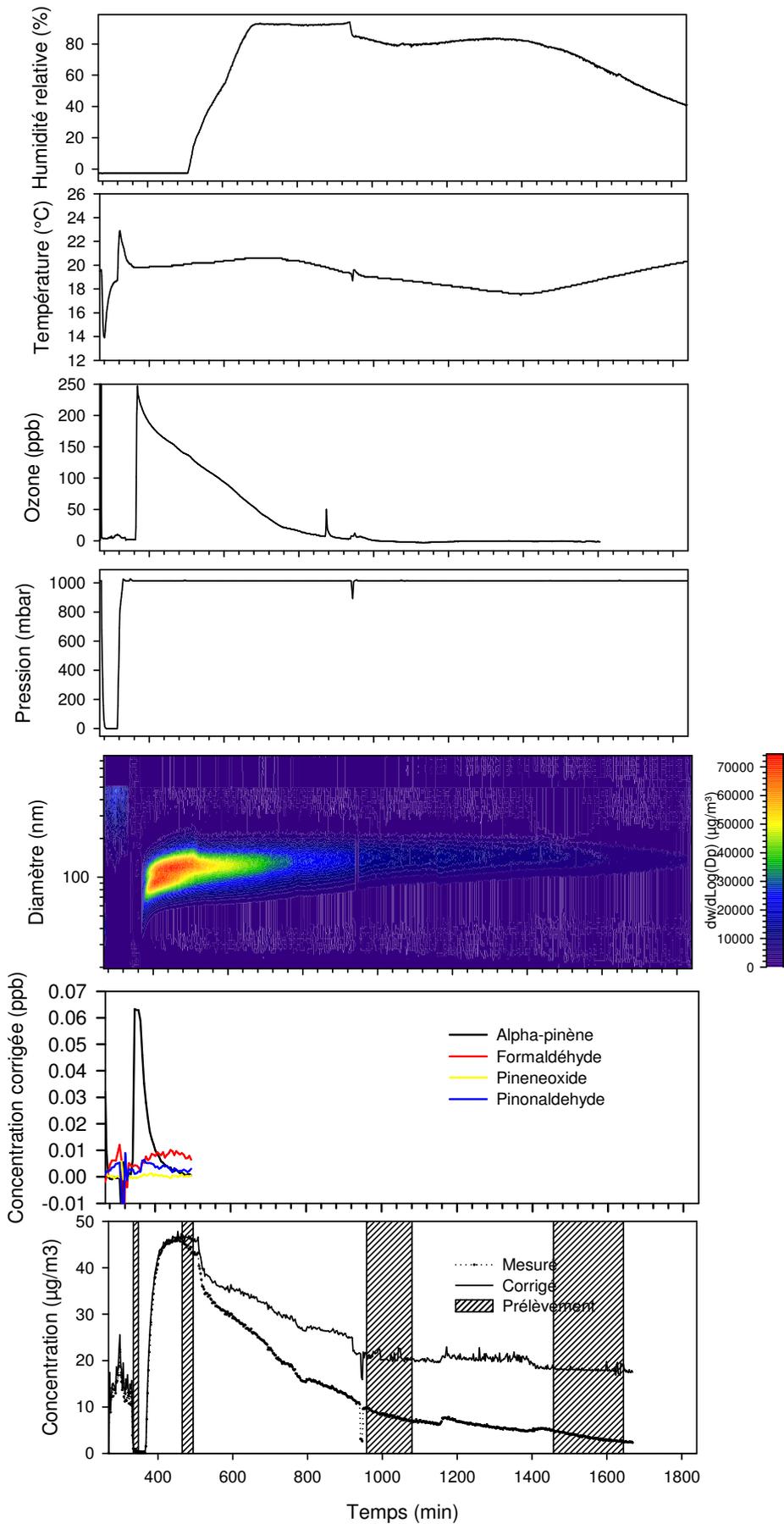
Expérience du 10/02/2011 : Environ 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'irradiation.



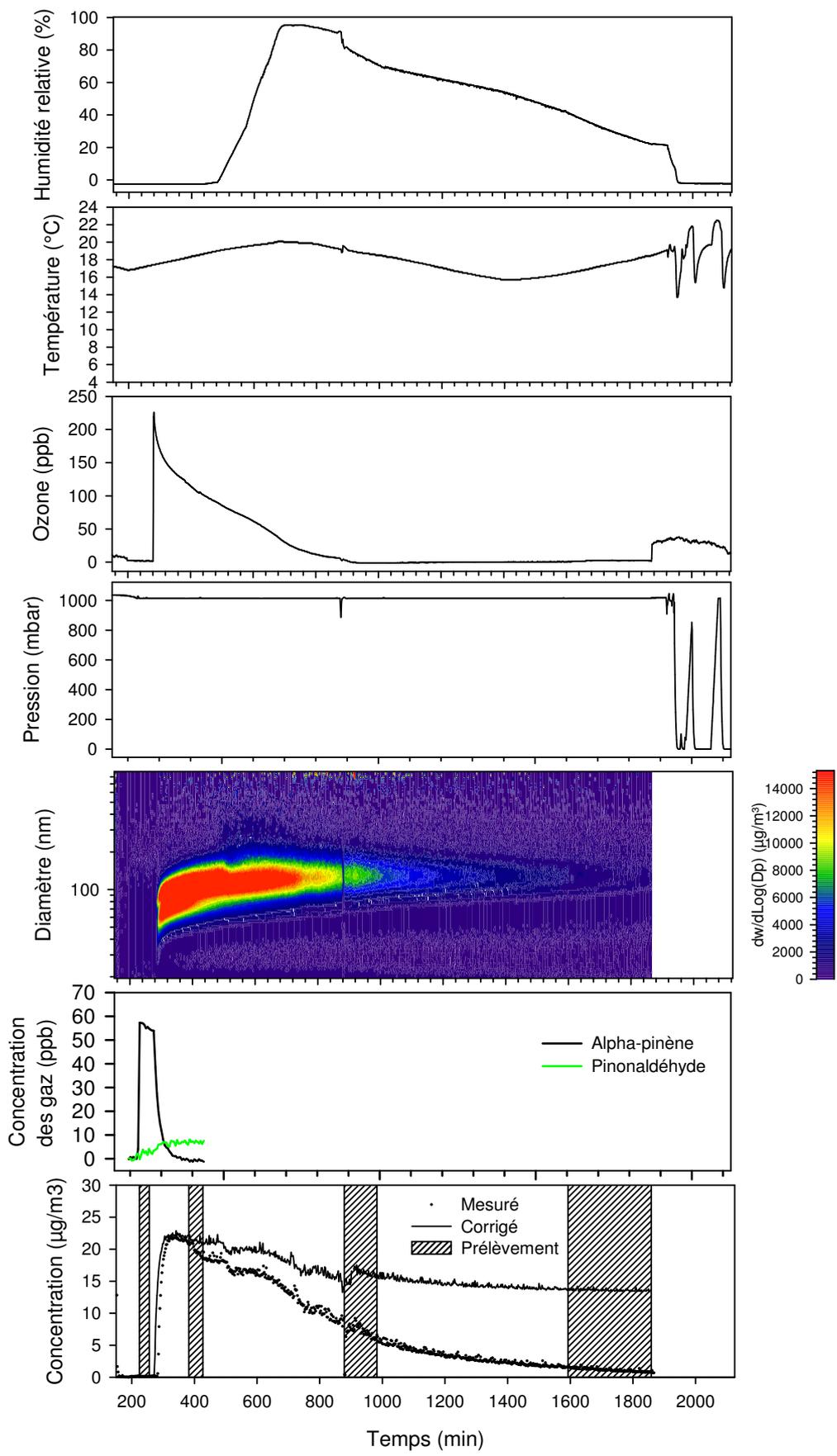
Expérience du 09/02/2011 : Environ 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'un nuage.



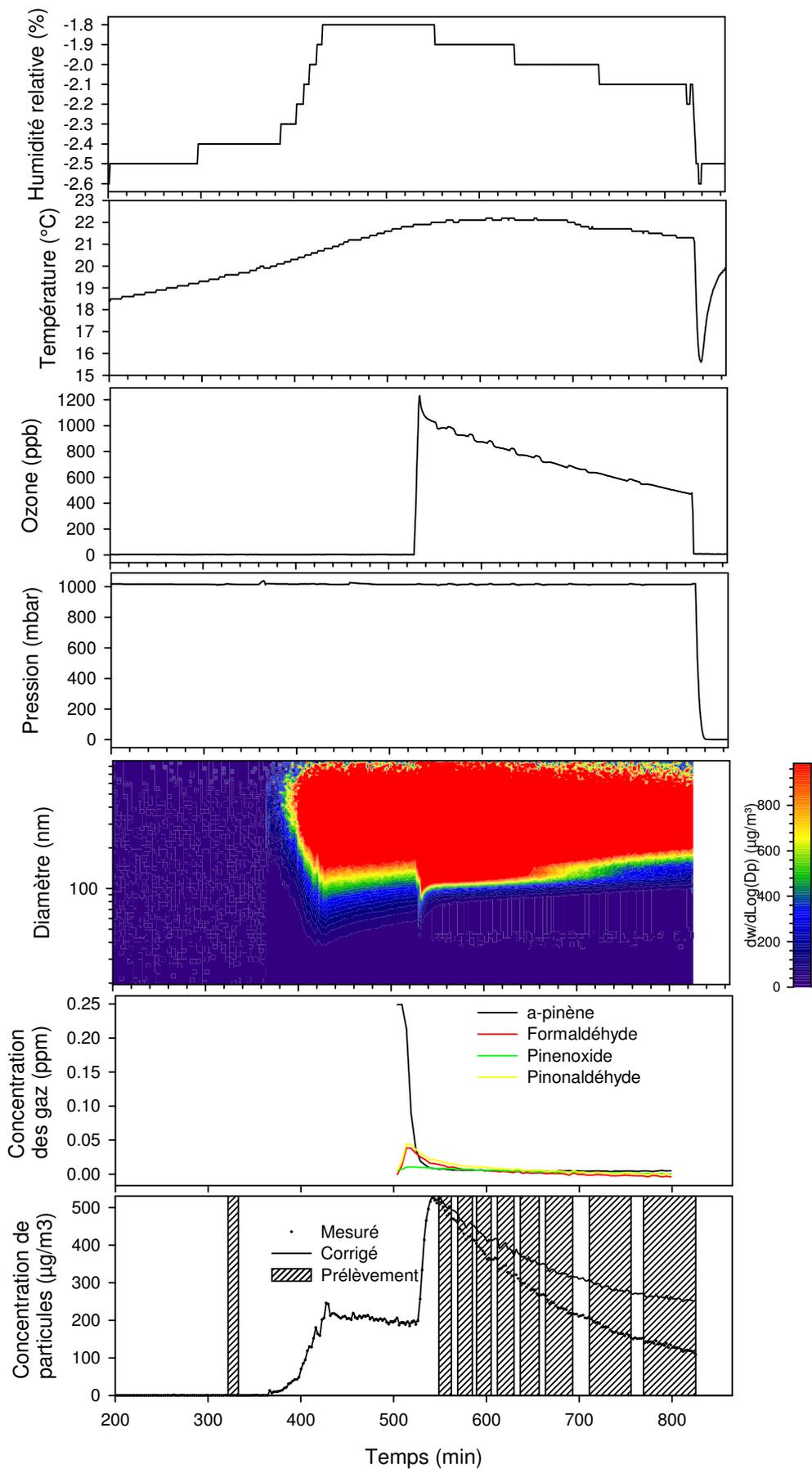
Expérience du 15/03/2011 : Environ 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'un nuage.



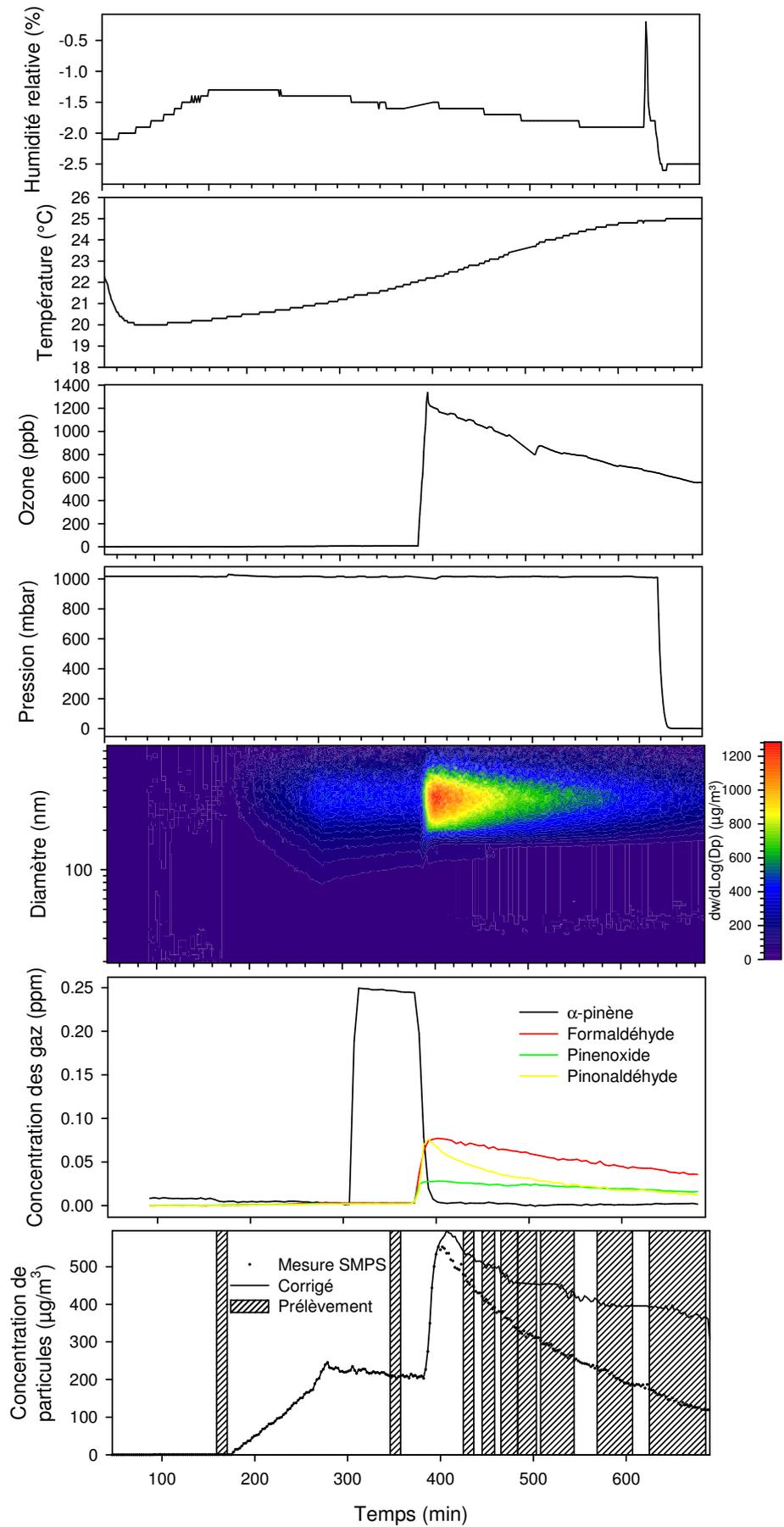
Expérience du 17/03/2011 : Environ 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'un nuage.



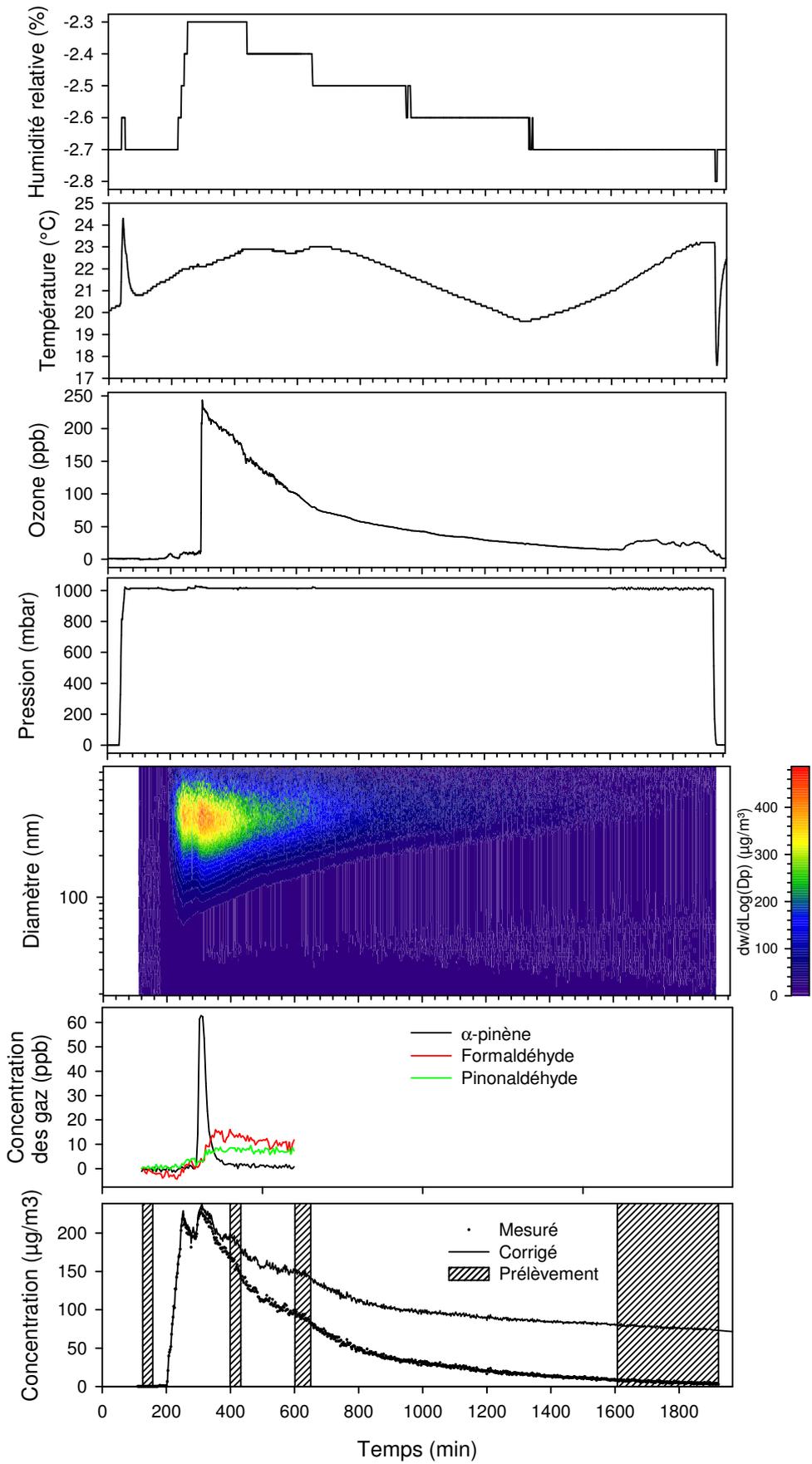
Expérience du 19/03/2011 : Environ 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence d'un nuage.



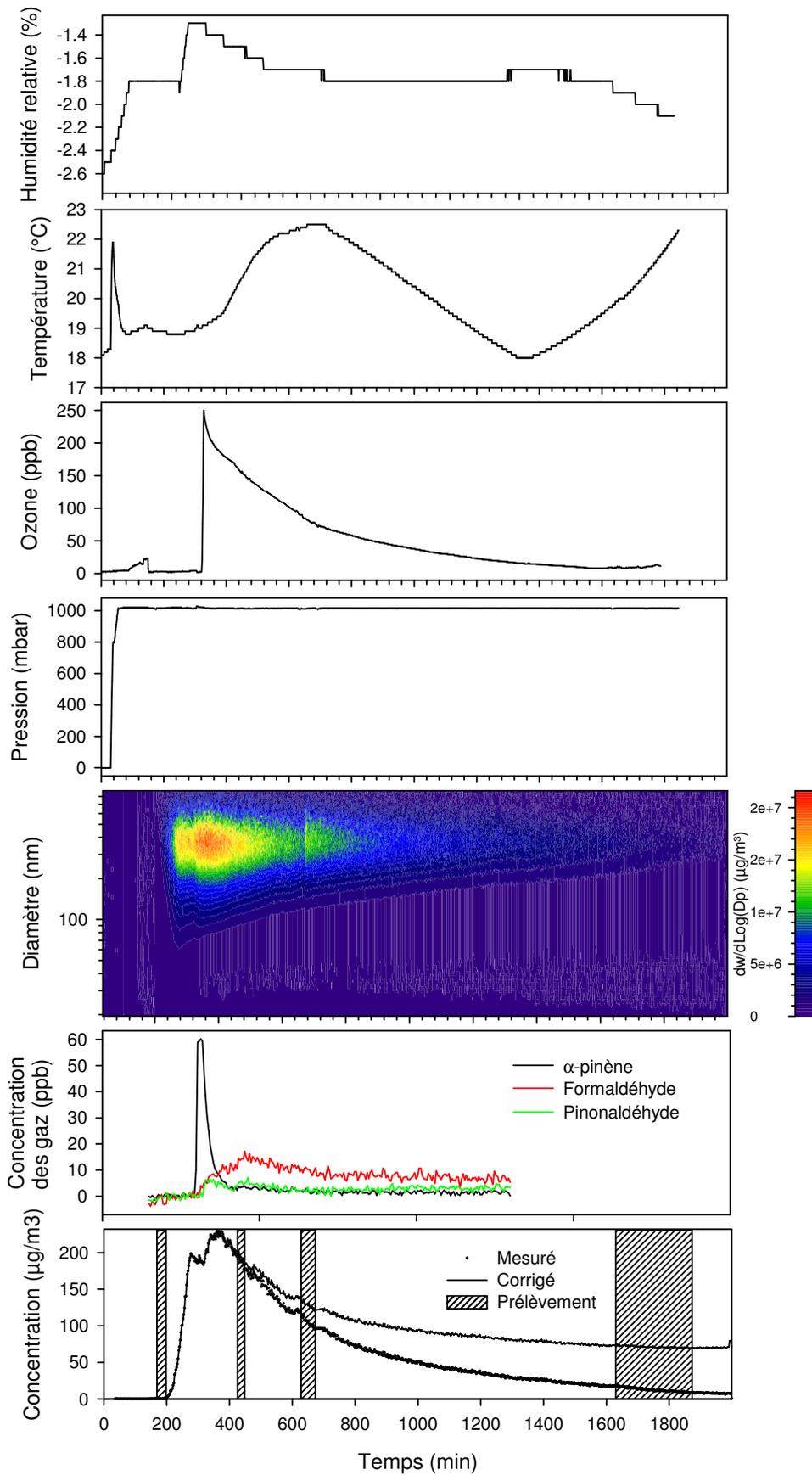
Expérience du 21/03/2011 : Environ 250 ppbv d'α-pinène, vieillissement en présence de seeds.



Expérience du 24/03/2011 : Environ 250 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence de seeds.



Expérience du 25/03/2011 : Environ 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence de seeds.



Expérience du 25/03/2011 : Environ 50 ppbv d' $\alpha$ -pinène, vieillissement en présence de seed.

## Résumé

L'aérosol atmosphérique joue un rôle important sur le climat et la santé et ses impacts doivent être évalués. Cependant, les processus de formation et le vieillissement de sa fraction organique secondaire sont encore mal compris. Le but de ce travail est d'étudier l'impact des conditions de vieillissement de l'aérosol organique secondaire (AOS) sur sa composition chimique afin d'identifier les mécanismes réactionnels impliqués durant transit dans l'atmosphère. Le vieillissement a été étudié à partir d'un aérosol modèle formé par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans la chambre de simulation CESAM. La composition chimique des particules a été analysée par extraction par fluide supercritique couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse ainsi que par chromatographie liquide ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem, deux techniques permettant d'identifier les différentes espèces constituant l'AOS avec une grande complémentarité. Différentes conditions de vieillissement ont été prises en compte comme la présence d'un excès d'ozone, du rayonnement solaire, de formation d'un nuage et de particules préexistantes de sulfate d'ammonium acidifié. Des mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer la formation de l'ensemble des composés identifiés et l'influence du vieillissement sur les processus de fragmentation, fonctionnalisation et dimérisation de la matière particulaire a également été investigué.

*Mots-clés :  $\alpha$ -pinène, CESAM, chambre de simulation, aérosol organique secondaire, vieillissement, mécanisme chimique, chromatographie, chimie hétérogène*

## Abstract

Atmospheric organic aerosol has an important role in climate and human health and therefore its impacts need to be evaluated. However, aerosol formation and ageing processes are far from being completely understood and should be investigated in more detail. In this context, the aim of the present work was to study the impact of atmospheric ageing processes such as cloud processing and/or irradiation on the chemical composition of a secondary organic aerosol formed by the ozonolysis of alpha-pinene and propose corresponding mechanisms. For this study, experiments were performed in CESAM chamber, specifically designed to investigate multiphase processes and simulate atmospheric aerosol ageing. The chemical analysis of the particles were performed with ultra high performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry and supercritical fluid extraction coupled with gas chromatography and tandem mass spectrometry. The uses of these two complementary instruments provide detection of oxygenated species and oligomers. Chemical mechanisms were found for all the identified compounds. Ageing with ozone mainly lead to the formation of oligomers. With irradiation the fraction of oxygenated compounds increase and fractionalisation of aldehyde is observed. Ageing with cloud formation lead to a increase of oxygenated compounds and ageing with ammonium sulphate lead to a increase in oligomers formation and reaction rate.

*Keywords:  $\alpha$ -pinène, CESAM, simulation chamber, secondary organic aerosol, ageing, chemical mechanism, chromatography, heterogeneous chemistry*