



HAL
open science

LANDEX : étude des aérosols organiques secondaires (AOS) générés par la forêt des Landes

Julien Kammer

► **To cite this version:**

Julien Kammer. LANDEX : étude des aérosols organiques secondaires (AOS) générés par la forêt des Landes. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0402 . tel-01507466

HAL Id: tel-01507466

<https://theses.hal.science/tel-01507466>

Submitted on 13 Apr 2017

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Julien KAMMER

**LANDEX : étude des Aérosols Organiques
Secondaires (AOS) générés par la forêt des Landes**

Sous la direction de : Émilie PERRAUDIN, Éric LAMAUD et Éric VILLENAVE

Soutenue le 16/12/2016

Devant un jury composé de:

Mme COLL Isabelle, Professeur	LISA-UPEC	Présidente
Mme LOCOGE Nadine, Professeur	Ecole des Mines de Douai	Rapporteur
M. LOUBET Benjamin, Directeur de Recherche	INRA-AgroParisTech	Rapporteur
Mme SELLEGRI Karine, Directeur de Recherche	LaMP	Examinatrice
Mme POISSON Nathalie, Ingénieur	ADEME	Invitée
M. STAUDT Michael, Chargé de Recherche	CEFE	Invité
Mme PERRAUDIN Émilie, Maître de conférences	EPOC	Co-encadrante
M. LAMAUD Éric, Chargé de recherche	ISPA	Co-encadrant
M. VILLENAVE Éric, Professeur	EPOC	Directeur de thèse

UMR CNRS EPOC Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux

UMR INRA ISPA Interactions Sol Plante Atmosphère

LANDEX : étude des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) générés par la forêt des Landes

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer l'état de nos connaissances sur les processus de formation et du devenir de l'AOS, en lien avec la réactivité des COVB avec les oxydants de l'atmosphère et en particulier l'ozone, en utilisant le potentiel de l'écosystème landais en tant que source d'AOS biogénique. Pour cela, des campagnes de terrain ont été menées sur un site de mesure en forêt landaise, écosystème particulièrement approprié pour l'étude de la formation et du devenir des AOS. Au cours de ces campagnes, différents paramètres physico-chimiques complémentaires ont été mesurés, tels que les concentrations et les flux de particules, d'oxydants et de COVB. Des épisodes nocturnes de formation de nouvelles particules ont été mis en évidence, ce qui constitue un résultat original car les événements rapportés jusqu'ici dans la littérature étaient principalement diurnes. La contribution importante de l'ozonolyse des monoterpènes émis par les pins maritimes, dominés par l' α - et le β -pinène, à la formation nocturne de nouvelles particules a également été démontrée. Les mesures de flux de particules réalisées suggèrent que les particules formées au cours de la nuit sont transférées depuis la canopée vers les plus hautes couches de l'atmosphère. Une production d'ozone a également été démontrée par la comparaison des mesures de flux d'ozone à un modèle physique de dépôt. Cette source d'ozone pourrait être liée à la photooxydation des COVB.

Mots clés : Aérosols Organiques Secondaires (AOS), Composés Organiques Volatils (COV), Pollution atmosphérique, Qualité de l'air, Changement climatique, Particules, Monoterpènes, Ozone, Formation de nouvelles particules, Forêt des Landes

LANDEX : Study of Secondary Organic Aerosols (SOAs) generated by the Landes forest

Abstract

Forest ecosystems affect air quality and climate, especially through the emissions and the reactions of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) with the atmospheric oxidants, known to generate Secondary Organic Aerosols (SOAs). This work aims to improve our knowledge on the processes involved in biogenic SOA formation and fate. Two field campaigns have been conducted in the Landes forest. In a first step, the measurement site was characterized by a statistical study of local meteorological conditions. During these campaigns, complementary physical and chemical measurements have been carried out, implying measurements of fluxes and concentrations of particles, BVOCs and oxidants. The results evidenced nocturnal new particle formation, which is an original result as this process was usually only reported during daytime. The strong contribution of BVOCs (dominated by α - and β -pinene) ozonolysis to nocturnal new particle formation has been demonstrated. Particle flux measurements suggested that particles are transferred from the canopy to the higher atmospheric surface layer. The comparison between ozone fluxes and a physical ozone deposition model also highlighted an ozone production source. This ozone production might be related to BVOC photooxidation.

Keywords : Secondary Organic Aerosols (SOAs), Volatile Organic Compounds (VOCs), Atmospheric pollution, Air quality, Climate change, Particles, Monoterpenes, Ozone, New particle formation, Landes forest

Remerciements

En premier lieu, je souhaite adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie donc Isabelle Coll, Nadine Locoge, Karine Sellegri et Benjamin Loubet pour les conseils, remarques ou corrections qu'ils ont pu apporter sur les travaux réalisés. La discussion que nous avons engagée lors de la soutenance, bien que limitée par le temps, a été très instructive et bénéfique pour moi.

Je tiens ensuite à remercier Agnès Borbon, Nathalie Poisson et Michael Staudt pour avoir assuré le suivi de cette thèse au cours de chacun des comités de pilotage. Vos conseils et avis toujours judicieux et pertinents ont été précieux dans l'orientation du travail.

J'adresse également mes remerciements à l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) pour avoir pris en charge le financement de ma thèse dans sa totalité.

Mes remerciements vont ensuite à mes directeurs de thèse : Émilie, Éric et Éric.

Émilie et Éric, vous m'avez réellement « mis le pied à l'étrier », au travers des cours que vous avez pu m'enseigner dans un premier temps puis lors d'un premier stage en 3^{ème} année de licence qui m'a fait découvrir le monde de la recherche, et donné l'envie de poursuivre dans cette voie. Je vous remercie aussi bien évidemment pour l'encadrement que vous m'avez apporté, depuis ce premier stage jusqu'au bout de cette thèse, pour tout ce que vous avez pu m'apprendre. Éric, je crois que je suis obligé d'avouer que le coup de pied aux fesses que tu m'as mis en fin de licence a été plus que bénéfique, ça m'a vraiment fait changer. Je n'oublierais jamais les deux semaines en Chine, vraiment inoubliables! Émilie, je crois que dans l'encadrement de ma thèse tu as toujours su rester calme et posée, malgré des situations parfois complexes, me permettant souvent de relativiser! C'est toujours simple et un bonheur d'échanger avec toi (peu importe le sujet d'ailleurs) et je garderais longtemps en mémoire plusieurs discussions que l'on a eues, comme celles à l'EAC 2016 à Tours. Éric, je te remercie pour tout ce que tu m'as apporté. Tu m'as transmis ta passion pour la physique des transferts turbulents, et tu m'as appris à peu près tout ce que je connais sur le sujet! Nous avons clairement accroché rapidement, peut-être parce que nos caractères ont plusieurs traits en commun, mais je pense que le fait que nous venions du même coin (vive le Périgord libre ;-)) n'est pas un facteur négligeable! C'est peut être une des raisons pour lesquelles nous avons passé des heures à discuter au coin fumeur, au grand dam de certains. En tous les cas, merci pour tout !

Je tiens à aussi à remercier les personnes qui se sont pleinement impliquées et qui ont largement contribué à ce travail de thèse. En particulier Pierre Marie Flaud, avec qui j'ai passé de longs moments « en tête à tête » sur le terrain, et surtout dans le camion labo « Barracuda ». Tu m'as énormément appris au niveau instrumental et scientifique, mais aussi pas mal de blagues... Je ne

sais pas combien de fous rires on a pu avoir (notamment dans la Kan'oo sur le parkin' avec les bouteilles de gasss'), mais j'ai vraiment pris du plaisir à travailler avec toi.

Jean Marc et Didier, votre aide a été indispensable dans la thèse ! Grâce à vous, le montage d'un mât et l'installation instrumentale pour la mesure des flux sur un mât n'ont plus de secrets pour moi! Jean Marc, merci notamment de m'avoir initié au traitement de données et au calcul des flux turbulents. Sans toi peu de données flux auraient vu le jour... Quant à Didier, bien que tu n'ais pas fait de grandes études (chose promise chose faite ;-)) tu as toujours été d'une aide précieuse. Je crois bien que si quelqu'un a un œil expert sur le terrain c'est bien toi. Tu as toujours des conseils et des idées formidables !

Merci aussi à Mark pour son aide dans le traitement de données et notamment l'analyse spectrale, à Manuella Cirtogh pour les mesures de NO₃, à Denis Maro et à toute l'équipe de l'IRSN de Cherbourg pour la collaboration au cours de la campagne de 2014 et tous les échanges scientifiques forts intéressants, mais aussi à toute l'équipe ICOS qui gère le site de Bilos-Salles (Christophe Chipeaux, Sebastien Lafont et Denis Loustau) pour les données météo, et bien plus encore.

Je crois que je peux aussi tirer un coup de chapeau aux personnes qui m'ont « supporté » pendant mes séjours à EPOC ou à ISPA. Dans ce cadre, la palme revient à Tovo, qui est le seul à avoir partagé mon bureau les 3 années durant (et encore, 6 mois sur 12 ^^). Je pense aussi bien évidemment aux zinzins, Raluca, Sophie et Julius pour l'incroyable ambiance qu'ils ont pu mettre dans le bureau! Merci aussi à Elsa, Geoffroy, Matthieu, Alexis ou encore Natascia pour tous les bons moments partagés, au bureau, au café ou ailleurs.

Je remercie l'ensemble des deux laboratoires EPOC et ISPA pour m'avoir accueilli durant ces années.

Une mention spéciale pour l'équipe de volley de l'INRA (David, Thomas, Chip', Tic, Tac, Grems, Viala, Sauze, Duf, Kiki, Tovo, Alain, Quentin, Byl, et bien sur Boule), qui m'a permis de décompresser et de me défouler en tapant dans la balle. Et PAN !! Je remercie aussi tous mes amis, ceux qui sont sur Bordeaux autant que ceux qui résident à Rouffignac, sur qui je peux toujours compter.

Je remercie aussi toute ma famille qui m'a permis d'arriver là aujourd'hui. Je ne vous serais jamais assez reconnaissant de tout ce que vous avez fait pour moi. Un grand merci à mes parents et mes deux sœurs d'avoir toujours été là pour moi. Je ne peux citer tous les membres de ma famille ici, cela serait trop long, mais je vous remercie tous sincèrement. Merci aussi à la famille Darblade/Villa, qui m'a reçue pendant quelques week-ends le temps des campagnes, mais aussi le reste de l'année! Je ne saurais terminer ces quelques lignes de liberté qui me sont accordées sans remercier Émilie, avec qui je partage ma vie (ou plutôt qui me supporte) depuis plusieurs années. Ton accompagnement dans ce projet de thèse, surtout connaissant les « contraintes » que cela impose, et ton soutien infaillible dans des moments pas toujours évidents ont été réellement déterminants.

Sommaire

Résumé	II
Abstract	IV
Remerciements	VI
Sommaire	VIII
Liste des figures	XII
Liste des tableaux	XVIII
Liste des abbréviations	XX
Introduction.....	1
Chapitre I) Etude bibliographique.....	7
I.1) Les forêts : écosystèmes clés.....	7
I.1.1) Généralités	7
I.1.2) Implication dans les cycles biogéochimiques.....	8
I.2) Formation et transfert de particules au sein des écosystèmes forestiers	9
I.2.1) Émissions de COV	9
I.2.1.a) Synthèse et fonction des COV pour la plante.....	9
I.2.1.b) Répartition et spéciation.....	12
I.2.2) Impacts sur la capacité oxydante de l'atmosphère.....	18
I.2.2.a) Les espèces oxydantes de l'atmosphère	18
I.2.2.b) Le radical OH	19

I.2.2.c) L'ozone troposphérique et son bilan au-dessus des couverts forestiers	20
I.2.3) Formation et devenir des particules dans les écosystèmes forestiers	26
I.2.3.a) Formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) en milieu forestier	26
I.2.3.b) Echanges de particules entre la forêt et l'atmosphère	31
I.2.4) Relations entre forêt, qualité de l'air et changement climatique	35
Chapitre II) Problématique de l'étude	41
II.1) Incertitudes liées à l'évaluation de la qualité de l'air et de la projection climatique	41
II.2) Démarche du projet de thèse	43
II.3) Objectifs du projet de thèse	45
Chapitre III) Matériels et Méthodes	51
III.1) Caractérisation du site de mesure : Bilos	51
III.1.1) Description du site de mesure	51
III.1.2) Identification des périodes favorisant la formation d'AOS : étude statistique	53
III.1.2.a) Température et rayonnement	53
III.1.2.b) Roses des vents et rétro-trajectoires	55
III.2) Mesures météorologiques	60
III.3) Physico-chimie de l'atmosphère	60
III.3.1) Ozone, oxydes d'azote (NO _x) et dioxyde de soufre (SO ₂)	60
III.3.2) Caractérisation des COV	62
III.3.2.a) Spéciation des monoterpènes par chromatographie gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme (GC-FID)	62

III.3.2.b) Mesure des COV et produits d'oxydation par spectrométrie de masse - à temps de vol - à transfert de proton	64
III.3.3) Phase particulaire	68
III.3.3.a) Concentration massique.....	68
III.3.3.b) Distribution granulométrique	68
III.3.3.c) Analyse de la composition chimique.....	71
III.3.4) Mesure physique des échanges biosphère-atmosphère	73
III.3.4.a) Principe de la méthode des corrélations.....	73
III.3.4.b) Flux de chaleur sensible et latente, CO ₂ et ozone	75
III.3.4.c) Flux de particules	76
III.3.4.d) Traitement des données	77
Chapitre IV) Modélisation physique du dépôt d'ozone	81
IV.1) Intérêt de cette approche pour notre étude.....	81
IV.2) Description du modèle original.....	83
IV.3) Nouvelle paramétrisation du dépôt cuticulaire	88
IV.4) Nouvelle paramétrisation du dépôt stomatique.....	91
Chapitre V) Résultats	97
V.1) Présentation d'ensemble des résultats	97
V.2) Article 1	115
V.3) Article 2.....	139
V.4) Article 3.....	171
V.5) Formation et flux de particules	198
V.5.1) Objectifs et méthodologie	198
V.5.2) Résultats de la pré-campagne d'août-septembre 2014.....	198
V.5.3) Résultats de la campagne de juin-juillet 2015.....	200

V.5.4) Conclusion.....	204
Chapitre VI) Conclusions et perspectives.....	208
Références bibliographiques	216
Annexes.....	244

Liste des figures

Figure 1-1: Schéma de synthèse des COV dans les cellules végétales (d'après Kesselmeier et Staudt, 1999).....	10
Figure 1-2 : Représentation schématique de l'influence du rayonnement et de la température sur le taux de synthèse des COVB (S), et leur taux d'émission (E). Pour les espèces dont les réservoirs de stockage sont importants, l'émission de COV dépend de la résistance du réservoir de stockage à la diffusion des COV (gouvernée par la température). Dans ce cas, l'émission de COV est indépendante du rayonnement solaire (d'après Laothawornkitkul <i>et al.</i> , 2009).....	12
Figure 1-3 : Schéma de la formation d'ozone dans la troposphère, impliquant le cycle de Leighton ainsi que les réactions avec les COV. La couleur rouge permet de repérer les réactions impliquées dans le cycle typique de Leighton. La couleur noire schématise l'implication des COV dans la formation d'ozone. RH est un COV (composé organique volatil). (d'après Fowler <i>et al.</i> , 1999).....	22
Figure 1-4 : Schéma des voies de dépôt de l'ozone sur les couverts forestiers, qui se décompose en dépôts stomatique (fraction nocive du dépôt) et non stomatique comprenant le dépôt au sol, le dépôt sur les surfaces foliaires (cuticules) et les réactions chimiques intra canopées (d'après Fowler <i>et al.</i> , 1999).....	23
Figure 1-5 : Représentation schématique des processus impliqués dans la formation d'AOS en milieu forestier (d'après Delmas <i>et al.</i> 2005).....	27
Figure 1-6 : Exemples d'épisodes de formation de nouvelles particules observés en forêt et en laboratoire. Ces phénomènes ont été observés a) en forêt boréale sur le site d'Hyytiälä en Finlande les 18 et 19 avril 2011 (Pennington <i>et al.</i> , 2013), b) dans une forêt de feuillus près de la ville de Bloomington, Ind. - USA (Pryor <i>et al.</i> , 2011), et c) en laboratoire suite à l'ozonolyse du d-limonène (Ortega <i>et al.</i> , 2012).	29
Figure 1-7 : Cas de formation de nouvelles particules. a) flux par ségrégation de taille normalisé F_N et flux total (carrés noirs reliés) pour la gamme granulométrique considérée. b) concentration en nombre de particules totales (carrés blancs reliés), et par classe de taille mesurée par impacteur en cascade (ELPI+). c) distribution granulométrique des particules mesurée à l'aide d'un granulomètre à mobilité différentielle (SMPS). (Deventer <i>et al.</i> , 2015)	33

Figure 1-8 : Vitesses d'échanges diurnes moyennes a) des NR-PM1 (particules non-réfractaires de tailles inférieures à 1µm), b) des composés organiques particulaires, c) des sulfates particulaires et d) des nitrates en phase particulaire, au cours de la campagne BEARPEX réalisée en 2007 sur une parcelle de pins ponderosa de la station de recherche forestière de Blodgett (Etat-Unis). (Farmer <i>et al.</i> , 2013)	34
Figure 1-9 : Représentation schématique résumant les interactions entre biosphère et atmosphère qui influencent la qualité de l'air et le climat au niveau des écosystèmes forestiers.	37
Figure 3-1 : Localication et photographies du site de mesure, Bilos.....	52
Figure 3-2 : Série temporelle du rayonnement global (en Watt m ⁻²) moyen mesuré sur le site de Bilos entre les années 2005 et 2010. Le détail par année est disponible en annexe (A.1).	54
Figure 3-3 : Série temporelle de la température de l'air (en °C) moyenne mesurée sur le site de Bilos entre les années 2005 et 2010. Le détail par année est disponible en annexe (A.2).	54
Figure 3-4 : Roses des vents obtenues sur le site de Bilos pour chaque catégorie de vitesse de vent en moyenne entre les années 2007 et 2010. La catégorie 1 correspond à des vents dont la vitesse est < 0,5 m s ⁻¹ , la catégorie 2 à des vents de vitesses comprises entre 0,5 m s ⁻¹ et < 3 m s ⁻¹ , et la catégorie 3 à des vents dont la vitesse est > 3 m s ⁻¹ . L'échelle des ordonnées exprime le pourcentage de vents originaires d'une direction sur la période donnée. Le détail par année est disponible en annexe (A.3).	56
Figure 3-5 : Rétro-trajectoires des masses d'air arrivant sur le site de Bilos et la rose des vents correspondante pour a) le 26/06/2017 et b) le 23/06/2009. La première rétro-trajectoire illustre une masse d'air d'origine océanique (vents dominants), la seconde une masse d'air typiquement continentale et potentiellement affectée par les émissions l'agglomération bordelaise.....	59
Figure 3-6 : Schéma de principe du fonctionnement du GF-FID (AIRMOVOC C6-C12, Chromatotec). La position de la vanne 6 voies représentée par le cheminement en pointillés correspond à la phase d'échantillonnage. La position représentée par le cheminement en trait continu représente la phase de désorption/analyse des COV.....	63
Figure 3-7 : Scéma de principe de fonctionnement du spectromètre de masse - à temps de vol - à transfert protonique (PTR-TOF-MS).....	66

Figure 3-8 : Comparaisons des concentrations obtenues, en ppbv, à l'aide du GC-FID et du PTR-TOF-MS au cours des campagnes de a) 2015 et b) 2014. Ces campagnes incluent les mesures allant du 10/06/2014 au 16/07/2014, et du 18/07/2015 au 23/07/2015.	67
Figure 3-9 : Schéma de principe du granulomètre à mobilité différentielle (SMPS, TSI modèle 3080). Le schéma comprend la description des 3 composantes de l'appareil : le neutraliseur, le classificateur électrostatique et le compteur optique.	70
Figure 3-10 : Schéma de l'écoulement de l'atmosphère dans la couche de surface au-dessus d'un couvert végétal. (Burba et Anderson, 2010).	74
Figure 3-11 : Photos du dispositif expérimental de mesure des flux turbulents.	75
Figure 3-12 : Schéma de principe de fonctionnement de l'analyseur de particules haute dynamique (PPS PEGASOR).	76
Figure 4-1 : Séries temporelles a) des dépôts d'ozone mesuré et simulé par le modèle physique, b) des composantes stomatique (g stom), cuticulaire (g cut) et édaphique (g soil) du modèle physique, c) de la différence entre dépôt mesuré et dépôt simulé et d) de la concentration en NO. D'après Lamaud <i>et al.</i> , (2009).	82
Figure 4-2 : Représentation schématique du modèle physique de dépôt d'ozone avec ses différentes composantes (dépôts stomatique, cuticulaire et édaphique). Sur l'axe vertical, h_c est la hauteur du couvert végétal, d est sa hauteur de déplacement ($\sim 0,75.h_c$) et Z_0 est sa longueur de rugosité. Z_{ref} est la hauteur de référence dans la couche de surface atmosphérique, où sont mesurés les différents flux : ozone, CO_2 , évaporation, chaleur sensible et quantité de mouvement (d'où l'on déduit la vitesse de frottement u^*).	84
Figure 4-3 : Séries temporelles a) des dépôts d'ozone mesuré et simulé par le modèle, b) des trois composantes du modèle, avec le module de dépôt cuticulaire initial, c) de la vitesse de frottement (u^*) et de l'humidité relative de l'air (RH), d) du rayonnement global (R_g) et de la pluviométrie, obtenus sur le site de Bilos en mai 2013.	88
Figure 4-4 : Séries temporelles a) des dépôts d'ozone mesuré et simulé par le nouveau modèle, b) des trois composantes du modèle, avec le nouveau module de dépôt cuticulaire, c) de la vitesse de frottement (u^*) et de l'humidité relative de l'air (RH), d) du rayonnement global (R_g) et de la pluviométrie, obtenus sur le site de Bilos en mai 2013.	90
Figure 4-5 : Evolution a) des coefficients $\alpha_{D O3}$ et $\alpha_{D PM}$ (soit α_{O3} et α_{PM} établis sur une base journalière) et b) de la pluviométrie et du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux d'évaporation), obtenus sur le site de Bilos en 2015. Sur la Figure a) , on notera que l'échelle du coefficient $\alpha_{D PM}$ est le double de celle de $\alpha_{D O3}$	92

Figure 4-6 : Séries temporelles **a)** et **f)** des dépôts d’ozone mesurés et simulés par le modèle V1, **b)** et **g)** des dépôts d’ozone mesurés et simulés par le modèle V2, **c)** et **h)** des dépôts d’ozone mesurés et simulés par le modèle V3, **d)** et **i)** du déficit de saturation en vapeur d’eau (δ en g m^{-3}) et **e)** et **j)** de la GPP et du ratio GPP/δ , obtenus en mai et juin 2015.....**94**

Figure 5-1 : Séries temporelles obtenues au cours du mois de juillet 2015 **a)** de la distribution granulométrique des particules (entre 10 et 478 nm), montrant deux exemples de NPF nocturnes observés sur le site de Bilos, **b)** de la température de l’air (T_a) en $^{\circ}\text{C}$, **c)** de l’humidité relative (RH) en %, **d)** de la concentration en monoterpènes en ppb, **e)** de la concentration d’ozone en ppb, **f)** du rayonnement global (Ray. Global) en Watt m^{-2} , **g)** de la vitesse du vent (Vit. du vent) en m s^{-1} , **h)** de l’inverse de la vitesse de frottement ($1/u^*$) en s m^{-1} et **i)** de la direction du vent (Dir. du vent) en $^{\circ}$. Le fond bleu sur les graphiques **b)** à **i)** illustre la période nocturne (définie selon la période où $R_g < 50 \text{ Watt m}^{-2}$).....**98**

Figure 5-2 : Séries temporelles des concentrations en monoterpènes (en ppb) et en ozone (en ppb) mesurées au cours des mois de juillet **a)** 2014 et **b)** 2015.....**101**

Figure 5-3 : **a)** Concentration d’ozone (en ppb) en fonction de la concentration en monoterpènes (en ppb). **b)** Profil diurne moyen du rapport α/β pinène. Sur chaque graphique, la couleur bleue ciel représente les données acquise en 2014, et la couleur bleue foncée celles acquises en 2015.**103**

Figure 5-4 : Séries chronologiques **a)** de la conductance de dépôt d’ozone mesurée (g_c mesurée) et modélisée (g_c modélisée) **b)** de la partition du modèle de dépôt en ses composantes stomatique (g_{stom}), cuticulaire (g_{cut}) et édaphique (g_{soil}) **c)** de la vitesse de frottement (u^*) et de l’humidité relative de l’air (RH), **d)** du rayonnement global (R_g) et de la pluie, **e)** de la concentration en ozone au niveau de mesure z_{ref} et **f)** du flux d’ozone mesuré (F_{O_3} mesuré) et modélisé (F_{O_3} modélisé).....**105**

Figure 5-5 : Séries chronologiques **a)** du flux d’ozone mesuré (F_{O_3} mesuré) et modélisé (F_{O_3} modélisé) avec le terme de production d’ozone, **b)** du flux d’ozone mesuré (F_{O_3} mesuré), du flux de dépôt modélisé ($F_{\text{dépôt O}_3}$ modélisé) et du flux de production modélisé ($F_{\text{production O}_3}$ modélisé), **c)** du rayonnement (R_g) et **d)** de la température de l’air (T_a).**107**

Figure 5-6 : Séries temporelles obtenues au cours du mois de juillet 2015 **a)** de la distribution granulométrique des particules (entre 10 et 478 nm), montrant deux exemples de NPF nocturnes observés sur le site de Bilos, **b)** de l’ion m/z 139,21 ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, attribué à la nopinone) et m/z 169,24 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ attribué au pinonaldehyde) **c)** de l’ion m/z 151,23 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) et m/z 155,26 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) et **d)** de l’ion m/z 135,23 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$) et de la somme de ces produits d’oxydation.

Tous les signaux détectés pour les produits d'oxydation sont exprimés en nombre de coups normalisés (nb cps norm.) car le PTR-TOF-MS n'a pas pu être calibré pour ces composés.

.....109

Figure 5-7 : Séries temporelles obtenues au cours du mois de juillet 2015 **a)** de la distribution granulométrique des particules (entre 10 et 478 nm), montrant trois exemples de NPF nocturnes observés sur le site de Bilos, et de la vitesse d'échange (V_e , flux normalisé par la concentration) des particules (entre 7 nm et 3 μm) **b)** du rayonnement global (Rg) **c)** de la vitesse de frottement (u^*) et de la pluie (en mm).112

Figure 5-8 : Séries chronologiques **a)** de la vitesse d'échange (V_e en cm s^{-1}) des particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 7 nm et 3 μm , **b)** du rayonnement global (Rg en Watt m^{-2}) et de la pluie (en mm), **c)** de la vitesse de frottement (u^* en m s^{-1}) et de la direction du vent (en $^\circ$) et **d)** du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux de chaleur latente) durant la pré-campagne d'août-septembre 2014. On notera que les échelles des figures **a)** et **d)** ont été fixées au regard des **Figures 5.10.a** et **5.10.d** afin de faciliter leur comparaison. On notera également l'absence de pluie dans la **Figure 5.8.b**. .199

Figure 5-9 : Séries chronologiques **a)** de la vitesse d'échange (V_e en cm s^{-1}) des particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 7 nm et 3 μm , et de la distribution granulométrique des particules entre 10 nm et 478 nm, **b)** du rayonnement global (Rg en Watt m^{-2}) et de la pluie (en mm), **c)** de la vitesse de frottement (u^* en m s^{-1}) et de la direction du vent (en $^\circ$) et **d)** du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux de chaleur latente) en juin 2015. On notera là encore que les échelles des figures **a)** (pour V_e) et **d)** ont été fixées au regard des **Figures 5.10.a** et **5.10.d** afin de faciliter leur comparaison.....201

Figure 5-10 : Séries chronologiques **a)** de la vitesse d'échange (V_e en cm s^{-1}) des particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 7 nm et 3 μm , et de la distribution granulométrique des particules entre 10 nm et 478 nm, **b)** du rayonnement global (Rg en Watt m^{-2}) et de la pluie (en mm), **c)** de la vitesse de frottement (u^* en m s^{-1}) et de la direction du vent (en $^\circ$) et **d)** du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux de chaleur latente) en juillet 2015.203

Figure A-1 : Séries temporelles du rayonnement global (en Watt m^{-2}) mesuré sur le site de Bilos pour les années **a)** 2005, **b)** 2006, **c)** 2007, **d)** 2008, **e)** 2009 et **f)** 2010. La comparaison des années entre elles renseigne la période photochimique la plus active245

Figure A-2 : Séries temporelles de la température de l'air (en $^\circ\text{C}$) mesurée sur le site de Bilos pour les années **a)** 2005, **b)** 2006, **c)** 2007, **d)** 2008, **e)** 2009 et **f)** 2010. La comparaison des

années entre elles renseigne la période susceptible de présenter les émissions de COVB les plus fortes.....	245
Figure A-3 : Roses des vents obtenues sur le site de Bilos pour chaque catégorie de vitesse de vent au cours des années a) 2007, b) 2008, c) 2009 et d) 2010. La catégorie 1 correspond à des vents dont la vitesse est $< 0,5 \text{ m s}^{-1}$, la catégorie 2 à des vents de vitesses comprises entre $0,5 \text{ m s}^{-1}$ et $< 3 \text{ m s}^{-1}$, et la catégorie 3 à des vents dont la vitesse est $> 3 \text{ m s}^{-1}$. L'échelle des ordonnées exprime le pourcentage de vents originaires d'une direction sur la période donnée.	245
Figure A-4 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'ozone à absorption UV (APOA 370, HORIBA)	245
Figure A-5 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxydes d'azote à chimiluminescence (APNA 370, HORIBA). PM : photo-multiplicateur.....	245
Figure A-6 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur de dioxyde de soufre (Teledyne API, 100E). PM : photo-multiplicateur	245
Figure A-7 : Schéma du système d'étalonnage du PTR-TOF-MS utilisé au cours des campagnes de mesures sur le site de Bilos.....	245
Figure A-8 : Evolution de la sensibilité du PTR-TOF-MS vis-à-vis des monoterpènes au cours des campagnes de terrain 2014 et 2015 sur le site de Bilos.....	245
Figure A-9 : Captures d'écran du logiciel développé par Pierre-Marie Flaud (EPOC) pour le traitement des données PTR-TOF-MS.	245

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Structure moléculaire et temps de vie des terpénoïdes fréquemment détectés dans l'atmosphère. Le temps de vie des composés est donné en jours, heures (h) ou minutes (min). Les temps de vie sont calculés pour des concentrations ^a en radicaux OH de $2,0 \times 10^6$ molécules cm^{-3} (valeur moyenne diurne sur 12h); ^b en O_3 de $7,0 \times 10^{11}$ molécules cm^{-3} (valeur moyenne sur 24h); et ^c en radicaux NO_3 de $2,5 \times 10^8$ molécules cm^{-3} (valeur moyenne nocturne sur 12 h). (d'après Atkinson et Arey, (2003).)	14
Tableau 1.2 : Niveaux moyens de concentrations, émissions et flux reportés dans la littérature. Les valeurs entre parenthèses indiquent les minimas et maximas, lorsque ceux-ci sont disponibles. Les mesures faites en chambre sont sous conditions contrôlées, alors que les mesures de flux sont faites à l'échelle de l'écosystème. Les concentrations (C) sont répertoriées en ppbv, les taux d'émission (E) en μg de COVB par poids sec de plante par heure ($\mu\text{g g}_{\text{dm}} \text{h}^{-1}$), les flux en nmol de COVB par unité de surface et de temps ($\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Les valeurs négatives du flux indiquent un dépôt du composé associé sur l'écosystème. LD : Limite de Détection.....	16
Tableau 2.1 : Spéciation des COV mesurés dans les extraits des aiguilles de pins maritimes de plusieurs provenances (exprimées en pourcentage des COV totaux).....	44
Tableau 3.1 : Paramètres d'extraction et conditions d'analyses en LC-QTOF-MS des particules prélevées au cours des campagnes de mesure sur des filtres en fibre de quartz.	72

Liste des abréviations

- δ : Déficit de saturation de vapeur d'eau

A

- AASQA : Association Agréée de la Surveillance de la Qualité de l'Air
- ABP : Aérosol Biologique Primaire
- ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
- AIRAQ : Association agréée pour la surveillance de la qualité de l'air en Aquitaine
- AOS : Aérosol Organique Secondaire

B

- Bo : Rapport de Bowen

C

- CCN : Cloud Condensation Nuclei (noyau de condensation pour la formation des nuages)
- COFV : Composé Organique Faiblement Volatil
- COSV : Composé Organique Semi-Volatil
- COV : Composé Organique Volatil
- COVB : Composés Organique Volatil Biogénique
- COVO : Composé Organique Volatil Oxygéné
- CPC : Condensation Particle Counter (Compteur optique de particules)

D

- d : Hauteur de déplacement
- DMA : Differential Mobility Analyser (analyseur de mobilité différentielle)
- DOY : Day Of Year (jour Julien de l'année)
- DPP : Diméthylalyl PyroPhosphate

E

- EPOC : Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux

F

- FAO : Food and Agricultural Organization (organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture)
- F_{O_3} : Flux d'ozone

- FPP : Farnesyl PyroPhosphate

G

- GC-FID : Gas Chromatography-Flame Ionisation Detector (chromatographie gazeuse couplée à la détection de flamme)
- g_{cO_3} : Conductance de la canopée pour le dépôt d'ozone
- g_{cut} : Conductance cuticulaire de dépôt d'ozone
- g_{soil} : Conductance de dépôt d'ozone au sol
- g_{stom} : Conductance stomatique de dépôt d'ozone
- g_{veg} : Conductance de la couche de végétation au dépôt d'ozone
- GePP : Geranyl PyroPhosphate
- GIEC : Groupement Intergouvernemental d'Experts sur le Climat
- GLV : Green Leaf Volatile
- GPP : Gross Primary Production (production primaire brute)

H

- h_c : Hauteur du couvert
- HYPLIT : Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (modèle de trajectoire Lagrangien de dispersion des particules)

I

- ICOS : Integrated Carbon Observation System (réseau européen de mesure des flux de carbone)
- IPP : Isopentenyl PyroPhosphate
- ISPA : Interactions Sol-Plante-Atmosphère

L

- LC-QTOF-MS : Liquid Chromatography – Quadrupole Time of Flight – Mass Spectrometry (chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem à haute résolution)
- LD : Limite de Détection

M

- MBTCA : Acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique
- MCP : Multi Channel Plate (galette de micro-canaux)

N

- NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration
- NO_x : Nitrogen Oxydes (Oxydes d'azotes)

- NPF : New Particle Formation (formation de nouvelles particules)
- NR-PM1 : Non Refractory Particulate Matter with a diameter smaller than 1 μm (matière particulaire non-réfractaire de diamètre aérodynamique inférieur à 1 μm)



- PAR : Photosynthetic Active Radiation
- PPS : Pegasor Particle Sensor (Analyseur de particules haute dynamique)
- PTR-TOF-MS : Proton Transfer Reaction – Time Of Flight – Mass Spectrometry (spectromètre de masse – à temps de vol – à transfert protonique)



- R_a : Résistance de la couche d'air entre le niveau de mesure et la couche de végétation
- R_{ac} : Résistance aérodynamique du couvert végétal au transfert de l'ozone vers le sol
- $R_{b\text{ soil}}$: résistance de la couche limite quasi-laminaire au dessus du sol
- $R_{b\text{ veg}}$: résistance de la couche limite quasi-laminaire au dessus de la couche de végétation
- $R_{c\text{ O}_3}$: Résistance de canopée au dépôt d'ozone
- R_{ig} : Résistance intrinsèque du sol au dépôt d'ozone
- R_g : Rayonnement global
- RH : Relative Humidity (humidité relative de l'air)



- SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer (granulomètre à mobilité différentielle)



- T_a : Température de l'air
- TEOM-FDMS : Tapped Element Oscillating Microbalance – Filter Dynamic Measurement System (microbalance électronique à élément oscillant)
- TEP : Tonne Equivalent Pétrole



- u^* : vitesse de frottement



- $V_{d\text{ O}_3}$: Vitesse de dépôt d'ozone
- VR VOC : Very Reactive Volatile Organic Compound (composé organique volatil très réactif)



- z_0 : Longueur de rugosité

- Z_{ref} : Niveau de mesure des flux (ou niveau de référence)

Introduction

Introduction

Depuis toujours, l'Homme entretient des relations étroites avec les forêts. Aujourd'hui encore, les forêts sont une corne d'abondance de ressources pour l'humanité, et les services rendus par les écosystèmes forestiers sont nombreux : émission de dioxygène, diversité biologique, matière première pour le papier ou la menuiserie, chauffage, etc. Les activités humaines ont engendré depuis la révolution industrielle un réchauffement climatique dont les conséquences environnementales, dont certaines restent encore mal quantifiées, s'avèrent dramatiques. Ce n'est pas tant l'augmentation de la température qui perturbe l'équilibre fragile de notre planète mais bien la rapidité de cette augmentation et les modifications du climat qui rend difficile l'adaptation des écosystèmes à ce changement. Les conséquences du réchauffement climatique sur les forêts se font déjà ressentir, avec la multiplication des épisodes de sécheresse et des feux de forêts, ou encore la migration de certaines espèces vers des latitudes où le climat est plus clément. En France, un exemple marquant est la progression vers le nord de l'aire de répartition du chêne vert. Toutefois, si les écosystèmes forestiers subissent les effets du changement climatique, ils en sont aussi un des acteurs les plus influents. Le processus le plus reconnu au travers duquel les forêts impactent le climat est sa capacité à capter une partie du CO₂ (dioxyde de carbone) atmosphérique via la photosynthèse, atténuant son impact sur l'effet de serre.

L'impact des forêts sur le climat ne se limite pas à leur capacité à stocker le dioxyde de carbone, mais résulte aussi de multiples autres interactions entre biosphère et atmosphère. Par exemple, les forêts ont la capacité de synthétiser et d'émettre dans l'atmosphère une multitude de molécules carbonées : les composés organiques volatils (COV). Ces COV sont initialement synthétisés par les organismes végétaux pour se prémunir de l'action d'espèces réactives de l'oxygène en réponse à un stress biotique (attaque par des insectes, par exemple) ou abiotique. Les COV biogéniques (COVB) jouent aussi un rôle dans l'attraction de pollinisateurs lors de la floraison et sont suspectés d'intervenir dans un système de communication plante/plante. Dans l'atmosphère, ces molécules peuvent réagir avec les principaux oxydants, que sont le radical hydroxyle (OH), le radical nitrate (NO₃) et l'ozone (O₃). L'oxydation des COV conduit à la formation d'une multitude de composés fonctionnalisés tels que des aldéhydes, des cétones ou encore des acides carboxyliques. Certains de ces composés oxygénés issus d'une ou plusieurs étapes d'oxydation, possèdent une pression de vapeur saturante relativement faible, leur conférant un caractère semi-volatile, impliquant leur capacité à être transférés vers la phase particulaire. Le transfert de molécules organiques depuis la phase gazeuse vers la phase particulaire entraîne la formation d'Aérosols

Organiques Secondaires (AOS), un aérosol étant défini comme une particule en suspension dans l'air.

Les aérosols atmosphériques jouent un rôle prépondérant sur le climat, directement via l'absorption, la réflexion ou la diffusion du rayonnement solaire, ou indirectement en jouant le rôle de noyau de condensation pour la formation des gouttelettes d'eau. C'est précisément l'action de ces aérosols sur le climat qui constitue aujourd'hui la plus grande incertitude dans l'évaluation du forçage radiatif terrestre, selon le Groupement Intergouvernemental d'Expert sur le Climat (GIEC). De plus, les particules fines font actuellement partie des polluants réglementés, du fait de l'importance de leurs effets sanitaires. On estime par exemple qu'en France, 48 000 décès pourraient être évités chaque année si les niveaux atmosphériques de particules fines étaient largement réduits (ramenés à une concentration $< 5 \mu\text{g m}^3$). Si leur impact en milieu urbain est largement reconnu, ce n'est que très récemment qu'il a été montré que les particules fines peuvent réduire l'espérance de vie jusqu'à 14 mois en milieu rural. L'impact sanitaire des particules fines n'est donc pas seulement une problématique urbaine, mais bel et bien un enjeu majeur pour l'ensemble des populations.

A l'échelle globale, les AOS sont issus de multiples processus d'oxydation des COV et constituent une part majeure de l'aérosol submicronique. De plus, il est estimé que les sources des COV sont à plus de 90% biogéniques, dont les écosystèmes forestiers sont des émetteurs importants. Les forêts sont donc des contributeurs de premier ordre à la formation d'AOS. Parmi les processus de formation d'AOS, la formation de nouvelles particules atmosphériques (NPF), initiée par la nucléation, résulte de la condensation de molécules gazeuses et fait actuellement l'objet de recherches très actives. La description des mécanismes impliqués dans la formation de nouvelles particules atmosphériques au-dessus des forêts, impliquant en particulier les COVB qu'elles émettent, est encore lacunaire. D'une manière générale, la contribution biogénique à la formation d'AOS demeure insuffisamment renseignée.

Dans ce contexte, ce travail a pour but d'améliorer nos connaissances sur la formation et le devenir des AOS. Pour cela, la forêt des Landes constitue un écosystème des plus appropriés pour l'étude de la contribution biogénique à l'AOS. Entre autres, la forêt landaise est quasiment monospécifique (avec plus de 95% de pins maritimes) et peu soumise aux apports anthropiques, ce qui en fait un écosystème idéalement simplifié pour l'étude des AOS d'origine biogénique. L'objectif du travail de thèse est donc plus précisément d'étudier les processus de formation d'AOS d'origine biogénique. Pour cela, la forêt des Landes a été choisie comme site d'études et des campagnes de mesure y ont été menées pendant les périodes les plus favorables à la formation d'AOS (fortes émissions de COV, fortes concentrations en oxydants,

...). Au cours de ces campagnes, les COVB émis par les pins et précurseurs d'AOS ainsi que les oxydants disponibles pour réagir avec eux ont été caractérisés. Les produits d'oxydation issus de ces réactions ont également été mesurés, tant dans la phase gazeuse que particulaire, témoignant ainsi de la formation d'AOS. Les particules ont également fait l'objet d'une caractérisation physique par une mesure en nombre de la distribution granulométrique et des mesures de flux permettant notamment de caractériser les épisodes NPF. Finalement, l'impact de la réactivité des COVB sur le flux d'ozone a aussi été renseigné afin de compléter cette étude.

Le manuscrit décrivant la méthodologie et les résultats obtenus au cours de ce travail s'organisent en plusieurs chapitres :

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique (non-exhaustive) des interactions entre biosphère et atmosphère. Dans notre cas, ces interactions concernent plus particulièrement la synthèse et l'émission de COVB, leur réactivité dans l'atmosphère et leur impact sur la capacité oxydante de l'atmosphère, la formation d'AOS et les échanges de particules entre la biosphère et l'atmosphère.
- Le second chapitre définit la problématique du projet de thèse, en rappelant les incertitudes liées à l'évaluation de la qualité de l'air et du climat, et en présentant la démarche retenue pour ce travail et les objectifs précis que nous avons définis.
- Le chapitre suivant décrit le site de mesures retenu pour notre étude, ainsi que l'analyse statistique des conditions météorologiques sur ce site afin d'identifier la période la plus favorable à la formation d'AOS. Le dispositif expérimental et les instruments déployés lors des campagnes de terrain sont aussi présentés dans cette partie.
- Ensuite, le quatrième chapitre présente le modèle utilisé pour partitionner le flux de dépôt d'ozone en ses composantes stomatique, cuticulaire et édaphique, ainsi que les modifications que nous y avons apportées afin de l'adapter à un couvert de pins maritimes.
- Les résultats obtenus sont ensuite présentés dans le cinquième chapitre. Leur présentation est organisée de la façon suivante :
 - (i) Une présentation synthétique de l'ensemble des résultats obtenus
 - (ii) Un premier article prochainement soumis traitant de la formation nocturne de nouvelles particules et des conditions favorisant cette formation sur le site de Bilos.
 - (iii) Un second article à soumettre traitant de la réactivité intra-canopée des COVB, en lien avec la formation nocturne de nouvelles particules.

- (iv) Un dernier article également à soumettre évaluant l'influence sur le flux de dépôt d'ozone de la réactivité associée à la formation de nouvelles particules.
 - (v) Enfin, le lien entre les flux de particules et les épisodes nocturnes de formation de nouvelles particules est discuté.
- Les conclusions tirées de ce travail sont finalement exposées, ainsi que le lien avec les questions prioritaires définies par l'ADEME. Les perspectives que fournit ce travail seront également discutées en vue de travaux futurs.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Chapitre I) Etude bibliographique

I.1) Les forêts : écosystèmes clés

I.1.1) Généralités

Les écosystèmes forestiers occupent une part importante des surfaces continentales et fournissent un nombre considérable de ressources. Parfois appelées « poumon de la planète », les forêts sont avant tout, par le processus de photosynthèse, une source d'oxygène atmosphérique, qui nous permet de respirer et de vivre. Elles constituent également une matière première essentielle et omniprésente dans notre quotidien : papier, mobilier, production d'énergie, chauffage, etc. En France, selon l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), il est estimé que neuf millions de TEP (tonne équivalent pétrole) sont fournies chaque année par la combustion du bois, soit 4% de la production totale d'énergie annuelle du pays (ADEME, 2012). Après l'énergie hydraulique, la combustion de biomasse constitue même la deuxième énergie renouvelable au niveau national. D'un point de vue écologique, les écosystèmes forestiers abritent une biodiversité remarquable, tant végétale qu'animale et représentent à l'échelle globale le principal réservoir de biodiversité. À elles seules, les forêts tropicales humides renferment environ 50% des espèces vivantes. De plus, les forêts rendent de nombreux services écosystémiques. Selon le dernier rapport d'évaluation des écosystèmes pour le millénaire (Millenium Ecosystem Assesment, 2005), la notion de service écosystémique est communément admise comme « les bénéfices que les humains peuvent tirer des écosystèmes ». Les services écosystémiques rendus par les forêts sont multiples, comme le stockage du carbone, la résistance à l'érosion, la production d'eau propre, la réduction des concentrations en polluants atmosphériques dans les zones urbaines, etc.

Le rôle des forêts dans notre environnement est donc capital, d'autant plus qu'elles recouvrent environ 30% de la surface des terres émergées de la planète, selon la dernière évaluation des ressources forestières de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO, Food and Agricultural Organisation, 2015). En France, la dernière évaluation des ressources forestières a permis d'estimer la surface forestière à plus de 16 millions d'hectares, soit 31% du territoire. Même si les processus de déforestation restent une problématique réelle, la diminution de la surface forestière à l'échelle planétaire a été considérablement ralentie ces dernières années (Keenan *et al.*, 2015). En France, on estime que la surface recouverte par les forêts augmente de 0,7% chaque année, soit 110 000 ha/an depuis 2010.

L'éventail des données présentées ci-dessus montre à quel point les écosystèmes forestiers jouent un rôle prépondérant dans le fonctionnement global de la planète, notamment par leur imbrication dans les grands cycles biogéochimiques.

I.1.2) Implication dans les cycles biogéochimiques

Comme la plupart des êtres vivants, les plantes qui composent les forêts ont besoin d'eau pour assurer leurs fonctions vitales ; c'est pourquoi les forêts sont fortement impliquées dans le cycle de l'eau. Premièrement, le feuillage des végétaux intercepte une partie de la pluie, diminuant l'apport direct d'eau jusqu'au sol, et le système racinaire stabilise les sols favorisant l'infiltration de l'eau au détriment de son ruissellement, modifiant au travers de ces processus physiques le cycle de l'eau. De plus, pour des raisons physiologiques, les plantes puisent l'eau depuis leurs racines et la réémettent sous forme de vapeur d'eau vers l'atmosphère au travers de leurs stomates, selon le phénomène d'évapotranspiration (Aragão, 2012). Par ce processus, les arbres prélèvent également les oligoéléments nécessaires à leur développement. C'est pourquoi les forêts impactent aussi de nombreux cycles biogéochimiques, comme par exemple les cycles de l'azote, du phosphore, du soufre, du calcium ou encore du zinc. Les forêts sont donc en interaction permanente avec l'ensemble des grands cycles biogéochimiques de la planète. L'évapotranspiration permet aussi les échanges gazeux (autres que ceux de la vapeur d'eau) au travers des stomates et donc aux plantes d'assimiler le dioxyde de carbone (CO_2) nécessaire à la photosynthèse. Si les écosystèmes forestiers sont également capables d'émettre du CO_2 via le processus de respiration, ils n'en restent pas moins un puits net de CO_2 (Heimann et Reichstein, 2008). Les forêts captent donc une part considérable du CO_2 atmosphérique émis par les activités anthropiques, et rendent ainsi un service écosystémique majeur. Federici *et al.*, (2015) ont estimé que 2,2 Gt de CO_2 étaient stockées chaque année par les écosystèmes forestiers, à l'échelle globale. En comparaison, les émissions de CO_2 issues de combustibles fossiles étaient de 9,5 Gt de CO_2 pour l'année 2011 (GIEC, 2013). Ainsi, les forêts, au travers de leur fonction photosynthétique, réduisent l'augmentation de la concentration en CO_2 atmosphérique et par conséquent le réchauffement climatique engendré par les activités humaines (GIEC, 2013; Heimann et Reichstein, 2008). Cependant, le carbone assimilé par les plantes n'est pas entièrement allouée à leurs structures ou à leur croissance, mais il contribue aussi à la synthèse de Composés Organiques Volatils (COV) (Guenther, 2002; Kesselmeier et Staudt, 1999). Or, ces COV biogéniques (COVB) qui peuvent contribuer jusqu'à 10% du flux net de CO_2 , sont émis vers l'atmosphère et impactent considérablement la qualité de l'air et le climat (Calfapietra *et al.*, 2013; Guenther, 2002; Lam *et al.*, 2011; Laothawornkitkul *et al.*,

2009; Liora *et al.*, 2016; Peñuelas et Staudt, 2010). A l'échelle du globe, les forêts constituent même la première source de COVB (Guenther *et al.*, 1955; Lathière *et al.*, 2006; Sindelarova *et al.*, 2014). Pour mieux caractériser cet impact, il convient alors d'évaluer la façon dont ces composés sont synthétisés puis émis vers l'atmosphère, mais aussi de déterminer quels sont les composés prépondérants au niveau atmosphérique.

I.2) Formation et transfert de particules au sein des écosystèmes forestiers

I.2.1) Émissions de COV

I.2.1.a) Synthèse et fonction des COV pour la plante

En Europe, le Conseil Européen a défini les COV comme étant toutes les molécules organiques, excepté le méthane et le CO₂, ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K, ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières (directive 1999/13/CE). Il est actuellement admis que plus de 90% des COV à l'échelle globale sont d'origine biogénique (Guenther *et al.*, 1995). Ces composés peuvent être aussi bien des hydrocarbures que des composés oxydés comme des aldéhydes, des acides carboxyliques ou bien des alcools, possédant un squelette carboné constitué d'un seul atome de carbone (le méthanol, par exemple) à plusieurs dizaines d'atomes de carbone, comme les caroténoïdes (Dewick, 2002; Peñuelas et Staudt, 2010). D'un point de vue atmosphérique, les composés présentant le plus d'intérêt sont l'isoprène, le COVB le plus largement émis dans l'atmosphère et les monoterpènes et sesquiterpènes, bien que des centaines voire milliers de composés soient susceptibles d'affecter la composition de notre atmosphère (Laothawornkitkul *et al.*, 2009; J.- H. Park *et al.*, 2013; Sindelarova *et al.*, 2014). La biosynthèse de ces composés, qui appartiennent à la classe des terpénoïdes, est basée sur l'assemblage d'une même unité isoprénique en C₅. En effet, il est bien connu que tous les terpénoïdes sont synthétisés à partir d'un précurseur commun à cinq atomes de carbone, l'isopentenyl-pyrophosphate (IPP), selon « la loi de l'isoprène » définie par Ruzicka (1953). Les COVB sont ainsi répartis par groupe selon le nombre d'unités isopréniques qu'ils contiennent:

- 1 unité : groupe des hémiterpènes (C₅)
- 2 unités : groupe des monoterpènes (C₁₀)
- 3 unités : groupe des sesquiterpènes (C₁₅)

L'IPP peut rapidement s'isomériser en diméthylallyl-pyrophosphate (DPP), directement responsable de la production d'isoprène. L'ajout d'un groupement IPP sur la DPP conduit à la formation de géranyl-pyrophosphate (GePP), précurseur de la formation des monoterpènes dans les plantes (**Figure 1.1**). L'action de différentes enzymes appelées monoterpènes cyclases, permet de former et spécifier la structure des monoterpènes (Cheng *et al.*, 2007; Dewick, 2002; Laothawornkitkul *et al.*, 2009). Enfin, l'ajout d'une unité C₅ sur la GPP forme la farnesyl-pyrophosphate (FPP), responsable de la formation des sesquiterpènes. Par analogie avec les monoterpènes, l'action d'enzymes (les sesquiterpènes synthases) permet de différencier les futurs sesquiterpènes synthétisés. Une description complète des voies de synthèse des terpénoïdes et autres COVB, de l'absorption du CO₂ par la photosynthèse à la production des COVB, est disponible par ailleurs dans la littérature (Dewick, 2002; Laothawornkitkul *et al.*, 2009).

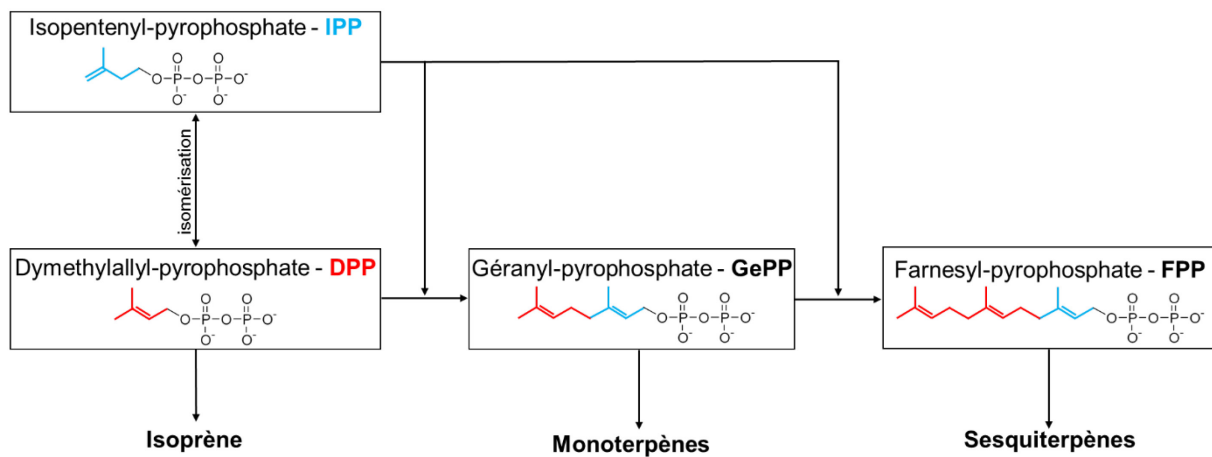


Figure 1-1: Schéma de synthèse des COV dans les cellules végétales (d'après Kesselmeier et Staudt, 1999).

Les terpénoïdes, une fois synthétisés par les végétaux, peuvent assurer différentes fonctions. Ils sont notamment impliqués dans les mécanismes de défense contre les stress abiotique et biotique (attaque par un herbivore ou infection par un pathogène), le système reproductif (attraction des pollinisateurs) et les interactions plante/plante (Cheng *et al.*, 2007; Dewick, 2002; Kesselmeier et Staudt, 1999; Kleist *et al.*, 2012). Les émissions de terpénoïdes sont donc susceptibles d'augmenter consécutivement à l'attaque d'un pathogène, lors des périodes de floraison ou au cours d'une phase de stress hydrique ou thermique, illustrant la complexité des paramètres contrôlant les émissions de COV. Certains composés, comme les « Green Leaf Volatiles » (GLV), sont même émis spécifiquement en réponse à une perturbation (un stress hydrique, par exemple) (Brilli *et al.*, 2011). Néanmoins, depuis plusieurs décennies, des tendances générales ont pu être dégagées. Ainsi, il apparaît clairement que les taux

d'émission de COVB dépendent à la fois de la capacité des plantes à produire des COVB et de leur capacité à stocker ou non ces composés, comme explicité sur la **Figure 1.2**. Si certains paramètres physiologiques ont un impact sur le taux de synthèse des COV (taux d'enzyme, photosynthèse, etc.), la température et le rayonnement solaire sont les deux facteurs météorologiques prépondérants (Guenther *et al.*, 1995; Niinemets *et al.*, 2004). Les réponses générales des taux de synthèse des COV à la température et au rayonnement sont présentées sur la **Figure 1.2**. La production de terpènes possède ainsi un optimum de température, qui correspond à la température pour laquelle l'activité enzymatique de la plante est maximale. Par contre, l'influence du rayonnement solaire augmente fortement pour tendre vers une valeur maximale aux forts rayonnements (**Figure 1.2**). Certains arbres, comme de nombreuses espèces du genre *pinus* (pin), ont la capacité de stocker les terpénoïdes synthétisés dans des compartiments spécifiques tels que des trichomes, des canaux résiniers ou encore des cavités (Laothawornkitkul *et al.*, 2009; Niinemets *et al.*, 2004). Dans ce cas, l'émission de COVB est indépendante de l'aptitude de la plante à produire des COVB. Elle est soumise à la capacité des COVB à diffuser au travers des membranes végétales (la cuticule essentiellement) et à l'évolution de la pression de vapeur des composés. C'est alors la variation de température de la surface (feuille, aiguille, tronc, ...) qui gouverne le taux d'émission de COV selon une relation exponentielle (Guenther *et al.*, 1995). Lorsque la capacité des plantes à stocker les COV est faible ou nulle, la réponse de l'émission dépend alors à la fois du rayonnement solaire et de la température (**Figure 1.2**). Dans le contexte du changement climatique, il semble donc que les émissions tendent à augmenter, bien que l'influence de certains facteurs comme le niveau de stress hydrique reste à affiner pour quantifier de manière précise les taux d'émission de COVB (Peñuelas et Staudt, 2010). De manière complémentaire, il est nécessaire de caractériser au niveau moléculaire les composés émis en plus grande quantité dans l'atmosphère, leur impact sur l'atmosphère en étant grandement dépendant.

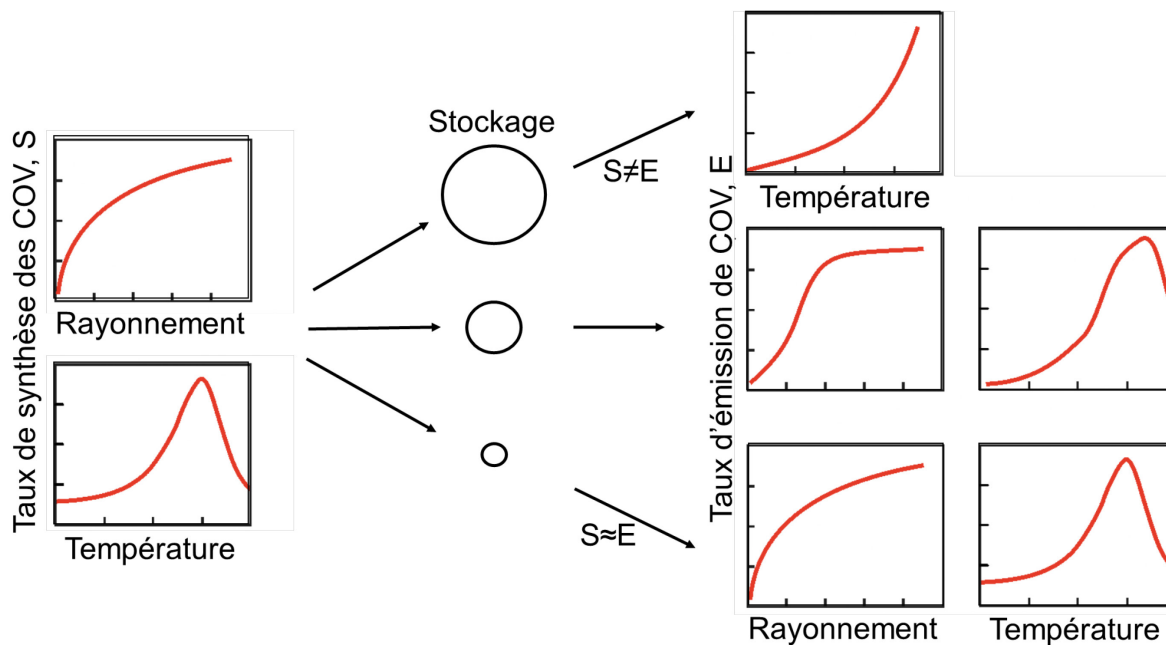


Figure 1-2 : Représentation schématique de l'influence du rayonnement et de la température sur le taux de synthèse des COVB (S), et leur taux d'émission (E). Pour les espèces dont les réservoirs de stockage sont importants, l'émission de COV dépend de la résistance du réservoir de stockage à la diffusion des COV (gouvernée par la température). Dans ce cas, l'émission de COV est indépendante du rayonnement solaire (d'après Laothawornkitkul *et al.*, 2009).

I.2.1.b) Répartition et spéciation

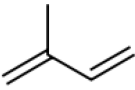
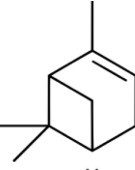
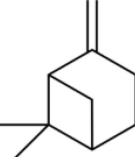
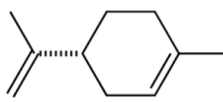
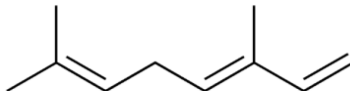
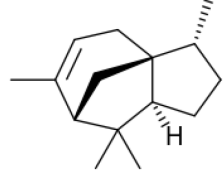
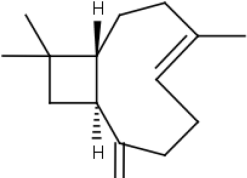
L'isoprène est le COVB le plus largement émis naturellement dans l'atmosphère à l'échelle globale, contribuant pour près de 70% (soit 594 Tg an⁻¹) des COVB totaux, suivi par l'ensemble des monoterpènes, comptant pour 11% soit 95 Tg an⁻¹ (Sindelarova *et al.*, 2014). Parmi les monoterpènes, l' α -pinène, le β -pinène, le trans- β -ocimène, le Δ -3-carène et le limonène sont les composés les plus largement émis dans l'atmosphère (Sindelarova *et al.*, 2014). Les sesquiterpènes ne contribuent qu'à hauteur de 20 Tg.an⁻¹ (2,5 % du total des émissions de COVB), mais leur importance au niveau atmosphérique est capitale du fait de leur forte réactivité et de leur rôle en tant que précurseurs d'aérosols – voir paragraphe I.2.3.b - (Atkinson et Arey, 2003; Kanakidou *et al.*, 2005; Seinfeld et Pandis, 2006). Des inventaires regroupant les taux d'émission par essence d'arbre, comme celui réalisé par Kesselmeier et Staudt (1999), permettent de déterminer les plantes qui, intrinsèquement, émettent le plus de COVB. Cette revue relate que parmi les espèces du genre *pinus*, la plupart émettent des

monoterpènes, mais que peu d'entre elles sont émettrices d'isoprène. En revanche, la plupart des espèces du genre *quercus* (chêne) sont recensées comme source d'isoprène, bien que quelques espèces soient connues pour leur fort taux d'émission de monoterpènes, comme le chêne vert (*quercus ilex*) par exemple (Kesselmeier et Staudt, 1999). La connaissance de la répartition des essences au sein d'une forêt permet donc d'avoir une idée, *a priori*, des COVB que l'on pourra retrouver dans l'atmosphère au niveau local.

Toutefois, les concentrations atmosphériques mesurées ne dépendent pas uniquement des taux d'émissions, mais aussi de nombreux autres facteurs tels que la réactivité chimique de ces composés avec les oxydants atmosphériques. Quelques-uns des terpénoïdes retrouvés fréquemment dans l'atmosphère sont présentés dans le **Tableau 1.1** ci-dessous, ainsi que leur structure et leurs temps de vie relatifs aux 3 principaux oxydants de l'atmosphère que sont l'ozone, les radicaux OH et NO₃. La structure moléculaire n'est pas la même pour chacun des composés, leur conférant une réactivité différente avec les oxydants, ce qui explique les écarts significatifs entre les temps de vie respectifs. Par exemple, la différence de structure entre l' α -pinène et le β -pinène ne se situe qu'au niveau de la position de la double liaison. Dans l' α -pinène, la double liaison se trouve à l'intérieur du cycle à 6 carbones, alors qu'elle est exocyclique pour le β -pinène. Cette différence de structure se répercute sur la réactivité de ces deux composés, dont les différences de temps de vie en présence d'ozone peuvent aller jusqu'à un facteur supérieur à 5 (**Tableau 1.1**).

Plusieurs exemples de mesures d'émissions sur des plantes en environnement réel ou conditions contrôlées sont rapportés dans le **Tableau 1.2**, ainsi que des exemples de concentrations et de flux issus de la littérature. Le terme d'émission fait référence à des mesures réalisées à l'aide d'une chambre dynamique, et représente la quantité de COVB directement émis par une plante. Cette mesure réfère donc à l'émission de COVB d'un seul organisme ou espèce végétale. La terminologie de flux réfère quant à elle à une mesure intégrative (par exemple, l'Eddy covariance), qui englobe la quantité de COVB émis par un écosystème entier, par opposition aux mesures d'émission. Enfin, les concentrations qui sont la quantité de COVB par unité de volume d'air, résultent de l'ensemble des différents processus affectant les COVB : émission, dépôt, réactivité chimique, photolyse, advection, etc.

Tableau 1.1 : Structure moléculaire et temps de vie des terpénoïdes fréquemment détectés dans l'atmosphère. Le temps de vie des composés est donné en jours, heures (h) ou minutes (min). Les temps de vie sont calculés pour des concentrations ^a en radicaux OH de $2,0 \times 10^6$ molécules cm^{-3} (valeur moyenne diurne sur 12h); ^b en O_3 de $7,0 \times 10^{11}$ molécules cm^{-3} (valeur moyenne sur 24h); et ^c en radicaux NO_3 de $2,5 \times 10^8$ molécules cm^{-3} (valeur moyenne nocturne sur 12 h). (d'après Atkinson et Arey, (2003).)

Composé	Formule brute	Temps de vie		
		[OH] $2,0 \times 10^6$	[O ₃] $7,0 \times 10^{11}$	[NO ₃] $2,5 \times 10^8$
Isoprène (C ₅ H ₈)		1,4 h	1,3 jours	1,6 h
<i>Monoterpènes (C₁₀H₁₆)</i>				
α-pinène		2,6 h	4,6 h	11 min
β-pinène		1,8 h	1,1 jours	27 min
d-limonène		49 min	2,0 h	5 min
Trans-β-ocimène		33 min	44 min	3 min
<i>Sesquiterpènes (C₁₅H₂₄)</i>				
γ-cédrène		2,1 h	14 h	8 min
β-caryophyllène		42 min	2 min	3 min

Les études recensées dans le **Tableau 1.2** montrent que les niveaux de concentration d' α -pinène peuvent s'étendre sur une gamme allant de quelques ppt à plus de 10 ppb, soit 4 ordres de grandeur. Ceci traduit bien les larges variabilités qui peuvent exister entre les concentrations mesurées selon les sites considérés. Les raisons qui expliquent cette variabilité sont multiples. Premièrement, les facteurs d'émission des espèces végétales présentes sur un site de mesure sont un élément de première importance. Les paramètres météorologiques ayant une forte influence sur les émissions de terpénoïdes, les sites sous influence d'un climat tropical auront tendance à présenter des émissions beaucoup plus élevées (Lathière *et al.*, 2006). Ensuite, la densité de végétaux (qui peut être caractérisée par l'indice de surface foliaire, par exemple) constitue aussi un paramètre clé sur les niveaux de concentrations atmosphériques en COVB. Enfin, la concentration des différents oxydants influence aussi les concentrations de COVB retrouvées dans l'air ambiant. Ainsi les variations des niveaux d'oxydants selon les localisations, la disparité des densités de végétation et d'émissions de terpénoïdes, et les conditions climatiques locales, permettent de comprendre pourquoi les concentrations présentées dans le **Tableau 1.2** varient sur plusieurs ordres de grandeurs.

Les mesures de flux présentées dans ce tableau caractérisent la capacité d'un écosystème dans le rôle de source ou puits d'un composé. En effet, à l'échelle d'un écosystème, la forêt peut jouer le rôle de puits pour des terpénoïdes alors même que celle-ci ne les émet que très peu voire pas du tout. C'est ce que signifient les valeurs négatives dans le **Tableau 1.2**. Mochizuki *et al.*, (2014) ont pu montrer par exemple la présence de flux de dépôt sec d'isoprène dans une forêt de Mélèze, connue pour ne pas émettre d'isoprène. Les forêts sont donc des sources pour les COVB qu'elles émettent, et parfois des puits pour les autres composés, dans un échange permanent entre biosphère et atmosphère. Cependant, ce terme de dépôt sec ne contribue que peu à la détermination du temps de vie des terpénoïdes dans l'atmosphère, qui est gouverné essentiellement par la réactivité chimique et donc par les concentrations en oxydants dans l'air ambiant.

Tableau 1.2: Niveaux moyens de concentrations, émissions et flux reportés dans la littérature. Les valeurs entre parenthèses indiquent les minimas et maximas, lorsque ceux-ci sont disponibles. Les mesures faites en chambre sont sous conditions contrôlées, alors que les autres mesures sont réalisées en milieu réel. Les concentrations (C) sont répertoriées en ppbv, les taux d'émission (E) en μg de COVB par poids sec de plante par heure ($\mu\text{g g}_{\text{dm}}^{-1} \text{h}^{-1}$), les flux (F) en nmol de COVB par unité de surface et de temps ($\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Les valeurs négatives du flux indiquent un dépôt du composé associé sur l'écosystème. LD: Limite de Détection

forêt ou chambre	Espèce(s)/type de forêt	Emission/flux/concentration	Isoprène	Somme des monoterpènes	α -pinène	β -pinène	$^3\Delta$ -carène	Camphène	Myrcène	Limonène	Sesquiterpènes	Source
Chambre	Pin sylvestre (<i>pinus sylvestris</i>)	C (ppbv)	-	0,5 - 3	-	-	-	-	-	-	0,05 – 0,4	Mentel <i>et al.</i> (2009)
Forêt	Conifères + bouleau	C (ppbv)		0,05 – 0,3	-	-	-	-	-	-	-	Birmili <i>et al.</i> (2003)
Forêt	Pin parasol (<i>pinus pinea</i>)	C (ppbv)	0,015 (0 – 0,137)	0,008 (<LD – 0,048)	0,008 (<LD – 0,048)	-	-	0,011 (<LD – 0,051)	-	0,006 (<LD – 0,043)	-	Song <i>et al.</i> (2011)
Forêt	Pin sylvestre (<i>pinus sylvestris</i>)	C (ppbv)	-	11,7 – 19,3	4,0 – 9,54	0,25 – 0,44	4,8 – 6,9	0,25 – 0,44	0,14 – 0,25	0,23 – 1,29	-	Petersson, (1988)
Forêt	Forêt amazonienne	C (ppbv)	-	1,3	0,22	0,052	0,001	0,027	0,006	0,585	-	Jardine <i>et al.</i> (2015)
Forêt	Forêt amazonienne	C (ppbv)	4 - 10	0,3 – 0,5	0,2 – 0,3	0,1 – 0,15	-	-	-	0,05	-	Kesselmeier <i>et al.</i> (2000)
Forêt	Citronniers (<i>citrus limon</i>)	C (ppbv)	0,18 – 0,35	0,05 – 0,18	-	-	-	-	-	-	0,02	Park <i>et al.</i> (2013)
Site rural	Forêt mixte, prairie, cultures	C (ppbv)	0,019 – 4,376	0,009 – 0,610	0,009 – 0,363	<LD – 0,082	-	<LD – 0,099	-	<LD - 66	-	Detournay <i>et al.</i> (2013)
Site rural	Plaine cultivée	C (ppbv)	0,11 – 0,43	0,602 – 1,461	0,18 – 0,46	0,13 – 0,45	0,016 – 0,022	0,029 – 0,036	0,026 – 0,050	0,040	-	Cerqueira <i>et al.</i> (2003)
Forêt	Eucalyptus (<i>eucalyptus globulus</i>)	C (ppbv)	0,20 – 2,04	0,744 – 1,834	0,19 – 0,60	0,16 – 0,58	0,020 – 0,031	0,026 – 0,044	0,015 – 0,034	0,030 – 0,047	-	Cerqueira <i>et al.</i> (2003)
Forêt	Pin maritime (<i>pinus pinaster</i>)	C (ppbv)	-	3,77 (1,5 – 10,4)	1,3 (0,6 – 2,5)	1,7 (0,6 – 3,4)	0,6 (0,2 – 2,5)	< 0,3	<LD	1,1 (0,5 – 2,0)	-	Simon <i>et al.</i> (1994)

Tableau 1.2 : suite et fin

Type du site ou chambre	Espèce(s)/type de forêt	Emission/flux/concentration	Isoprène	Somme des monoterpènes	α -pinène	β -pinène	$^3\Delta$ -carène	Camphène	Myrcène	Limonène	Sesquiterpènes	Source
Forêt	Pin ponderosa (<i>pinus ponderosa</i>)	C (ppbv)	0,132	0,234 – 2,113	0,039 – 0,313	0,118 – 0,915	0,054 – 0,612	0,001 – 0,021	0,003 – 0,020	0,019 – 0,223	0,003 – 0,0455	Bouvier-Brown <i>et al.</i> (2009)
Chambre	Epicéa, pin sylvestre, hêtre et bouleau	C (ppbv)	0,25	3,16	0,19	0,028	0,120	0,037	0,136	-	12,2	Mentel <i>et al.</i> (2013)
Forêt	Palmiers à huile (<i>E. guineensis</i> × <i>E. oleifera</i> hybrids)	C (ppbv)	4,28 (<LD – 26)	0,33 (<0,25 – 1,08)	0,01 - 0,21	-	-	-	-	-	0,17 (<0,10 – 0,90)	Misztal <i>et al.</i> (2011)
Forêt	Fougère-aigle (<i>ptedridium aquilinum</i>)	E ($\mu\text{g g}_{\text{dm}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	-	0,03 – 2,48	-	-	-	-	-	-	-	Madronich <i>et al.</i> , (2012)
Forêt	Ajonc Nain (<i>Ulex europaeus</i>)	E ($\mu\text{g g}_{\text{dm}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	0,1 - 15,3	0,4 – 2,5	-	-	-	-	-	-	-	Boissard <i>et al.</i> (2001)
Chambre	Chêne vert (<i>Quercus Ilex</i>)	E ($\mu\text{g g}_{\text{dm}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	-	2,3 - 20,6	-	-	-	-	-	-	-	Staudt <i>et al.</i> (2003)
Forêt	Citronniers (<i>citrus limon</i>)	F ($\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	0,1 (0,16 – 0,035)	0,6 (0,7 – 0,38)	-	-	-	-	-	-	0,04 (0,07 – 0,18)	Park <i>et al.</i> (2013)
Forêt	Pin ponderosa (<i>pinus ponderosa</i>)	F ($\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	-	0,1 – 1,4	-	-	-	-	-	-	-	Fares <i>et al.</i> (2010)
Prairie	Graminées + herbes	F ($\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	-	de -1,85 à 2,21	-	-	-	-	-	-	-	Ruuskanen <i>et al.</i> (2011)
Forêt	Mélèze du Japon (<i>larix kaempferi</i>)	F ($\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	-1,13 – 2,68	0,27 – 1,94	-	-	-	-	-	-	-	Mochizuki <i>et al.</i> (2014)
Forêt	Palmiers à huile (<i>E. guineensis</i> × <i>E. oleifera</i> hybrids)	F ($\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	17,52 (-11,8 – 118,05)	-0,053 (-1,973 – 0,772)	-	-	-	-	-	-	-	Misztal <i>et al.</i> (2011)

I.2.2) Impacts sur la capacité oxydante de l'atmosphère

I.2.2.a) Les espèces oxydantes de l'atmosphère

Il existe dans l'atmosphère, de nombreuses espèces oxydantes susceptibles de réagir avec les COVB, dont l'importance au niveau atmosphérique dépend des conditions physico-chimiques locales ou globales. Le radical OH et l'ozone sont les principaux oxydants ; c'est pourquoi ils font l'objet d'un développement spécifique dans les paragraphes suivants (**I.2.2.b** et **I.2.2.c**). D'autres espèces oxydantes sont également présentes dans l'atmosphère et sont présentées ci-dessous de manière succincte.

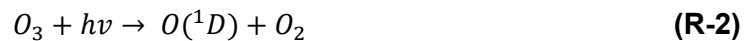
L'acide nitreux (HONO) est une espèce oxydante, qui est surtout reconnue en tant qu'espèce réservoir de radicaux OH (Seinfeld et Pandis, 2006). La réactivité du dioxyde d'azote (NO₂) avec les terpènes a également été étudiée, montrant la formation de nitroalkyles par addition de NO₂ sur une double liaison. Cependant, cette réaction s'avère ne pas être assez rapide pour constituer un processus significatif de dégradation des terpènes (Bernard, 2010). Dans les zones côtières, la présence de radicaux halogénés peut également avoir un rôle important, leur constante de vitesse réaction avec les COVB étant très élevée (Timerghazin et Ariya, 2001). Cependant, la significativité de ces réactions est limitée aux zones côtières ou à la couche limite marine et ne seront par conséquent pas développées ici. Enfin, le radical nitrate (NO₃) est une espèce oxydante très réactive, qui est rapidement photolysée le jour. En conséquence, celle-ci est presque uniquement détectée la nuit, et parfois à l'ombre sous les canopées des arbres où l'intensité lumineuse est plus faible (Brown et Stutz, 2012). NO₃ est principalement issu de la réaction **R-1** entre NO₂ et l'ozone (qui constitue la seule source directe de NO₃) et se forme donc majoritairement dans les masses d'air sous influence anthropique (Seinfeld et Pandis, 2006):



La destruction chimique par réaction avec le radical nitrate peut ainsi, dans certains cas, s'avérer importante dans le bilan oxydatif des COVB (Ng *et al.*, 2016). Par exemple, Geyer *et al.*, (2001) ont démontré, dans une forêt proche de la ville de Berlin, que la réaction de NO₃ pouvait être responsable de plus d'un quart de l'oxydation totale des COV. Par ailleurs, l'étude de la réaction entre NO₃ et le d-limonène permet de souligner le rôle important du radical nitrate dans l'oxydation des monoterpènes, pour des forêts où les quantités d'oxydes d'azote (NO_x) sont abondantes (Fry *et al.*, 2011). Le radical nitrate constitue donc une espèce oxydante potentiellement importante dans les zones urbaines, ou dans les cas de mélange entre masses d'air d'origines anthropique et biogénique.

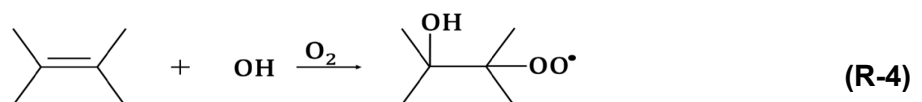
I.2.2.b) Le radical OH

Le radical hydroxyle (OH) constitue la première espèce oxydante de l'atmosphère car il réagit rapidement avec l'ensemble des COV, notamment les terpénoïdes. La formation du radical OH est directement dépendante du rayonnement solaire. La photolyse de l'ozone (par des rayonnements de longueur d'onde <319 nm) produit une molécule de dioxygène, et un atome d'oxygène dans un état excité singulet $O(^1D)$ (Seinfeld and Pandis, 2006). Cet atome d'oxygène réagit ensuite avec une molécule d'eau pour donner deux radicaux OH :

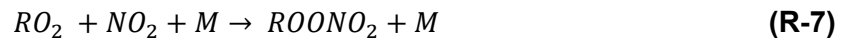


Cette voie réactionnelle est la principale source de radicaux OH dans l'atmosphère et explique que les concentrations nocturnes d'OH soient pratiquement nulles. Toutefois, l'ozonolyse de certains monoterpènes peut aussi être une source secondaire significative de radicaux OH – cf. partie I.2.2.c pour un schéma réactionnel simplifié – (Aschmann *et al.*, 2002; Atkinson et Arey, 2003; Fick *et al.*, 2002). Des rendements de formation de radicaux OH de l'ordre de 80% ont ainsi été mesurés en chambre de simulation, à partir de la réaction entre l'ozone et l' α -pinène (Aschmann *et al.*, 2002; Forester et Wells, 2011; Rickard *et al.*, 1999). Nous pouvons donc penser que, dans les zones rurales, dans des forêts fortement émettrices de terpènes, cette voie de formation du radical OH soit importante. Néanmoins, malgré cette source secondaire, les forêts n'en sont pas moins considérées comme un puits de radicaux OH, notamment via les réactions avec l'isoprène ou les monoterpènes.

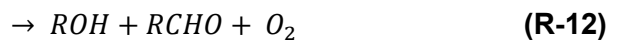
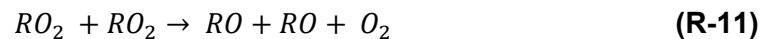
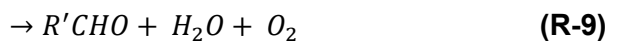
Il existe deux voies réactionnelles possibles du radical OH avec les terpénoïdes, décrites par le schéma de réaction générale de OH avec les alcènes (Seinfeld et Pandis, 2006). La première voie de réaction du radical OH avec les alcènes consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène. Si cette voie a longtemps été négligée, plusieurs études ont établi qu'elle pouvait être significative. Par exemple, Rio *et al.* (2010) ont montré dans le cas du d-limonène que celle-ci pouvait atteindre jusqu'à 34 %, justifiant de l'importance de ce chemin réactionnel dans la réactivité des monoterpènes. La voie majoritaire procède par addition du radical sur la double liaison qui, en présence d'oxygène, mène à la formation de radicaux peroxy RO_2 :



L'addition du radical OH se fait de part et d'autre de la double liaison, mais l'addition sur l'atome de carbone le plus substitué est toujours favorisée. Deux cas peuvent alors être envisagés selon la présence ou l'absence de NO_x. En présence de NO_x, les radicaux peroxy suivent majoritairement le schéma réactionnel suivant:



La réaction **R-5** conduit donc à la formation de NO₂, impliquant la formation subséquente d'ozone par photolyse de NO₂ (Atkinson et Arey, 2003). En absence de NO_x (ou bien dans des environnements où les concentrations en NO_x sont très faibles), les radicaux peroxy réagissent avec le radical hydroperoxy (HO₂), ou alors entre eux par réactions croisées, selon le schéma réactionnel simplifié suivant :



Les produits d'oxydation des terpènes avec le radical OH sont donc variés, comptant notamment diverses cétones, acides carboxyliques, alcools ou esters (Atkinson et Arey, 2003). *In fine*, les réactions d'oxydation conduisent à la formation de produits oxydés simples tels que CO, CO₂, CH₂O, etc. Cependant, on peut noter que la réaction d'addition du radical OH sur les doubles liaisons des terpénoïdes conduit aussi inévitablement à une formation plus ou moins importante d'ozone. Ces réactions font partie des sources secondaires importantes d'ozone (voir partie **I.2.2.c**).

I.2.2.c) L'ozone troposphérique et son bilan au-dessus des couverts forestiers

L'ozone troposphérique est un oxydant de l'atmosphère, mais aussi un gaz à effet de serre, contribuant au forçage radiatif de la planète (GIEC, 2013). L'ozone fait également partie des polluants réglementés et surveillés quotidiennement par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA), en raison de ses impacts sanitaires et environnementaux reconnus (Curtis *et al.*, 2006; Gottardini *et al.*, 2014; Kampa and Castanas,

2008; Pollastrini *et al.*, 2014; Selin *et al.*, 2009). La formation d'ozone dans la troposphère est décrite par le cycle de Leighton, à partir de la photolyse de NO_2 , en présence d'oxygène :



où M est un troisième corps qui permet d'absorber l'excès d'énergie apportée par la collision entre l'atome d'oxygène et O_2 (Seinfeld et Pandis, 2006). La photolyse de NO_2 induit la formation d'une molécule de NO et d'un atome d'oxygène dans son état fondamental, qui réagit immédiatement avec le dioxygène pour aboutir à la formation d'ozone. L'ozone réagit alors rapidement avec NO, pour reformer NO_2 :



Selon ces trois réactions, les concentrations en NO, NO_2 et ozone devraient être dans un état d'équilibre photo-stationnaire. Or, nous avons vu au paragraphe précédent que la réactivité des terpénoïdes avec le radical OH conduisait inéluctablement à la formation d'ozone selon les réactions (R-7) et (R-10). Le cycle de Leighton est donc cinétiquement impacté par la présence de COV, comme présenté sur la **Figure 1.3**. Cette figure illustre bien le « recyclage » de NO_2 dû à la présence de COV, par la réaction des radicaux RO_2 ou HO_2 avec NO, qui perturbent donc l'équilibre de la triade NO/ NO_2 / O_3 en formant une chaîne régénérant le radical OH. L'impact des émissions de COVB sur les concentrations d'ozone à la surface du globe a déjà été démontré par ailleurs (Curci *et al.*, 2009; Kuhlmann *et al.*, 2004; Solmon *et al.*, 2004). Par exemple, en Ile de France, Derognat *et al.* (2003) ont montré que les émissions de COVB à l'échelle régionale peuvent augmenter les concentrations d'ozone de fond de l'ordre de 40 ppb. A l'échelle globale, l'effet des émissions d'isoprène sur les niveaux d'ozone surfacique est estimé sur une échelle de -35% à + 35%, témoignant d'une forte incertitude quant à l'évaluation quantitative de cet impact (Kuhlmann *et al.*, 2004).

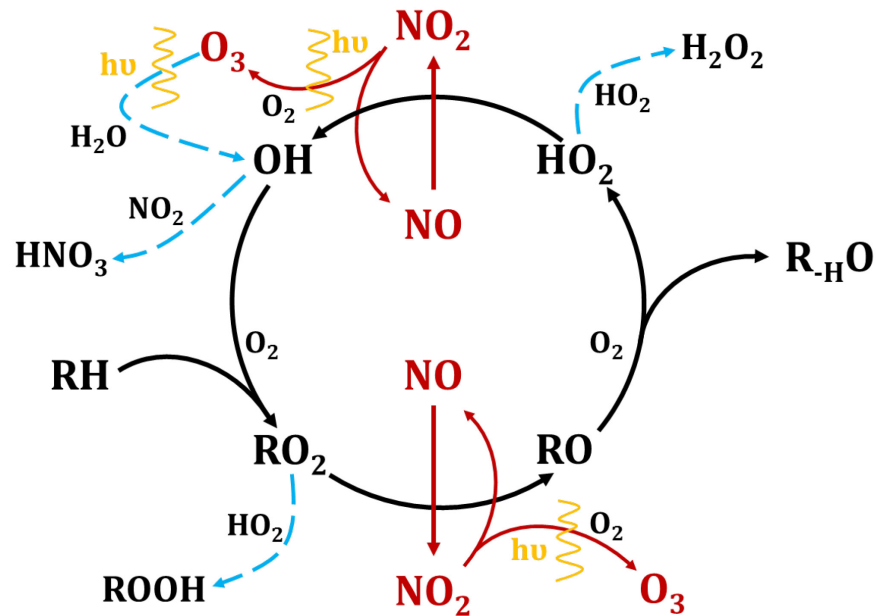


Figure 1-3 : Schéma de la formation d'ozone dans la troposphère, impliquant le cycle de Leighton ainsi que les réactions avec les COV. La couleur rouge permet de repérer les réactions impliquées dans le cycle typique de Leighton. La couleur noire schématise l'implication des COV dans la formation d'ozone. RH est un COV (composé organique volatil). (d'après Fowler *et al.* (1999))

Les concentrations d'ozone ne dépendent pas uniquement des vitesses de formation et de destruction. Un des paramètres essentiels gouvernant les niveaux d'ozone surfacique concerne l'évaluation du dépôt sec d'ozone sur les écosystèmes terrestres, particulièrement les forêts (Curci *et al.*, 2009). En effet, il est reconnu que l'ozone se dépose sur les forêts (et les couverts végétaux de manière générale) selon différentes voies bien établies, à savoir stomatique et non stomatique, comprenant les dépôts cuticulaire et au sol (Cieslik, 2009; Fares *et al.*, 2010; Fowler *et al.*, 2001; Lamaud *et al.*, 2002; Morani *et al.*, 2014; Potier *et al.*, 2015; Stella *et al.*, 2012b). Les principaux mécanismes gouvernant le dépôt d'ozone ont été représentés sur la **Figure 1.4**. L'ozone pénètre donc dans la plante via les stomates, au même degré que le CO₂ (au rapport de diffusivité des gaz près). Cependant, l'ozone est un oxydant fort et va donc réagir avec les tissus internes des plantes provoquant de multiples dégâts. Ainsi, l'exposition à l'ozone peut provoquer un stress oxydant, réduire la capacité photosynthétique des arbres ou encore induire des nécroses conduisant à des dommages sur les feuilles (ou aiguilles) qui peuvent être visibles à l'œil nu (Ashmore, 2005; Cape, 2008; Gottardini *et al.*, 2014; Pollastrini *et al.*, 2014). La conductance stomatique du dépôt d'ozone permet donc de connaître la fraction d'ozone pénétrant dans la plante et ayant des effets

délétères. Cependant, le dépôt d'ozone sur les forêts est dominé par les voies non stomatiques, que sont le dépôt au sol, sur les cuticules, ou via des réactions chimiques intra-canopées avec des COVB ou NO (Fares *et al.*, 2012, 2013b; Fowler *et al.*, 2001; Goldstein *et al.*, 2004; Lamaud *et al.*, 2002; Zapletal *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2002). Les réactions entre COVB et ozone peuvent donc apparaître comme un dépôt significatif d'ozone, à condition que leurs constantes de vitesse de réaction soient suffisamment élevées, comme pour le β -caryophyllène (Atkinson et Arey, 2003; De Arellano *et al.*, 1993; Fares *et al.*, 2012; Wolfe *et al.*, 2011).

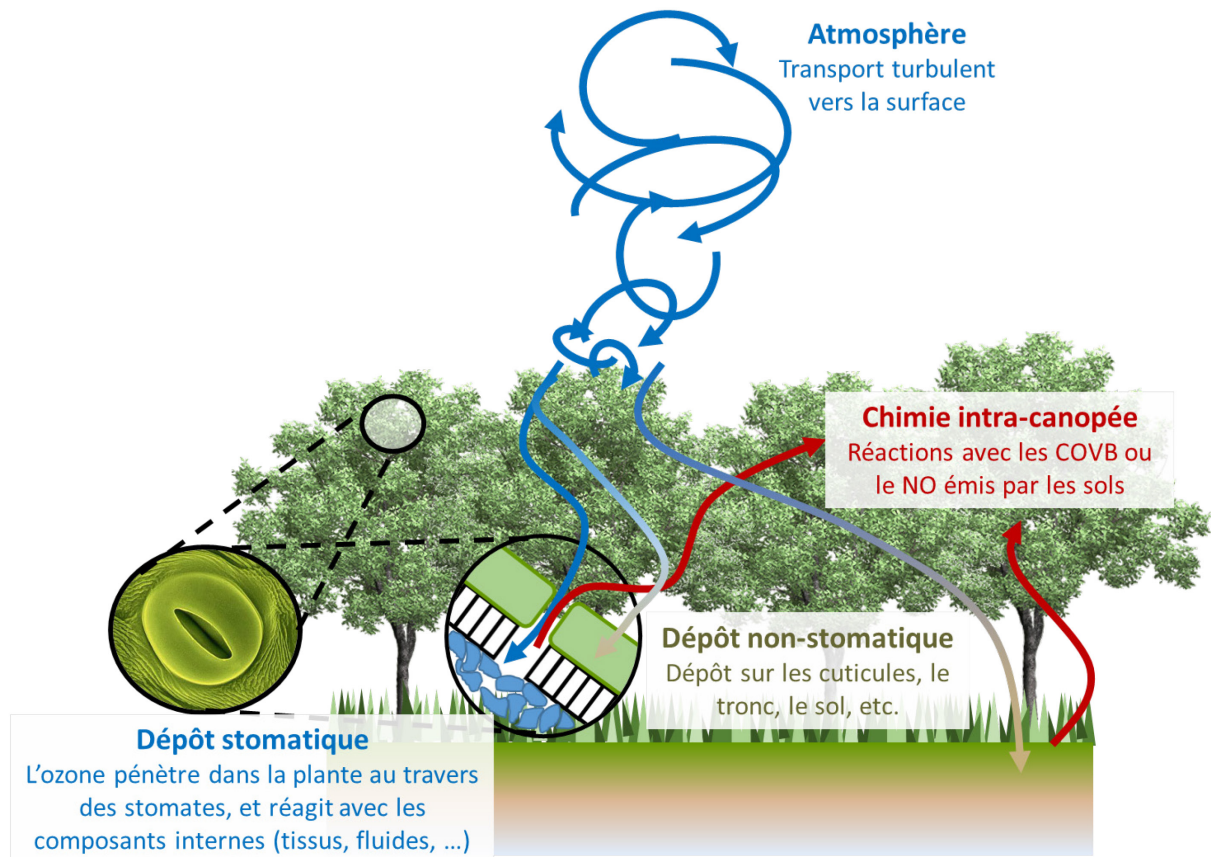
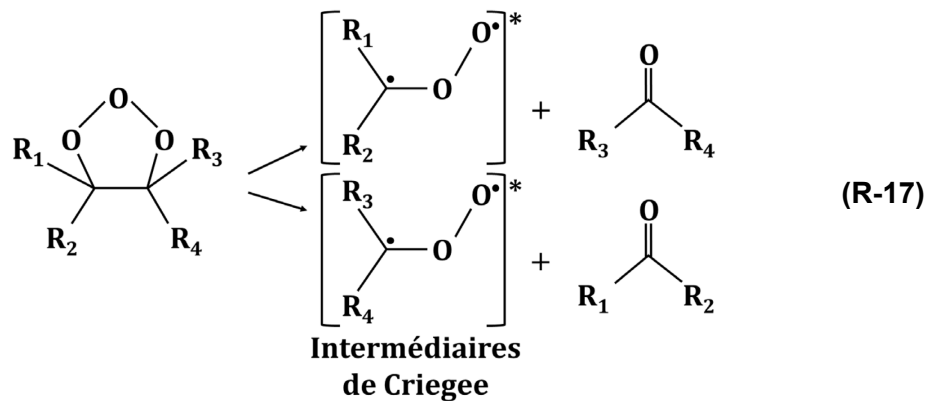
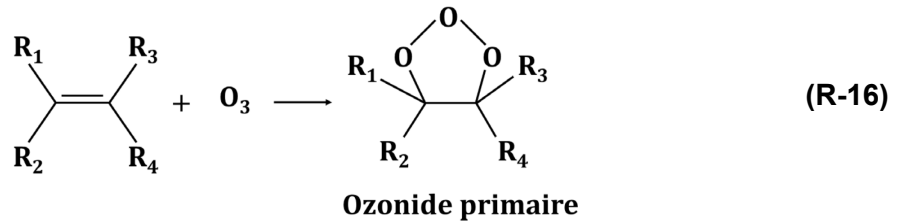
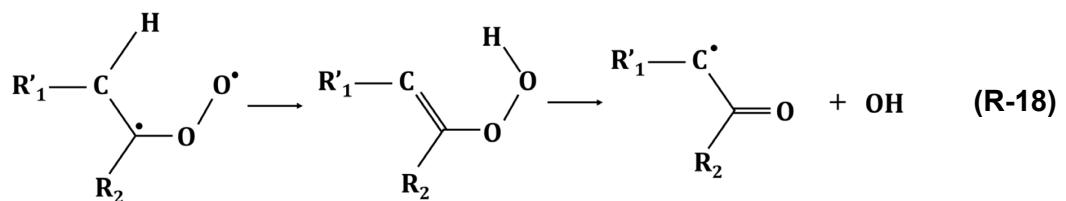


Figure 1-4 : Schéma des voies de dépôt de l'ozone sur les couverts forestiers, qui se décompose en dépôts stomatique (fraction nocive du dépôt) et non stomatique comprenant le dépôt au sol, le dépôt sur les surfaces foliaires (cuticules) et les réactions chimiques intra canopées (d'après Fowler *et al.*, 1999).

La réactivité entre les terpènes et l’ozone a été largement étudiée (Aschmann *et al.*, 2002; Atkinson et Arey, 2003; Forester et Wells, 2011; Richters *et al.*, 2015; Rickard *et al.*, 1999). La cinétique de réaction des terpènes avec l’ozone est plus faible que la réactivité avec OH, mais elle reste importante dans la détermination du temps de vie des terpènes car les concentrations d’ozone atmosphérique sont bien plus élevées que celles du radical OH (voir les temps de vie relatifs à l’ozone dans le **Tableau 1.2**). Cette réaction procède toujours par addition de l’ozone sur une double liaison pour former un ozonide primaire, qui se décompose en deux intermédiaires bi-radicalaires appelés intermédiaires de Criegee :



Les intermédiaires de Criegee peuvent ensuite se décomposer de façon unimoléculaire, ou bien être stabilisés par collision. Le bi-radical stabilisé peut ensuite réagir avec une multitude de composés notamment H₂O, NO, NO₂, les alcènes ou encore SO₂ (Nguyen *et al.*, 2014; Sipilä *et al.*, 2014; Yao *et al.*, 2014). Les bi-radicaux de Criegee stabilisés peuvent aussi, après réarrangement, se décomposer en produisant notamment un radical OH :



Ainsi, l'ozonolyse des alcènes et des monoterpènes en particulier, produit une quantité significative de radicaux OH, avec des rendements proches de l'unité (Aschmann *et al.*, 2002; Atkinson et Arey, 2003; Kroll *et al.*, 2001). L'action de l'ozone sur les terpènes est donc primordiale dans la détermination de leurs temps de vie, mais aussi en tant que source secondaire de radicaux OH. Ces réactions sont donc de premier intérêt, notamment dans l'étude de la réactivité intra-canopée des COVB.

L'ensemble des réactions d'oxydation des terpénoïdes, avec le radical OH ou l'ozone, conduit à la fonctionnalisation de ces composés en ajoutant des atomes d'oxygène à la structure initiale carbonée de la molécule. Ainsi, des composés tels que des acides carboxyliques, esters, cétones ou alcools sont formés au cours de ces processus d'oxydations. En raison de leurs structures cycliques, une part importante des produits d'oxydation conserve un nombre de carbone élevé. Aussi, l'oxydation atmosphérique des terpénoïdes, notamment les mono- et sesquiterpènes, conduit en grande partie à la formation de COV oxygénés qui ont une pression de vapeur saturante plus faible que celle de leur précurseur. En conséquence, ces molécules plus « lourdes » peuvent condenser sur des particules préexistantes ou sur elles-mêmes, étant donc transférées de la phase gazeuse vers la phase particulaire : c'est un des processus de formation d'aérosols organiques secondaires.

I.2.3) Formation et devenir des particules dans les écosystèmes forestiers

I.2.3.a) Formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) en milieu forestier

Les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) sont en majorité issus du transfert gaz-particule de composés organiques semi-volatils (COSV), un aérosol étant défini comme une population de particules en suspension dans une masse d'air, le terme secondaire désignant une particule formée *in situ* dans l'atmosphère (Delmas *et al.*, 2005). Les AOS représentent à l'échelle globale une fraction majoritaire de l'aérosol organique, pouvant même aller jusqu'à 80% dans certaines localisations (Jimenez *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2007). Or, les aérosols ont des impacts conséquents à la fois sur la qualité de l'air et le climat (GIEC, 2013; APHEKOM, 2012; Kazil *et al.*, 2010; Pope III et Dockery, 2006). De plus, le mélange entre masses d'air biogénique et anthropique est reconnue pour accroître la production d'aérosol dans les villes, bien que les mécanismes à l'origine de cette augmentation restent incertains (Nguyen *et al.*, 2014; Setyan *et al.*, 2014; Shilling *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2015). Enfin, les AOS issus de l'ozonolyse de l' α -pinène peuvent aussi induire une augmentation de l'expression des marqueurs de maladies cardiovasculaires, ou encore former de nombreuses espèces réactives de l'oxygène (Chen *et al.*, 2010; Lund *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2011). La compréhension des processus gouvernant la formation et l'évolution des AOS est donc primordiale pour pouvoir évaluer l'impact des aérosols sur notre environnement, tant sanitaire que climatique.

Dans les forêts, les terpénoïdes émis en plus grande quantité (isoprène, α -pinène, β -pinène, d-limonène, β -caryophyllène, etc.) ont quasiment tous été identifiés comme précurseurs d'AOS. En particulier, l' α -pinène est à l'heure actuelle le précurseur le plus documenté sur la formation d'AOS (Hallquist *et al.*, 2009). Les COV réagissent dans l'atmosphère avec les oxydants atmosphériques (par exemple OH ou O₃, voir **I.2.2.b** et **I.2.2.c**), produisant de nombreux COSV. Ces COSV peuvent être transférés vers la phase particulaire ou être à nouveau oxydés pour former des composés organiques faiblement volatils (COFV). Les COFV ainsi formés ont la propriété de condenser sur des particules présentes dans l'air ou bien peuvent nucléer (accrétion de plusieurs molécules gazeuses) pour former de nouvelles particules atmosphériques (Seinfeld et Pandis, 2006). Ces processus de formation de l'AOS sont représentés sur la **Figure 1.5**. Il y a donc une compétition entre les processus de nucléation et de condensation sur les particules préexistantes. Pour que la nucléation ait lieu,

il faut que le « puits de condensation » pour les vapeurs condensables ne soit pas trop important (Kulmala, 2003). Les particules formées par nucléation sont constituées de quelques molécules et ont un diamètre aérodynamique de l'ordre de quelques nanomètres. Ces particules vont rapidement grossir au travers de la condensation des précurseurs gazeux présents dans l'air ou par coagulation, puis atteindre une taille suffisante pour jouer le rôle de

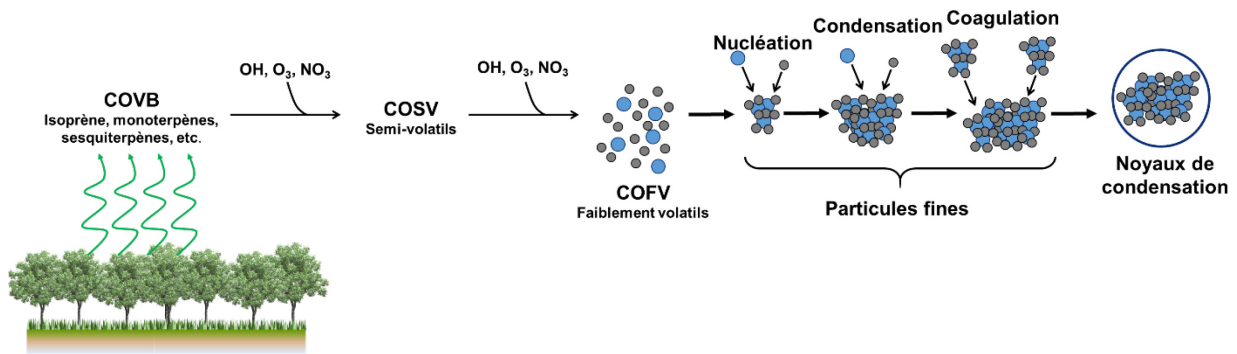


Figure 1-5 : Représentation schématique des processus impliqués dans la formation d'AOS en milieu forestier (d'après Delmas *et al.* 2005).

noyau de condensation pour la formation des nuages (**Figure 1.5**).

Ces processus ont été observés à la fois lors d'études de terrain et de laboratoire. L'observation *in situ* de la formation d'AOS peut se faire de deux manières. Dans un premier temps, l'analyse de la composition chimique de l'aérosol ambiant permet d'identifier certaines molécules répertoriées comme traceurs de l'AOS biogénique. En effet, de nombreuses études de laboratoire se sont intéressées à la composition chimique de l'AOS issu de l'oxydation de terpénoïdes (isolés ou mélangés) en présence d'un ou plusieurs oxydants (Claeys *et al.*, 2007; Faiola *et al.*, 2014; Hallquist *et al.*, 2009; Jaoui *et al.*, 2005; Jaoui et Kamens, 2003; Kroll et Seinfeld, 2008; Mentel *et al.*, 2009; Nozière *et al.*, 2015). L'analyse des produits en phase particulaire a permis de mettre en avant certains composés caractéristiques de l'oxydation d'un précurseur avec un ou plusieurs oxydants. Par exemple, l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA) a été identifié comme traceur d'une réactivité avancée de l' α -pinène, alors que l'acide homoterpénylique est, à ce jour, le seul traceur spécifique identifié de l'oxydation du β -pinène (Gómez-González *et al.*, 2012; Nozière *et al.*, 2015). En revanche, l'acide térébétique a été rapporté comme formé à la fois à partir de l' α -pinène et du β -pinène, mais aussi à partir du $^3\Delta$ -carène ; il n'est donc pas spécifique à un seul monoterpène. Ainsi, ce sont plusieurs dizaines de molécules qui ont été identifiées comme traceurs potentiels d'AOS biogéniques. Certains de ces traceurs ont également été retrouvés dans l'aérosol ambiant prélevé au sein de plusieurs forêts (Claeys *et al.*, 2009; Gómez-González *et al.*, 2012; Hamilton *et al.*, 2013; Yasmeen *et al.*, 2011). Sur un site forestier au nord de la Belgique,

Gómez-González *et al.*, (2012) ont pu par exemple identifier plusieurs traceurs de l'oxydation des monoterpènes, mais l'ensemble de ces traceurs ne contribuait qu'à hauteur de 5,3% de la masse totale de l'aérosol organique. Ce résultat est justifié par le fait que la multiplicité des sources de COV, d'oxydants et plus généralement d'aérosols dans l'atmosphère rend la composition de l'aérosol atmosphérique extrêmement complexe. On estime actuellement que plus de 10000 composés sont présents dans l'aérosol organique (Hamilton *et al.*, 2004). Cette multiplicité de composés se traduit aussi dans l'évolution de l'aérosol, puisque des composés tels que l'acide pinique ou l'acide pinonique (traceurs de l'oxydation de l' α - et β -pinène) peuvent réagir en phase particulaire pour former des composés de hauts poids moléculaires, comme des oligomères, des organosulfates, des organonitrates ou même des nitro-organosulfates (Duporte, 2014; Hao *et al.*, 2014; Kristensen *et al.*, 2016; Renard *et al.*, 2016; Surratt *et al.*, 2008). Ces composés présentent donc une proportion importante d'atomes d'oxygène. C'est pourquoi le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et de carbone est aussi parfois utilisé comme indicateur de « l'âge » de l'aérosol, en lien avec sa photo-oxydation atmosphérique. La composition d'un aérosol est donc extrêmement complexe et va évoluer en permanence lors de son parcours dans l'atmosphère.

L'analyse de la distribution granulométrique en temps réel permet d'identifier l'occurrence d'épisodes de formation de nouvelles particules atmosphériques (qui sont donc des AOS, dans le cas où ces particules sont formées à partir de composés organiques). De nombreuses études de terrain, en milieu forestier particulièrement, ont rapporté l'apparition de figures caractéristiques en forme de banane sur les graphiques de distribution granulométrique des aérosols (communément appelées « banana plot »), qui témoignent de la formation de nouvelles particules atmosphériques (Kanawade *et al.*, 2014; Kulmala *et al.*, 2004; Kyrö *et al.*, 2014; Pennington *et al.*, 2013; Pillai *et al.*, 2013; Rose *et al.*, 2014; Setyan *et al.*, 2014; Sogacheva *et al.*, 2005; Wehner *et al.*, 2007). Des exemples de ce type de graphique sont proposés **Figure 1.6**. Cette forme caractéristique traduit l'apparition d'un mode de particules ultrafines (de diamètre aérodynamique de l'ordre de quelques nanomètres) formées par nucléation, qui s'ensuit aussitôt d'un grossissement jusqu'à atteindre un diamètre d'environ 100 nm, suffisant pour jouer le rôle de noyau de condensation pour la formation de nuages – **Figure 1.6** – (Dal Maso *et al.*, 2005). Ces phénomènes ont pu être reproduits et expliqués en laboratoire, notamment lors de l'étude de la formation d'AOS en l'absence de particules d'ensemencement. Par exemple, Ortega *et al.* (2012) ont pu reproduire des observations faites en Australie dans une forêt d'eucalyptus à partir de la réaction entre des monoterpènes et l'ozone. La forme, la durée et l'intensité de ces épisodes de formation de particules dépendent des conditions physico-chimiques et météorologiques. Différents types d'épisodes de

formation de particules sont observés en laboratoire, selon le précurseur considéré, la concentration en oxydant ou encore le taux d'oxydes d'azotes (Harvey et Petrucci, 2015; Ortega *et al.*, 2012). L'humidité de l'air modifie également la composition de l'aérosol atmosphérique, en favorisant certaines réactions au détriment de la formation d'autres composés (Boyd *et al.*, 2015; Fick *et al.*, 2002; Hallquist *et al.*, 2009; Harvey et Petrucci, 2015). Par ailleurs, Wildt *et al.* (2014) ont montré que lors de la photo-oxydation de COVB directement émis par les plantes, la présence d'une concentration importante en NO pouvait empêcher la

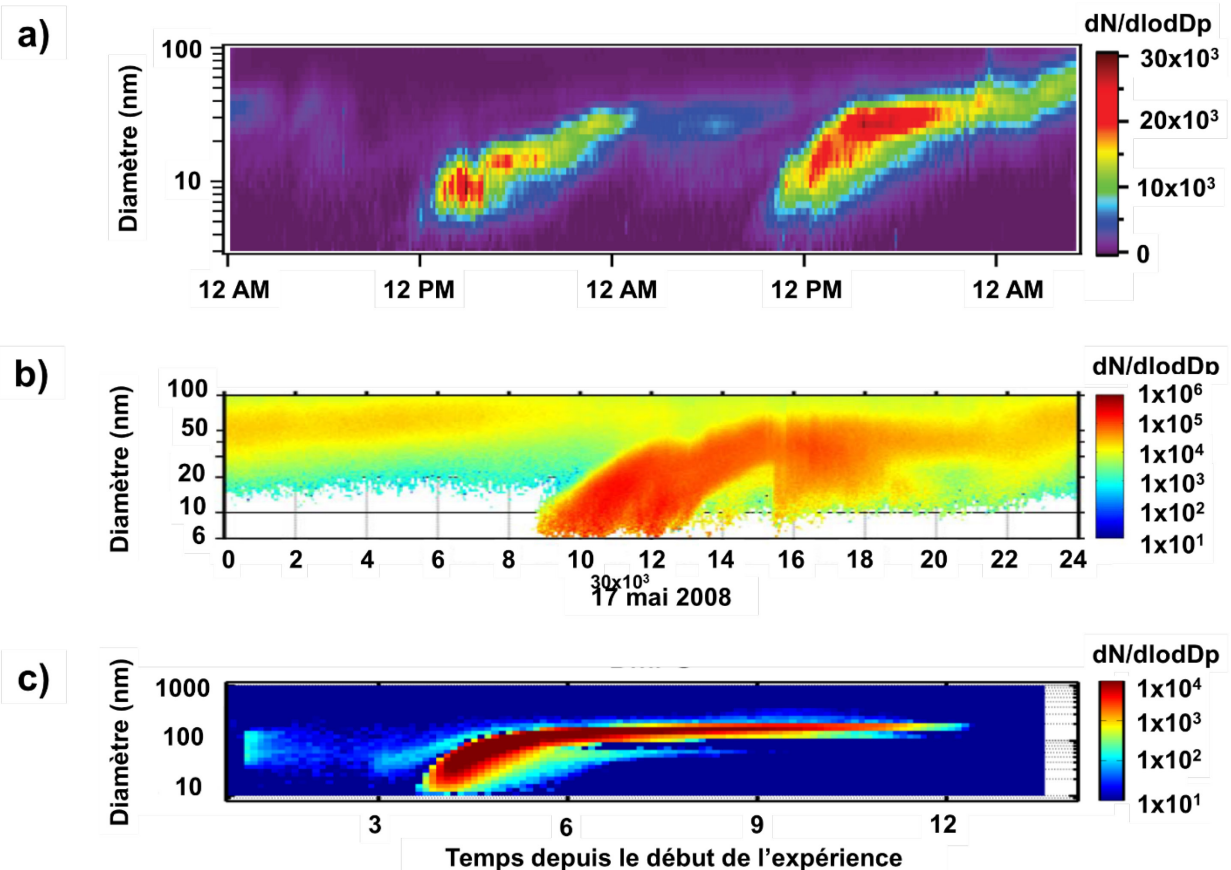


Figure 1-6 : Exemples d'épisodes de formation de nouvelles particules observés en forêt et en laboratoire. Ces phénomènes ont été observés **a)** en forêt boréale sur le site d'Hyytiälä en Finlande les 18 et 19 avril 2011 (Pennington *et al.*, 2013), **b)** dans une forêt de feuillus près de la ville de Bloomington, Ind. - USA (Pryor *et al.*, 2011), et **c)** en laboratoire suite à l'ozonolyse du d-limonène (Ortega *et al.*, 2012).

formation de nouvelles particules, à la faveur d'une production d'ozone plus importante.

L'étape clé du processus de formation de nouvelles particules est la nucléation. Actuellement, le mécanisme de nucléation retenu est basé sur la formation de clusters impliquant l'acide sulfurique. L'acide sulfurique est principalement formé à partir de la réaction de SO_2 avec le radical OH en présence d'eau. Très récemment, des travaux ont mis en évidence une nouvelle

voie de formation d'acide sulfurique par la réaction des bi-radicaux de Criegee avec SO_2 , qui serait particulièrement importante dans les forêts (Kim *et al.*, 2015; Newland *et al.*, 2015; Osborn et Taatjes, 2015; Sipilä *et al.*, 2014). L'acide sulfurique a la particularité de posséder une pression de vapeur extrêmement faible (Marti *et al.*, 1997). De ce fait, celui-ci forme facilement des clusters avec des molécules d'eau, d'ammonium, des amines ou encore des produits d'oxydation de COVB (Almeida *et al.*, 2013; Kulmala *et al.*, 2013; Marti *et al.*, 1997). Ces clusters servent de support physique pour les vapeurs condensables, qui sont transférées vers la phase particulaire et font grossir ces particules de taille nanométrique jusqu'à leur taille finale, justifiant la forme de banane observée sur la distribution granulométrique (Kulmala, 2003). La contribution des produits d'oxydation des COVB à ces premières étapes de formation de nouvelles particules n'a été démontrée que très récemment en laboratoire, confirmant les observations faites en forêt (Andreae, 2013; Kulmala *et al.*, 2013; Nallathambiy *et al.*, 2014; Ortega *et al.*, 2016; Riccobono *et al.*, 2014). Cependant, l'oxydation en chambre de simulation de monoterpènes, comme par exemple l' α -pinène, en l'absence d'acide sulfurique suffit pour induire la formation de nouvelles particules (Bonn and Moortgat, 2002; Hallquist *et al.*, 2009; Praplan *et al.*, 2015). Cela suggère que la nucléation peut avoir lieu sans qu'intervienne la formation de clusters d'acide sulfurique, bien que cela n'ait pu être démontré car de possibles contaminations des chambres de simulation atmosphérique (avec des traces d'acide sulfurique, par exemple) n'ont pu être exclues. La véracité de tels processus n'a finalement pu être démontrée que très récemment (Kirkby *et al.*, 2016; Praplan *et al.*, 2015). Ainsi, il est démontré que l'ozonolyse de l' α -pinène peut rapidement former des composés fortement oxygénés via un mécanisme « d'auto-oxydation » (Jokinen *et al.*, 2014). Ces molécules peuvent ensuite former des clusters stables, qui serviront de support pour la condensation des COSV présents et la formation de particules. Toutefois, la formation de nouvelles particules uniquement à partir de l'oxydation de COVB n'a pas encore pu être observée en atmosphère réelle.

Les analyses *in situ* de la composition chimique des aérosols et de leur distribution granulométrique permettent d'obtenir des informations différentes et complémentaires sur la formation d'AOS. Ainsi, au travers des épisodes de formation de nouvelles particules, les forêts agissent comme une source de matière particulaire atmosphérique. La présence de nombreuses études rapportant la formation de nouvelles particules en forêt montre également l'importance des forêts comme sources de particules secondaires. La question de l'échange de particules entre la forêt et l'atmosphère se pose donc : si les forêts sont une source indirecte d'AOS, cela se traduit-il par des flux de transfert depuis les canopées vers l'atmosphère ?

I.2.3.b) Echanges de particules entre la forêt et l'atmosphère

A l'échelle globale, les forêts constituent une source conséquente d'AOS, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent. Or, le terme de source est souvent associé au terme d'émission, ce qui n'est pourtant pas si évident pour la formation d'AOS. Ceci est dû, tout d'abord, au fait qu'il n'existe pas de source directe d'AOS, puisque ceux-ci sont, par définition, formés directement dans l'atmosphère. Littéralement, l'émission d'AOS ne peut donc pas exister, le terme de transfert vertical étant plus approprié. Cependant, la question du transfert des particules nouvellement formées (depuis la canopée vers l'atmosphère, ou inversement) reste entière. Les études de mesure de flux (qui permettent de caractériser une émission ou un dépôt) au-dessus des couverts forestiers ne sont pas nombreuses, bien que les premiers travaux aient été menés il y a plusieurs décennies (Buzorius *et al.*, 2000; Held, 2003; Lamaud *et al.*, 1994; Pryor *et al.*, 2008b; Wesely *et al.*, 1983). Dans un premier temps, les forêts ont été considérées, à raison, comme un réceptacle des particules émises par les autres sources (particules issues du trafic automobile, de la production d'énergie, poussières désertiques, embruns, feux de biomasse, etc.). Cette hypothèse est basée sur l'augmentation de la rugosité de surface engendrée par la présence d'une forêt, modifiant l'écoulement turbulent dans la couche limite de surface. Par la suite, des mesures de flux par discrimination de taille ont permis de montrer que les vitesses de dépôt des particules sont liées au diamètre de celles-ci (Damay *et al.*, 2009; Petroff *et al.*, 2008). Des paramétrisations ont ainsi pu être développées pour être intégrées aux modèles de dépôt de particules à large échelle. Ce n'est que récemment que l'occurrence de nombreux flux d'émissions (ou qui s'apparentent à de l'émission) au-dessus des forêts a été admise (voir la revue proposée par Pryor *et al.*, (2008)). Il y a donc la coexistence de flux à la fois de dépôt et d'émission au-dessus des écosystèmes forestiers. Ce postulat semble logique, car les forêts sont aussi connues pour émettre dans l'atmosphère d'autres particules, à savoir des pollens, des bactéries, etc. Il est alors logique de comprendre que le rôle des forêts est double, à la fois de source et puits de particules. De même, cela signifie les mesures de flux au-dessus des forêts intègrent des échanges bidirectionnels. La mesure du flux global ne reflète alors que le processus dominant à l'échelle de l'écosystème, rendant complexe l'identification des processus sous-jacents, et responsables de l'émission/dépôt.

Les mesures rapportées de flux simultanées à la formation de nouvelles particules au-dessus de couverts forestiers sont peu nombreuses. Néanmoins, ces études permettent de dégager plusieurs tendances. Buzorius *et al.* (2001) ont montré, au travers de mesures de flux réalisées à l'aide d'un compteur optique (sans discrimination de taille) sur une forêt de pins, que le dépôt était beaucoup plus prononcé les jours de formation de nouvelles particules, en regard des

autres jours. Cette tendance a également été observée par Nilsson *et al.* (2001), ainsi que sur une autre pinède au Nord-Est de la Finlande (Ruuskanen *et al.*, 2007). Récemment, des mesures par discrimination de taille à l'aide d'un impacteur en cascade ont confirmé ces observations, mettant en évidence l'apparition d'un dépôt sur les modes d'aérosols correspondant à la formation de nouvelles particules (Deventer *et al.*, 2015). Ce phénomène est illustré par la **Figure 1.7**. Cette figure montre l'apparition d'un épisode de formation de particules, avec la forme caractéristique de « banana plot » (**Figure 1.7.c**), simultanément à l'augmentation de la concentration de particules (**Figure 1.7.b**). Le flux total montre alors un dépôt marqué (fortes valeurs négatives), dont la spéciation en taille montre que le dépôt apparent est surtout porté par les particules nouvellement formées (**Figure 1.7.a**). Ces résultats indiquent donc que les épisodes de formation de nouvelles particules en milieu forestier semblent s'accompagner d'un dépôt. Ceci semble contradictoire avec le fait que les forêts contribuent à la formation d'AOS. L'explication vient du fait que la formation de particules s'établit sur l'ensemble de la couche de mélange. Ainsi, la source de particules se situe majoritairement au-dessus du niveau de mesure des flux, expliquant donc que les particules nouvellement formées, en moyenne, se déposent sur les écosystèmes forestiers (Buzorius *et al.*, 2001; Deventer *et al.*, 2015). Cette hypothèse est appuyée par des études réalisées sur la spatialité des épisodes de formation de nouvelles particules, qui ont montrés l'homogénéité verticale de ces épisodes sur l'ensemble de la couche limite planétaire (Pryor *et al.*, 2011; Wehner *et al.*, 2007). Seuls Pryor *et al.* (2011) suggèrent la corrélation entre la formation de particules dans la canopée et la présence de flux de particules positifs (de la canopée vers l'atmosphère).

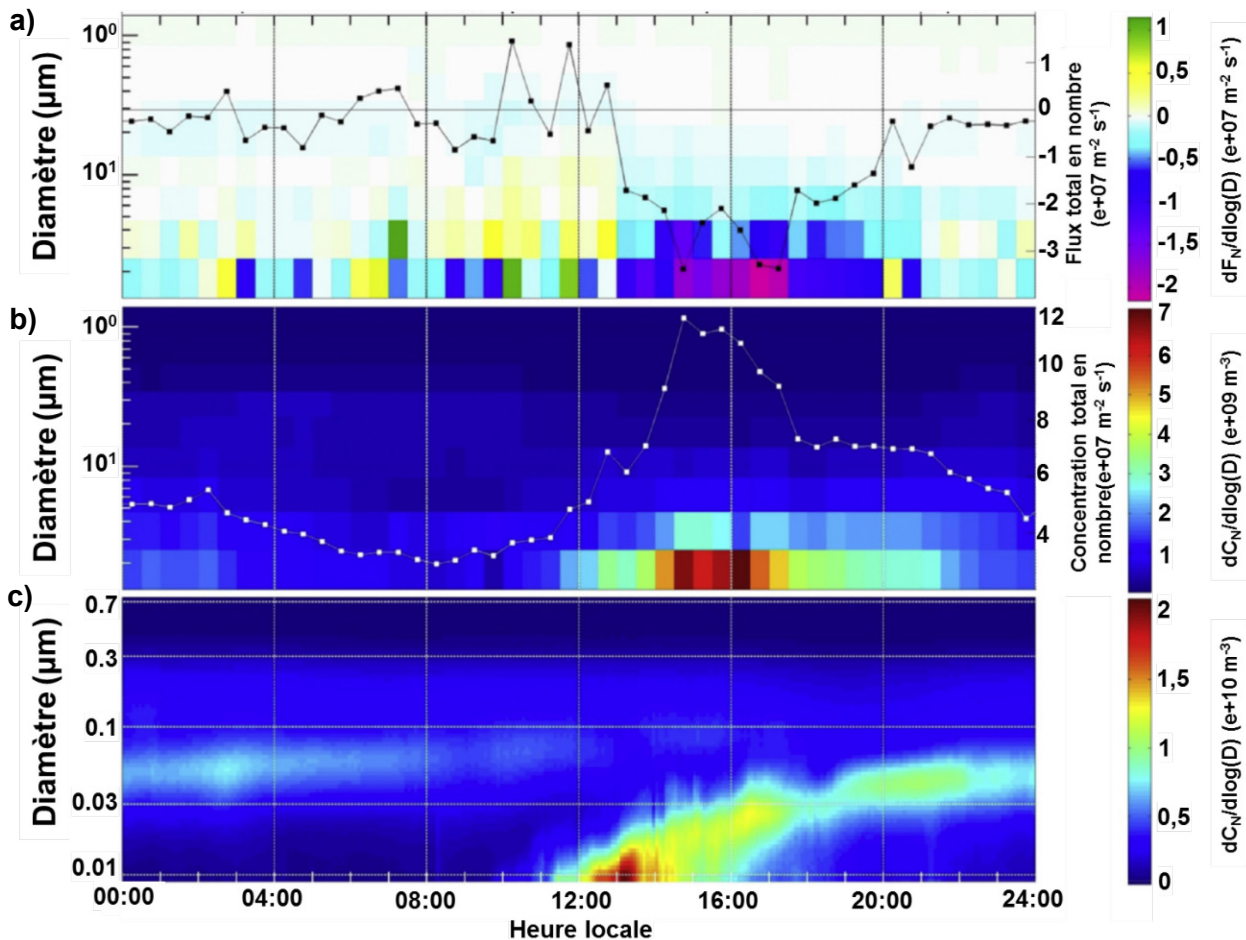


Figure 1-7 : Cas de formation de nouvelles particules. **a)** flux par ségrégation de taille normalisé F_N et flux total (carrés noirs reliés) pour la gamme granulométrique considérée. **b)** concentration en nombre de particules totales (carrés blancs reliés), et par classe de taille mesurée par impacteur en cascade (ELPI+). **c)** distribution granulométrique des particules mesurée à l'aide d'un granulomètre à mobilité différentielle (SMPS). (Deventer *et al.*, 2015)

Enfin, il n'existe qu'une seule étude, à l'heure actuelle, traitant de flux de particules résolus chimiquement au-dessus des forêts, réalisés à l'aide d'un spectromètre de masse pour aérosols (Farmer *et al.*, 2013). La complexité des échanges particulaires entre forêt et atmosphère est particulièrement bien illustrée par la **Figure 1.8**, extraite de cette étude. Le flux global, exprimé dans ce cas en vitesse de transfert (flux normalisé par la concentration), est alternativement positif et négatif. Or, un spectromètre de masse à aérosols permet de caractériser le flux de chaque classe de composés (organiques, sulfates, nitrates, etc.) à laquelle une (ou plusieurs) masse(s) caractéristique(s) du spectre est attribuée. Ainsi, pour plusieurs classes de composés identifiées, les valeurs des vitesses d'échanges sont plus

élevées que celles du flux total, et les processus plus marqués (**Figure 1.8**). Tandis que les sulfates ont tendance à se déposer sur la forêt, la variation de la vitesse d'échange des composés organiques particuliers va dans le sens d'un transfert depuis la canopée vers l'atmosphère, en particulier le matin. Ce résultat est cohérent avec le fait que les forêts soient source de précurseurs d'AOS, et réceptacle de composés comme les sulfates qui proviennent de sources extérieures (embruns ou processus de combustion anthropique, par exemple). Il est donc logique que le flux total soit plus faible et ne présente pas forcément de tendance évidente, puisqu'il est la somme des contributions des composés qui d'une part se déposent et d'autre part sont transférés depuis la canopée vers l'atmosphère.

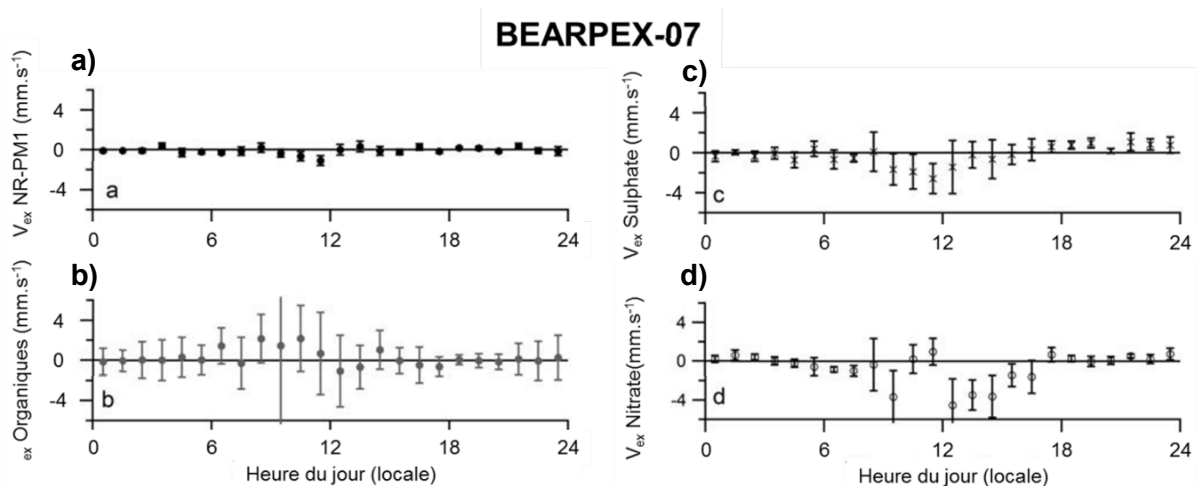


Figure 1-8 : Vitesses d'échanges diurnes moyennes **a)** des NR-PM1 (particules non-réfractaires de tailles inférieures à $1\mu\text{m}$), **b)** des composés organiques particuliers, **c)** des sulfates particuliers et **d)** des nitrates en phase particulaire, au cours de la campagne BEARPEX réalisée en 2007 sur une parcelle de pins ponderosa de la station de recherche forestière de Blodgett (Etat-Unis). (Farmer *et al.*, 2013)

Les forêts modifient donc grandement la composition particulaire de notre atmosphère, non-seulement en émettant une quantité importante d'aérosols primaires et secondaires, mais aussi en étant un puit pour une partie des particules émises par les autres sources et par la forêt elle-même. Les particules atmosphériques étant grandement impliquées dans la qualité de l'air et les changements climatiques, une bonne compréhension des interactions entre l'atmosphère et la forêt est donc capitale pour la meilleure appréhension possible de ces problématiques.

1.2.4) Relations entre forêt, qualité de l'air et changement climatique

Il a été montré précédemment à quel point les forêts peuvent modifier la composition de notre atmosphère, affectant le climat de notre planète, ainsi que la qualité de l'air que nous respirons. La plupart de ces interactions sont représentées sur la **Figure 1.9**, qui ne se veut pas être exhaustive. Les forêts impactent le climat notamment via leur implication dans les bilans d'énergie (flux de chaleur, rayonnement, etc.), en émettant de la vapeur d'eau ou encore en absorbant le CO₂: ces processus ne seront pas développés ici, l'objet de notre étude se situant ailleurs. La **Figure 1.9** montre que les forêts modifient la capacité oxydante de notre atmosphère notamment via la réaction du radical OH avec les COV émis par la végétation. Or, le radical OH est une espèce clé de l'atmosphère qui détermine le temps de vie de nombreux composés, dont certains gaz à effets de serre comme le méthane, par exemple (Seinfeld et Pandis, 2006). De plus, ces réactions sont responsables de la formation d'ozone troposphérique, qui est un gaz à effet de serre et un oxydant fort qui impacte la qualité de l'air. Cette capacité oxydante implique qu'une concentration élevée d'ozone induit des effets délétères sur les organismes (animaux ou végétaux), diminuant les rendements des cultures agricoles ou entraînant des effets sur la santé (Curtis *et al.*, 2006; Fowler *et al.*, 1999; Gottardini *et al.*, 2014; Kampa et Castanas, 2008; Pollastrini *et al.*, 2014). En ajoutant la dégradation des infrastructures extérieures (dégradation des peintures, oxydation des matériaux, etc.), la pollution à l'ozone troposphérique engendre un coût très élevé. De plus, sous l'effet du changement climatique, les modèles prévoient que les concentrations d'ozone de surface vont continuer à croître dans certaines régions spécifiques, amplifiant les impacts sanitaire et économique dus à la pollution à l'ozone (GIEC, 2013; Selin *et al.*, 2009). Or, les forêts sont connues pour leur capacité à absorber ce composé, ce qui est positif pour la qualité de l'air. Il existe donc une compensation partielle entre la production et la consommation d'ozone au niveau des écosystèmes forestiers. L'amélioration de la qualité de l'air et du changement climatique étant conditionnée *pro parte* à une diminution des concentrations d'ozone troposphérique, la connaissance de ces différents processus est donc de première importance.

Les réactions entre oxydants et COV induisent aussi la formation de matière particulaire (AOS), qui a des effets directs et indirects conséquents sur le climat (**Figure 1.9**). En effet, les particules atmosphériques interagissent directement avec le rayonnement solaire (réflexion, diffusion, absorption, etc.), diminuant l'intensité du rayonnement atteignant la surface du globe. De plus, certains aérosols peuvent jouer le rôle de noyau de condensation des aérosols (CCN)

pour la formation des gouttelettes d'eau à l'origine de la formation des nuages. En dépit d'incertitudes, leur effet sur le forçage radiatif de la planète est globalement refroidissant (GIEC, 2013; Kazil *et al.*, 2010; Seinfeld et Pandis, 2006). Il est admis que sous l'effet du réchauffement climatique et de l'augmentation des concentrations en CO₂, les émissions de COVB des forêts vont augmenter et donc que la quantité d'AOS biogénique associée sera amplifiée (Lam *et al.*, 2011; Laothawornkitkul *et al.*, 2009; Peñuelas et Staudt, 2010). Paradoxalement, l'effet refroidissant de la formation d'AOS va donc s'amplifier sous l'effet du changement climatique, créant ce que l'on appelle un « feedback » (rétroaction négative). Nous pourrions donc être tentés de penser qu'il faille augmenter la superficie allouée aux espaces forestiers pour contrebalancer l'effet du réchauffement climatique. Cependant, même sans tenir compte des autres implications des écosystèmes forestiers, cette proposition apparaît simpliste. Par exemple, la formation d'AOS contribue aussi à augmenter le niveau de fond de particules (en nombre et en masse), impactant donc la qualité de l'air en lien avec les effets sanitaires des aérosols (projet APHEKOM, 2012; Pope III et Dockery, 2006). En particulier, dans les zones périurbaines où les forêts sont proches des émissions anthropiques, l'interaction entre les masses d'air génère une quantité significative d'AOS et augmente la fréquence des épisodes de formation de nouvelles particules à une échelle régionale (Glasius et Goldstein, 2016; Setyan *et al.*, 2014; Shilling *et al.*, 2013). La connaissance de ces interactions entre masses d'air biogénique et anthropique est donc primordiale puisque la problématique des particules fines est omniprésente dans la plupart des grandes villes européennes (projet APHEKOM, 2012). Il y a donc un effet contraire des particules sur la qualité de l'air et le climat, qui démontre au travers de l'exemple des forêts la nécessité de traiter les problématiques de qualité de l'air et du changement climatique de manière conjointe.

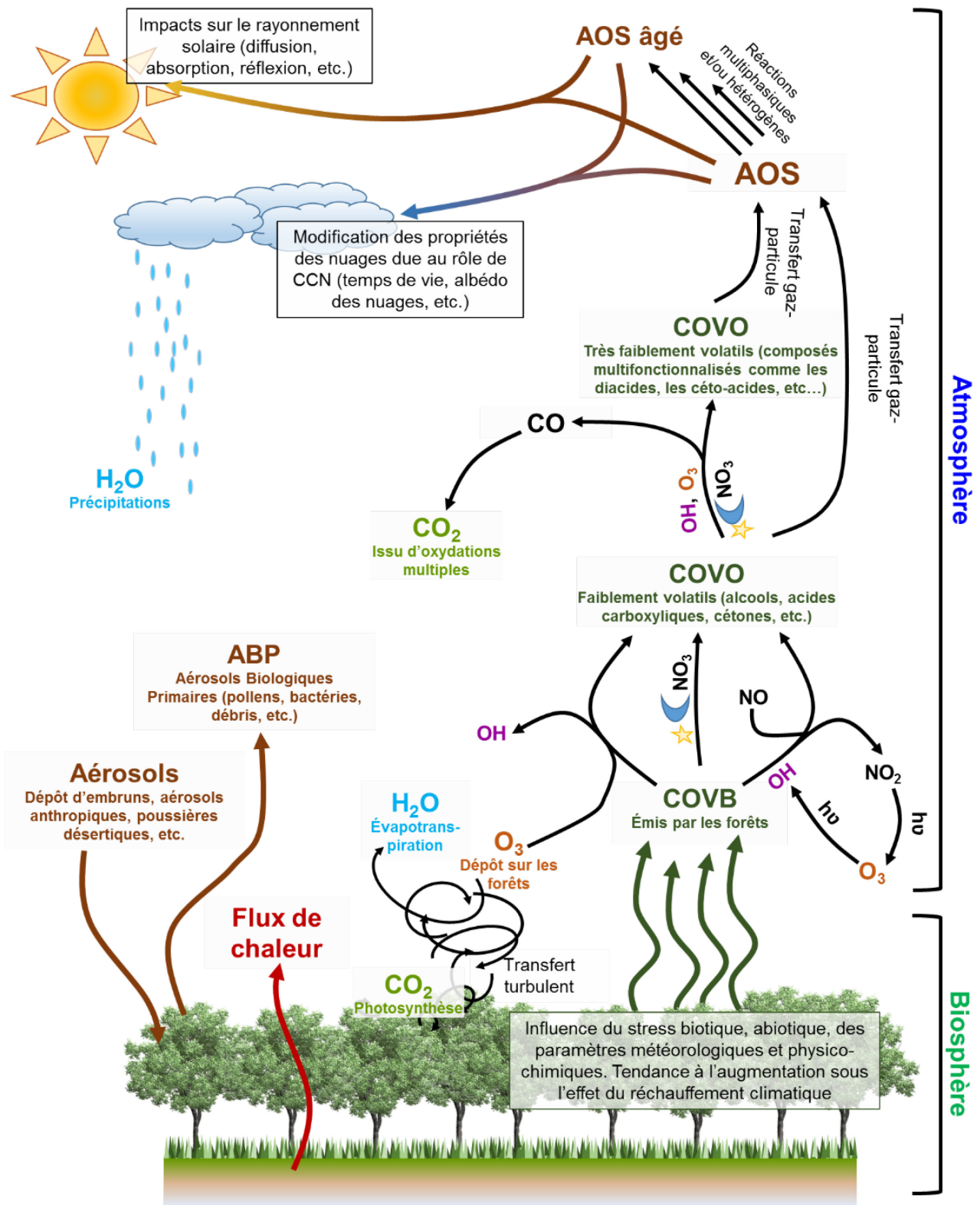


Figure 1-9 : Représentation schématique résumant les interactions entre biosphère et atmosphère qui influencent la qualité de l'air et le climat au niveau des écosystèmes forestiers.

Chapitre 2

Problématique de l'étude

Chapitre II) Problématique de l'étude

II.1) Incertitudes liées à l'évaluation de la qualité de l'air et de la projection climatique

Si le niveau de compréhension actuel des processus liés à la qualité de l'air et au changement climatique permet de constater que les forêts jouent un rôle primordial, de nombreuses incertitudes persistent. Ce manque de connaissance se traduit notamment par la forte divergence dans la contribution des aérosols sur le climat, ou la sous-estimation des concentrations d'AOS par les modèles (GIEC, 2013; Hodzic *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2015). Les inventaires d'émission de COVB sont à l'heure actuelle relativement complets et les effets des paramètres physico-chimiques, météorologiques et physiologiques ont été déterminés en laboratoire, surtout sur de jeunes plantes. Cependant, les études de terrains montrent des résultats différents ou même contradictoires en regard des études en laboratoire, probablement dus aux facteurs multiples présents sur le terrain (Laothawornkitkul *et al.*, 2009; Niinemets *et al.*, 2004; Peñuelas et Staudt, 2010). Notamment, l'influence des paramètres météorologiques extrêmes à court et à long termes, tels que la sécheresse ou les épisodes de pollution à l'ozone, nécessite d'être renseigné, en particulier via des études *in situ*.

Des mesures de spéciation de COVB sur le terrain sont aussi indispensables, pour étudier la variation du rapport entre les COVB émis en fonction des conditions physico-chimiques caractérisant le site. La spéciation de ces composés est primordiale au regard de leur réactivité avec les principaux oxydants atmosphériques, en terme de production d'AOS ou de formation d'ozone. En outre, la réactivité totale du radical OH en forêt se définit comme la somme des contributions de toutes les réactions avec OH à sa consommation, où OH est généré dans un dispositif mis en œuvre sur le terrain. Le calcul de la consommation de OH à partir d'émissions connues de COVB sous-estime encore largement les mesures reportées, témoignant de sources inconnues ou de composés non détectés capables de réagir avec le radical OH et donc potentiellement précurseurs d'AOS (Ramasamy *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2016; Zannoni *et al.*, 2015). Cette réactivité pourrait aussi être due à des réactions avec des composés secondaires, ou à des composés en phase particulaire au travers de réactions hétérogènes. Ces incertitudes rejoignent une des priorités de recherche définies par l'ADEME, sur l'étude de la réactivité des COV proche de leur source d'émission, notamment intra-canopée. Dans cette problématique, la réactivité des bi-radicaux de Criegee est actuellement peu investiguée, alors qu'elle pourrait être de premier plan dans la formation d'AOS, surtout dans les forêts fortement émettrices de monoterpènes (Kim *et al.*, 2015; Newland *et al.*, 2015; Sakamoto *et*

al., 2013). Enfin, l'impact des forêts sur les niveaux de fond d'ozone au travers des émissions de COVB est reconnu comme important, mais demeure largement incertain à l'échelle globale (Curci *et al.*, 2009; Derognat *et al.*, 2003).

Cependant, les forêts et les couverts végétaux de manière générale, absorbent aussi une partie de l'ozone surfacique par dépôt sec, entraînant des effets délétères importants sur la productivité des plantes (voir paragraphe **I.2.2.c**). Il a été estimé que les effets de la pollution à l'ozone sur les cultures de blé ont engendré une diminution de rendement dont les pertes économiques s'élèvent à près de 800 millions d'euros en France, au cours de l'année 2000, (Mills et Harmens, 2011). Or, les modèles d'impacts de l'ozone sur les couverts végétaux sont basés sur des indices d'exposition au-delà d'une certaine concentration, comme l'AOT 40 par exemple. Toutefois, seul le flux de dépôt stomatique impacte la végétation, et il n'est pas nécessairement lié à la dose d'exposition (Stella *et al.*, 2012b; Tuovinen, 2000). De nouvelles études permettant de développer des paramétrisations simples du dépôt d'ozone, et de nouveaux indices d'impacts sont donc fondamentaux pour (i) mieux prédire l'évolution des concentrations d'ozone et (ii) améliorer l'évaluation des impacts sur les rendements des cultures agricoles et la productivité des forêts.

Des études au sein d'écosystèmes encore peu étudiés sont donc nécessaires. En particulier, l'étude de la formation d'AOS, sur des écosystèmes encore vierges de toute étude relative à cette thématique pourrait révéler d'importants mécanismes qui sont, pour le moment, non pris en compte par les modèles de chimie-transport. Aussi, le couplage avec les mesures de flux de particules au-dessus des forêts est primordial, car trop peu d'études existent à ce jour pour caractériser pleinement les processus mis en jeu (paragraphe **I.2.3.b**). En conséquence, les interactions entre biosphère et atmosphère, déterminantes dans l'évaluation de la qualité de l'air et du climat, seront mieux appréhendées. Une des difficultés vient de la nécessité d'aborder ces problématiques d'un point de vue à la fois physique, chimique et écophysologique. A l'heure actuelle, il n'existe que très peu d'études combinant ces disciplines (Glasius et Goldstein, 2016; Ortega *et al.*, 2014; Suni *et al.*, 2015). Enfin, la meilleure connaissance des interactions entre masses d'air biogénique et anthropique devrait permettre une meilleure prédiction des niveaux de polluants dans les villes. Par exemple, les rendements de formation d'AOS, la composition chimique des aérosols, la fréquence et le taux de formation de nouvelles particules, sont autant de paramètres peu renseignés dans la littérature. L'identification de voies de formation d'AOS mettant en jeu des composés anthropiques (les NO_x par exemple) pourrait permettre d'identifier les émissions urbaines à limiter. De nouvelles études de terrain en milieu forestier, caractérisant à la fois la physique et la chimie de l'atmosphère, ainsi que les conditions physiologiques et météorologiques doivent

donc permettre l'amélioration de notre niveau de connaissance quant à la contribution biogénique des composants atmosphériques à la qualité de l'air et au changement climatique.

II.2) Démarche du projet de thèse

La forêt des Landes de Gascogne est située dans le sud-ouest de la France, son aire géographique chevauchant 3 départements : le Lot-et-Garonne, la Gironde et les Landes. Née de la volonté de Napoléon III d'assainir la région alors marécageuse, la forêt des Landes constitue aujourd'hui le massif forestier issu d'une action volontaire de reboisement le plus important en Europe, d'une superficie atteignant près d'un million d'hectares. Quasiment monospécifique, la forêt des Landes est composée essentiellement (à 95%) de pins maritimes (*pinus pinaster*) et atteint un taux d'emboisement supérieur à 70%. Si les émissions de COVB issues de cette espèce ont été très peu étudiées, le pin maritime est reconnu comme une essence fortement émettrice de monoterpènes (Aydin *et al.*, 2014; Kesselmeier et Staudt, 1999; Simon *et al.*, 1994). De plus, le pin maritime ayant la capacité de stocker les terpènes qu'il synthétise, l'émission de COVB sera essentiellement dépendante de la température des surfaces végétales – voir paragraphe I.2.1.a - (Simon *et al.*, 1994).

Pour connaître la spéciation des terpènes synthétisés et avoir une idée des COV qui seront émis par le pin maritime dans l'atmosphère, plusieurs études sur la teneur en terpènes des aiguilles de pin ont été rapportées dans le **Tableau 2.1**. Ce tableau permet d'observer une variabilité importante de la composition en terpènes dans les aiguilles de pins. Par exemple, le β -pinène peut représenter plus de 40% de la teneur totale en terpènes, jusqu'à ne pas être détecté. Malgré tout, on s'aperçoit que l' α -pinène et le β -pinène sont les deux monoterpènes les plus représentés, alors que le β -caryophyllène est aussi fréquemment mesuré en quantités abondantes dans les aiguilles de pin (**Tableau 2.1**). Logiquement, les composés retrouvés en majorité dans les émissions du pin maritime sont principalement l' α - et le β -pinène, qui sont aussi les composés montrant les concentrations les plus importantes relevées dans les forêts de pin maritime (Blanch *et al.*, 2012; Cerqueira *et al.*, 2003; Pio et Valente, 1998; Simon *et al.*, 1994). La seule étude menée en forêt des Landes sur les COVB par Simon *et al.*, (1994), a montré la même tendance avec une prédominance d' α - et de β -pinène. Cependant, le β -caryophyllène n'a jamais été rapporté dans l'air ambiant au sein des forêts de pins maritimes, probablement du fait de sa très forte réactivité avec l'ozone (**Tableau 1.1**). Seuls Ormeño *et al.* (2009) ont observé l'émission de β -caryophyllène, mais à partir de litière composée d'aiguilles de pins maritimes. Ces études permettent donc d'estimer que la forêt des Landes est une source considérable de précurseurs d'AOS, en particulier d' α - et de β -pinène.

L'influence de la forêt landaise s'étend au-delà de la forêt elle-même, puisqu'il a été montré récemment que les émissions de la forêt affectent fortement les concentrations en COVB sur un site rural situé à 70 km au sud-est des Landes (Detournay *et al.*, 2013).

Tableau 2.1 : Spéciation des COV mesurés dans les extraits des aiguilles de pins maritimes de plusieurs provenances (exprimées en pourcentage des COV totaux)

Provenance des aiguilles	α -pinène	β -pinène	$^3\Delta$ -carène	β -caryophyllène	d-limonène	Autres	Référence
Espagne	34,6	40,5	3,9	18,6*	5,5	Myrcène (13,4)	Arrabal <i>et al.</i> (2012)
Espagne	46,7	30,6	14,3	0,7	-	Sabinène (3,3)	Blanch <i>et al.</i> (2012)
Italie	44,6	22,5	2,8	-	1,5	Myrcène (7,1), β -phellandrène (2,6)	Tiberi <i>et al.</i> (1999)
Grèce	20,9	0,9	-	14,8	0,8	Germacrène-D (19,2)	Petrakis <i>et al.</i> (2001)
Italie	28,9	21,7	-	13,2	3,7	-	Macchioni <i>et al.</i> (2003)
France	17,0	28,7	4,3	10,9	4,7	Germacrène-D (28,1)	Kleinhentz <i>et al.</i> (1999)
Algérie	1,3	-	0,4	30,9	-	β -Sélinène (13,5)	Ait Mimoune <i>et al.</i> (2013)
Maroc	21,4	2,1	-	22,2	3,5	Sesquiterpènes (64,6)	Hmamouchi <i>et al.</i> (2001)

*pourcentage parmi les sesquiterpènes uniquement

La forêt des Landes est faiblement soumise aux apports atmosphériques anthropiques, la ville la plus importante étant Bordeaux, située en bordure au nord-est de la forêt des Landes. Soumise à un fort ensoleillement, favorisant les réactions photochimiques, et aux apports atmosphériques océaniques (embruns) de l'océan Atlantique, la forêt des Landes réunit un maximum de conditions favorisant la formation d'AOS. En effet, les embruns peuvent jouer d'une part le rôle de support physique pour la condensation d'espèces volatiles, mais peuvent aussi participer au travers de réactions hétérogènes à la formation de composés de haut poids moléculaire, comme les organosulfates (Duporte, 2014; Surratt *et al.*, 2008). La forêt des

Landes constitue donc un écosystème idéal et simplifié puisque les émissions potentielles de COV dans l'atmosphère sont largement dominées par une seule essence d'arbre (le pin maritime) et qu'elle n'est que peu influencée par les émissions anthropiques. De plus, la prédominance d' α - et de β -pinène dans les émissions du pin maritime rend ce site particulièrement pertinent car ces deux composés, considérés comme des précurseurs modèles de l'AOS, sont actuellement les mieux documentés sur la formation d'AOS (Hallquist *et al.*, 2009) C'est pourquoi la forêt des Landes semble constituer un écosystème particulièrement pertinent pour l'étude *in situ* des processus liés aux émissions de COVB et de formation d'AOS biogénique, s'apparentant à un « laboratoire ouvert ».

II.3) Objectifs du projet de thèse

Dans ce cadre, ce travail de thèse s'attache à définir le potentiel de l'écosystème landais en tant que source d'AOS sous influence du littoral Atlantique, l'objectif général étant d'améliorer l'état de nos connaissances sur les processus de formation d'AOS, en lien avec la réactivité des COVB avec les oxydants de l'atmosphère. Pour cela, cette étude entend répondre aux questions scientifiques suivantes:

- Quel est le lien entre les émissions biogéniques de la forêt des Landes (monoterpènes, isoprène et autres terpénoïdes), le dépôt d'ozone (dont la réaction avec les terpènes) et la formation d'AOS associée ?
- Quelles sont les conditions météorologiques et les paramètres physico-chimiques qui favorisent la formation de nouvelles particules?
- Quelle est l'influence des apports atmosphériques marins sur la formation d'aérosols?
- Quels sont les marqueurs moléculaires de la formation d'AOS?
- Existe-t-il un lien entre formation de nouvelles particules atmosphériques et flux de particules?
- Quelles est la contribution de l'AOS issu de la forêt des Landes à la pollution en particules fines, à l'échelle régionale?

En répondant à ces questions, ce travail de thèse entend répondre directement à plusieurs questions prioritaires avancées par l'ADEME (rapport de l'ADEME, 2015). Parmi ces priorités, ce projet contribue plus spécifiquement à :

- Améliorer la caractérisation des émissions de polluants (identification des sources, quantification des émissions, mécanismes de formation tels que la nucléation), pour

- les polluants réglementés (l'ozone et les particules fines dans notre cas) et émergents (comme l'AOS ou les COVB)
- Développer les connaissances sur la transformation rapide des polluants en champ proche de leur source d'émission, en particulier pour former des particules secondaires, notamment au sein de la canopée (incluant la réactivité des COVB avec le radical OH ou l'ozone, et les produits d'oxydation formés)
 - Améliorer les capacités à représenter les phénomènes de pollution atmosphérique dans un objectif d'aide à la décision (polluants secondaires comme l'ozone ou l'AOS, anticipation de l'évolution future de la problématique air, exposition aux polluants...).
 - Mieux caractériser les précurseurs de polluants secondaires, comme l'ozone ou les AOS dans notre étude, pour les intégrer dans l'évaluation environnementale.

Ce projet s'intègre donc parfaitement dans les priorités de l'ADEME quant à la recherche sur la qualité de l'air, mais aussi dans les priorités de recherche nationales et internationales sur le climat.

Pour répondre à ces questions, un site de mesure a donc été retenu et caractérisé préalablement à toute campagne de terrain par une étude statistique des conditions météorologiques et des rétrotrajectoires (voir section III.1.2). Ensuite, il s'est agi au cours de deux campagnes de terrain ciblées de:

- mesurer les concentrations et flux d'ozone, formé mais aussi consommé en réagissant avec les COV émis par l'écosystème. Les oxydes d'azote et le rayonnement solaire ont aussi été suivis localement afin de mieux cerner les événements photochimiques. Le flux de dépôt d'ozone a été partitionné entre différentes voies par un modèle simple permettant d'identifier l'occurrence de réactions chimiques impactant le dépôt d'ozone.

- mesurer les concentrations et affiner la spéciation des COV et de leurs produits d'oxydation semi-volatils par des analyses en ligne : spectrométrie de masse - à temps de vol - à transfert protonique (PTR-TOF-MS), chromatographie gazeuse couplée à la détection de flamme (GC-FID), en se focalisant principalement sur les 5 monoterpènes (α -pinène, β -pinène, $^3\Delta$ -carène, myrcène et limonène) émis le plus abondamment par les pins maritimes et, lorsque les niveaux de concentration le permettent, sur leurs produits d'oxydation majoritaires (par exemple pinonaldéhyde, limonaldéhyde, nopinone, ...). Si des composés traceurs d'émissions anthropiques (tels que le benzène ou le toluène) ont également été recherchés pour contribuer

à renseigner l'origine de la masse d'air, une analyse des rétro-trajectoires des masses d'air (NOAA Hysplit) a aussi été effectuée relativement aux périodes de mesures.

- caractériser les aérosols submicroniques sur un site rural forestier par (i) le suivi de leur distribution granulométrique sur une large gamme de taille (compteur de particules couplé à un analyseur de mobilité différentielle, SMPS) qui permet notamment l'identification d'épisodes de formation de nouvelles particules, (ii) l'étude des flux d'aérosols submicroniques au-dessus du couvert forestier pour observer la présence ou l'absence de lien avec la formation de nouvelles particules et (iii) la caractérisation chimique de l'aérosol par le suivi de marqueurs moléculaires spécifiques. Les traceurs « classiques » d'AOS biogéniques tels que les acides pinique et pinonique ont ainsi été recherchés (section I.2.3.a). En complément de ces analyses dirigées (réalisées en chromatographie couplée à la spectrométrie de masse), une exploration de l'ensemble de la fraction organique, pour l'identification d'espèces chimiques significatives ou la recherche de nouveaux marqueurs, a été menée à l'aide des techniques analytiques de pointe.

- Evaluer l'influence des apports atmosphériques océaniques, au travers de la caractérisation des anions majeurs en chromatographie ionique, notamment les sulfates qui sont potentiellement impliqués dans les réactions multiphasiques et la formation d'organosulfates. Cette analyse de la phase particulaire (distribution granulométrique, composition chimique) sous influence d'une masse d'air d'origine océanique peut permettre de renforcer cette évaluation.

- Caractériser les conditions météorologiques locales pour identifier les paramètres favorisant les émissions de COVB, la formation de nouvelles particules, etc.

Ces mesures qui sont des données d'entrée dans la modélisation à large échelle devraient permettre *in fine* de mieux prévoir les épisodes de pollution à l'ozone ou de reproduire les niveaux de fond de particules atmosphériques.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

Chapitre III) Matériels et Méthodes

III.1) Caractérisation du site de mesure : Bilos

III.1.1) Description du site de mesure

L'ensemble des mesures effectuées au cours de ce travail se sont déroulées sur le site de Bilos, situé sur la commune de Salles à 50 km au sud-ouest de Bordeaux dans la forêt des Landes de Gascogne (44°29'39.69"N, 0°57'21.75"O, 37 m au-dessus du niveau de la mer). Sans relief apparent, la parcelle d'une superficie d'environ 30.2 ha (570 x 530 m, **Figure 3.1** est constituée de pins maritimes (*Pinus pinaster Ait.*) semés en juillet 2004. La parcelle a notamment subi un dépressage et un débroussaillage à la fin de l'année 2008, dont le but était d'atteindre une densité d'environ 1800 arbres par hectare. Ces interventions s'intègrent dans un schéma sylvicole détaillé dans les travaux réalisés par Moreaux *et al.* (2011). En 2014, la hauteur des arbres était d'environ 6 m, et de 7 m lors de la campagne de mesure conduite en 2015. L'inter-rang est composé majoritairement de trois espèces qui sont l'ajonc nain (*Ulex europae*), la bruyère commune (*Calluna vulgaris*), et la molinie (*Molinia caerulea*), qui composent une strate herbacée relativement dense, discernable sur la **Figure 3.1**. La présence de fougères aigles (*Pteridium aquilinum*) est également relevée de manière localisée sur la parcelle d'étude. Le sol est un podzosol humique hydromorphique, présentant un horizon cimenté (à forte teneur en fer et aluminium) à une profondeur d'environ 50 - 70 cm, appelé « couche d'aliou » (Baize et Girard, 2008). Typique des Landes de Gascogne, il doit en partie ses propriétés à la présence d'une nappe phréatique de surface, à une profondeur rarement supérieure à 2 m au cours de l'année. Ces sols présentent une acidité relativement forte, ayant pour conséquence de réduire très fortement toute émission potentielle d'oxydes d'azotes du sol. Ainsi, les concentrations d'oxydes d'azotes relevées sur le site de mesure seront considérées, dans la suite de ce travail, comme uniquement issues d'émissions locales ou transportées par la masse d'air liées à des processus de combustion. Le climat est de type océanique, en concordance avec la proximité de l'océan Atlantique (23 km). Une description plus complète des paramètres climatiques sur le site de Bilos est proposée dans la section **III.1.2** à l'aide d'une étude statistique de données acquises pendant 6 années. La disposition du camion laboratoire et des différents mâts de mesure dans la parcelle est exposée sur la **Figure 3.1**.

Le site est également intégré depuis plusieurs années au réseau européen ICOS de mesure.



Figure 3-1 : Localisation et photographies du site de mesure, Bilos

III.1.2) Identification des périodes favorisant la formation d'AOS : étude statistique

Il est indispensable, préalablement aux campagnes de terrain, de déterminer les périodes les plus favorables à l'étude de la formation d'AOS biogéniques. La période d'étude doit donc présenter les émissions potentielles de COVB les plus fortes, ainsi que l'activité photochimique la plus développée, afin de maximiser les concentrations en précurseurs d'AOS et en oxydants.

III.1.2.a) Température et rayonnement

Il a été démontré que les émissions de terpènes du pin maritime dépendent exclusivement de la température, bien que des perturbations telles qu'un stress hydrique ou la présence de nuisibles peuvent modifier ces émissions (Aydin *et al.*, 2014; Blanch *et al.*, 2012; Kesselmeier and Staudt, 1999; Simon *et al.*, 1994). Il s'agit donc ici d'identifier les périodes présentant à la fois des températures et un rayonnement solaire élevé. Six années de mesures météorologiques sur le site Bilos sont disponibles pour réaliser cette étude statistique. Les **Figures 3.2** et **3.3** présentent l'évolution de la température de l'air et du rayonnement global (somme des rayonnements directs et diffus) en moyenne sur la période allant de 2005 à 2010 (comprises). Le détail de chaque année est disponible en annexe (**A.1** et **A.2**)

Comme attendu, les mois les plus favorables à l'étude sont les mois de la fin du printemps et de l'été. Cependant, il existe un décalage temporel entre les maxima du rayonnement et de la température. En effet, les mois de mai, juin, juillet et août (du jour 121 au jour 243) présentent les rayonnements les plus forts, avec des maxima atteignant environ 1000 W m^{-2} au cours des mois de juin/juillet. La température de l'air est, quant à elle, plus élevée au cours des mois de juin, juillet, août et septembre (du jour 152 au jour 274). C'est pourquoi la période qui a été retenue, dans un premier temps, correspond aux mois de juin, juillet et août. Le mois de septembre a également été retenu pour cette analyse, car il est souvent sujet au stress hydrique, ce qui pourrait engendrer des émissions de COVB spécifiques et/ou plus élevées (Kesselmeier et Staudt, 1999). L'analyse de l'origine des masses d'air et des roses des vents (paragraphe **III.1.2.b**) portera donc spécifiquement sur ces 4 mois (soit du jour 151 au jour 274).

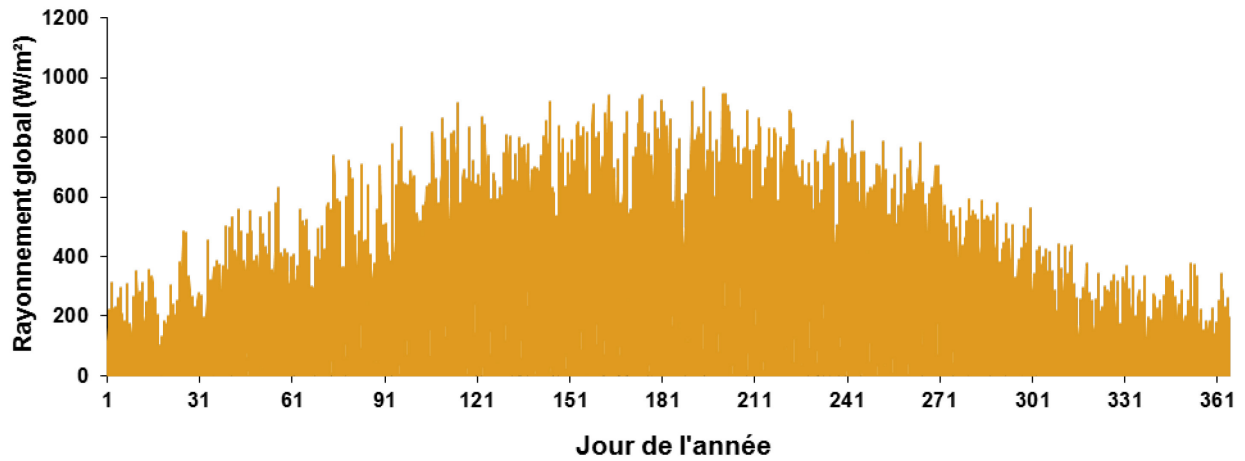


Figure 3-2 : Série temporelle du rayonnement global (en Watt m^{-2}) moyen mesuré sur le site de Bilos entre les années 2005 et 2010. Le détail par année est disponible en annexe (A.1).

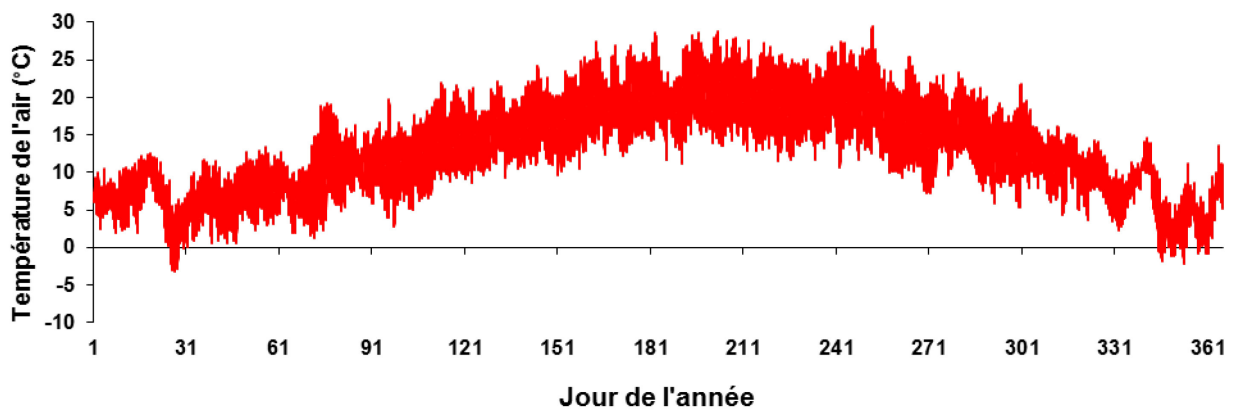


Figure 3-3 : Série temporelle de la température de l'air (en $^{\circ}\text{C}$) moyenne mesurée sur le site de Bilos entre les années 2005 et 2010. Le détail par année est disponible en annexe (A.2).

III.1.2.b) Roses des vents et rétro-trajectoires

Pour déterminer la répartition de la direction du vent au cours des mois d'intérêt, des roses des vents ont été tracées mois par mois, pour chacune des années dont les données disponibles (dans ce cas, nous ne disposons pas des années 2005 et 2006). D'après les données disponibles, la vitesse du vent ne dépasse la valeur de 5 m s^{-1} (soit 18 km h^{-1}) que lors d'événements exceptionnels (par exemple, une tempête), ce qui signifie que la vitesse du vent sur le site de Bilos est plutôt faible, en comparaison avec ce qui peut être observé par exemple en région méditerranéenne. Trois catégories de vitesse de vent ont été définies, permettant de séparer les conditions les plus venteuses, et les conditions de vent très faible (essentiellement la nuit). Ainsi, les catégories ont été déterminées selon les critères suivants:

- La catégorie 1 inclue des vitesses de vent $< 0,5 \text{ m s}^{-1}$
- La catégorie 2 concerne les vents dont la vitesse est comprise entre $0,5$ et 3 m s^{-1}
- La catégorie 3 s'intéresse donc aux vents $> 3 \text{ m s}^{-1}$

La **Figure 3.4** présente les résultats obtenus en moyenne pour les mois de juin à septembre, qui sont les mois d'intérêt définis (**III.1.1.a**). Le détail des années est présenté en annexe (**A.3**). Les catégories 1 et 3 comptent pour environ 20 % des situations, la catégorie 2 représentant donc environ 60 % des cas. En moyenne, la direction dominante est clairement la direction ouest-nord-ouest, ce qui signifie que les vents dominants proviennent de l'océan Atlantique. Une fraction non négligeable des vents est également originaire de la direction nord-nord-est, potentiellement affectée par les émissions de l'agglomération urbaine de Bordeaux. Les autres directions sont plus rares, notamment la direction sud, probablement en raison de la présence du massif Pyrénéen. Notons que la catégorie 1 ne présente pas de grande significativité, car celle-ci correspond à des épisodes stationnaires ou à des données nocturnes, pour lesquelles la direction locale du vent ne correspond pas forcément à celle de la masse d'air du fait d'une couche de surface stable. Ainsi, en ne considérant que les catégories 2 et 3, les observations montrent qu'il existe une probabilité élevée pour que, lors des campagnes de mesure, une fraction importante des masses d'air soient d'origine océanique, ce qui peut nous permettre d'étudier l'influence des apports atmosphériques de l'océan Atlantique sur la formation d'AOS biogéniques. Il est intéressant de noter que la catégorie 3 (correspondant aux vents les plus forts) est plus fortement associée que les deux autres à la direction ouest-nord-ouest. Ce résultat est logique car les vents forts accompagnent souvent le « mauvais temps » pluvieux, qui est originaire de l'océan Atlantique. Cependant, si les épisodes pluvieux sont nécessairement associés aux masses d'air océanique, la réciproque n'est pas vérifiée. C'est-à-dire que les masses d'air océanique ne sont pas nécessairement accompagnées de pluie, mais aussi d'épisodes ensoleillés.

Moyenne

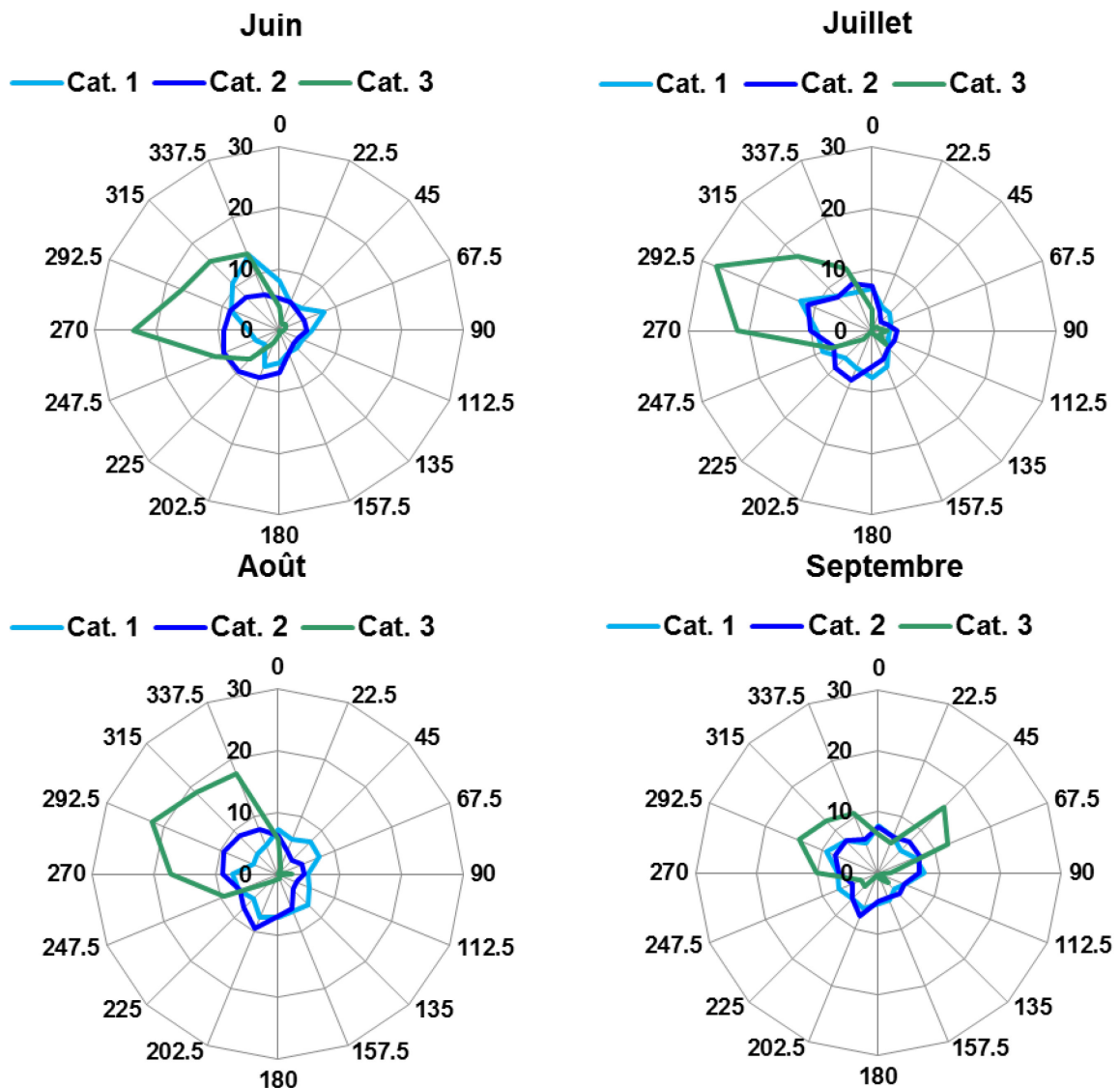


Figure 3-4 : Roses des vents obtenues sur le site de Bilos pour chaque catégorie de vitesse de vent en moyenne entre les années 2007 et 2010. La catégorie 1 correspond à des vents dont la vitesse est $< 0,5 \text{ m s}^{-1}$, la catégorie 2 à des vents de vitesses comprises entre $0,5 \text{ m s}^{-1}$ et $< 3 \text{ m s}^{-1}$, et la catégorie 3 à des vents dont la vitesse est $> 3 \text{ m s}^{-1}$. L'échelle des ordonnées exprime le pourcentage de vents originaires d'une direction sur la période donnée. Le détail par année est disponible en annexe (A.3).

Pour compléter et confirmer les informations données par les mesures de vitesse et direction du vent, les rétro-trajectoires des masses d'air arrivant sur le site de Bilos ont été calculées à l'aide du modèle HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) de la National Oceanic and Atmospheric Administration (Stein *et al.*, 2015). Ce modèle couple des approches Lagrangienne et Eulérienne et permet de modéliser la trajectoire d'un volume d'air défini, aussi bien que le transport, la dispersion, le dépôt ou encore les transformations chimiques ayant lieu dans une masse d'air. Une description complète du modèle et de ses applications est disponible dans les travaux de Stein *et al.* (2015). Le module qui nous intéresse ici permet de calculer la trajectoire parcourue par une masse d'air arrivant à une heure précise, sur un lieu précis (ici Bilos), sur un pas de temps plus ou moins long précédant la mesure (dans notre cas, la rétro-trajectoire est calculée pour les 24 h précédant la mesure). Cela permet de déterminer par exemple si une masse d'air échantillonnée à un moment précis sur notre site de mesure, est passée au-dessus d'une agglomération comme Bordeaux et a donc pu éventuellement se charger en gaz et particules d'origines anthropiques, expliquant certains phénomènes observés. Nous obtenons ainsi une information sur l'origine de la masse d'air étudiée (océanique, continentale, ...) au moment de la mesure.

Dans notre cas, nous avons choisi de calculer les rétro-trajectoires pour chaque journée, avec 6 trajectoires par jour (une toutes les 4 heures), sur une durée de 24h, dont le point d'arrivée se situe au niveau du sol. La base de données météorologique était la base GDAS (Global Data Assimilation System), associée au modèle de vitesse verticale pour le mouvement des masses d'air vertical. Les rétro-trajectoires ont été calculées pour chaque jour des mois de juin à septembre, depuis 2005 jusqu'à 2013 soit plus de 1000 rétro-trajectoires. Deux exemples de masses d'air typiques sont présentés sur la **Figure 3.5**. La première masse d'air est d'origine océanique, alors que la seconde est continentale et potentiellement influencée par les émissions de l'agglomération bordelaise. Les roses des vents correspondantes sont également associées sur cette figure à titre de comparaison. D'une manière générale, la rétro-trajectoire et la direction locale du vent s'accordent logiquement relativement bien, comme illustré par la **Figure 3.5**. Les masses d'air dominantes sont d'origine océanique, venant de la direction ouest-nord-ouest, en accord avec les roses des vents (**Figure 3.5-a**). Analogiquement à ce qui a été observé sur les roses des vents, les masses d'air continentales originaires de la direction nord-nord-est sont également observées de manière récurrente (**Figure 3.5-b**). Ainsi, sur l'ensemble des rétro-trajectoires calculées, il a été déterminé que 59 % des masses d'air étaient océaniques, et que 23 % pouvaient potentiellement être impactées par les émissions de l'agglomération bordelaise, qui constitue la principale source anthropique à proximité de la forêt des Landes. Toutefois, l'agglomération du bassin d'Arcachon pourrait aussi s'avérer une source anthropique non négligeable lorsque les masses sont originaires de

la direction nord-nord ouest, en particulier lors de la saison estivale. La comparaison des rétro-trajectoires avec les données météorologiques confirme aussi que les vents dominants océaniques ne sont pas nécessairement accompagnés de pluie. Par exemple, la période du 08 au 13 juillet 2008 ne présente pas de précipitations bien que l'origine des masses d'air soit exclusivement océanique.

Enfin, nous avons pu remarquer que les masses d'air échantillonnées évoluaient principalement à proximité de la surface, qu'elle soit terrestre ou océanique, comme illustré sur la **Figure 3.5.a**. Cela suppose que les masses d'air, avant d'arriver sur le site de Bilos, seront probablement impactées par les émissions surfaciques que celle-ci va rencontrer lors de son trajet dans l'atmosphère.

En conclusion, il a été décidé que les campagnes de mesures intensives seraient menées durant les mois d'été, plus spécifiquement les mois de juin et juillet, qui semblent les plus appropriés pour mener à bien notre étude et répondre aux différentes questions posées tout en tenant compte de la fermeture annuelle universitaire au cours du mois d'août. C'est pourquoi, en 2014, la campagne s'est déroulée du 6 juin au 17 juillet, puis en 2015 du 3 au 27 juillet.

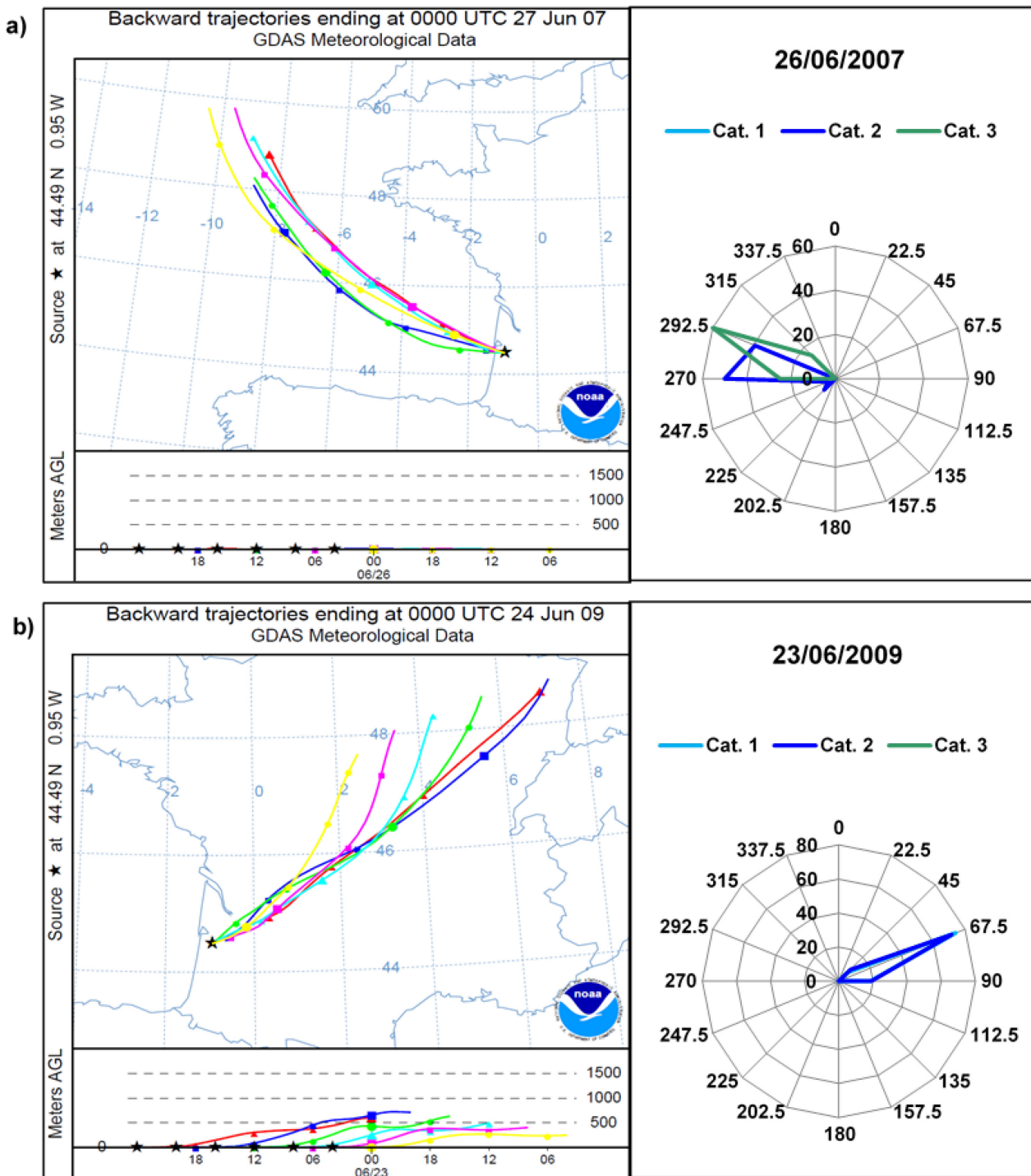


Figure 3-5 : Rétro-trajectoires des masses d'air arrivant sur le site de Bilos et la rose des vents correspondante pour **a)** le 26/06/2007 et **b)** le 23/06/2009. La première rétro-trajectoire illustre une masse d'air d'origine océanique (vents dominants), la seconde une masse d'air typiquement continentale et potentiellement affectée par les émissions l'agglomération bordelaise.

III.2) Mesures météorologiques

Les conditions météorologiques sur le site de Bilos ont été caractérisées par différentes mesures réalisées au-dessus de la canopée, au même niveau que les mesures de flux, à un pas de temps semi-horaire. De manière continue, les rayonnements net et global ont été respectivement mesurés à l'aide d'un pyrromètre et d'un pyranomètre (CMP22 et CNR4, Campbell scientifique). La température de l'air et l'humidité relative ont été suivies à l'aide d'une sonde thermométrique et hygrométrique (HMP 155, VAISALA HUMICAP), alors qu'un anémomètre sonique à deux dimensions (Windsonic 1, Campbell scientifique) a été utilisé pour donner accès à la vitesse et à la direction du vent. Un pluviomètre a permis quant à lui d'évaluer les précipitations. Ces mesures sont complétées par le calcul de rétro-trajectoires réalisées à l'aide du modèle HYSPLIT de la NOAA, pour déterminer l'origine des masses d'air échantillonnées lors des campagnes de mesure réalisées dans le cadre de ce travail. Le protocole suivi pour le calcul des masses d'air est identique à celui détaillé dans la section précédente (III.1.2.b).

III.3) Physico-chimie de l'atmosphère

III.3.1) Ozone, oxydes d'azote (NO_x) et dioxyde de soufre (SO₂)

Les concentrations semi-horaires d'O₃ ont été enregistrées pendant chacune des campagnes de mesure à l'aide d'un analyseur d'ozone par photométrie UV (APOA-370, HORIBA). Le principe de cet appareil consiste à mesurer directement l'absorption d'un échantillon d'air à une longueur d'onde de 253,65 nm. Cette longueur d'onde correspond à une bande d'émission de la source lumineuse (lampe à vapeur de mercure basse pression) pour laquelle la section efficace d'absorption de l'ozone est élevée (Viallon *et al.*, 2015). Cette valeur d'absorbance est corrigée d'une référence qui correspond à l'air analysé dépourvu d'ozone, ce qui permet d'éliminer d'éventuelles interférences dues à la présence d'autres composés absorbants à la même longueur d'onde (**Figure A.4**). Ainsi, la différence entre l'échantillon et la référence permet de retrouver avec précision la concentration réelle d'ozone dans l'air ambiant. Cet instrument, calibré préalablement à chaque campagne de terrain, fournit une mesure de la concentration en ozone ambiant toutes les 10 minutes, et possède une limite de détection de 0,05 ppb.

Les oxydes d'azote (NO_x) ont été suivis à l'aide d'un analyseur à chimiluminescence (APNA 370, HORIBA) dont le schéma de principe est décrit en **Figure A.5**. Le principe de cet instrument repose sur la réaction entre NO et l'ozone selon la réaction **R-15**, qui produit une molécule de NO_2 dans un état excité. Le dioxyde d'azote retourne à son niveau fondamental en émettant un photon, dont la quantité émise est directement proportionnelle à la concentration de NO, si l'ozone est présent en excès. C'est pourquoi, un générateur d'ozone permet d'assurer cette condition. L'intensité lumineuse résultante de la réaction entre l'ozone et le NO ambiant permet donc d'obtenir, dans un premier temps, la concentration en NO dans l'air. Dans un second temps, l'air à analyser passe dans un four à molybdène qui permet de réduire NO_2 en NO. La quantité de NO formée correspond alors à la totalité des NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). La simple différence entre la quantité de NO_x ainsi mesurée et la concentration en NO mesurée initialement permet d'obtenir la concentration en NO_2 . D'autres espèces nitrées peuvent être également réduites lors de cette étape, induisant de possibles interférences souvent mineures (en particulier en atmosphère rural) sur la quantité de NO_2 estimée. La résolution temporelle de l'instrument est de 10 minutes, et sa limite de détection est de 0,5 ppb.

Enfin, le dioxyde de soufre, espèce clé impliquée dans la formation de nouvelles particules et d'organosulfates (voir section **I.2.3.a**), a été mesuré à l'aide d'un analyseur dont le principe est basé sur la fluorescence UV (Teledyne API, 100E). En effet, un rayonnement UV (de longueur d'onde 214 nm) fait passer les molécules de dioxyde de soufre dans un état excité. Rapidement, celles-ci retournent à l'état fondamental en réémettant un photon de longueur d'onde centrée autour de 330 nm. La quantité de photons ainsi émise, directement proportionnelle à la concentration en SO_2 , est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur (**Figure A.3**). L'analyseur permet de suivre l'évolution de la concentration en SO_2 chaque minute, et possède une limite de détection de 0,4. Cette limite de détection peut cependant s'avérer élevée au regard des conditions « rurales » de notre site de mesure. Cet analyseur, prêté par l'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air en Aquitaine (AIRAQ) a été déployé lors de la seconde campagne (2015). Les résultats obtenus au cours de cette campagne à l'aide de cet instrument ne seront pas détaillés dans la suite du manuscrit car les niveaux de SO_2 se trouvaient systématiquement dans le bruit de fond de l'instrument. Cela signifie que, sur le site de Bilos, le SO_2 est présent à l'état de trace.

III.3.2) Caractérisation des COV

III.3.2.a) Spéciation des monoterpènes par chromatographie gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme (GC-FID)

La chromatographie gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme (GC-FID) est une technique très largement utilisée pour la détection de COV dans l'air et a spécifiquement été mise en œuvre afin de déterminer la spéciation des monoterpènes sur notre site de mesure (AIRMOVOC C6-C12, Chromatotec). Le principe de l'instrument, détaillé **Figure 3.6**, consiste dans un premier temps à piéger les hydrocarbures d'intérêt sur un piège à charbon actif (CarbopackB), l'air étant pompé à un débit de 0,1 L min⁻¹. Après une phase d'échantillonnage de 1350 secondes, le piège est chauffé à haute température (350 °C) afin de désorber les molécules retenues. Cette phase de désorption s'écoule pendant 240 secondes. Un flux d'hydrogène (utilisé comme gaz vecteur) entraîne ensuite les composés au travers d'une colonne capillaire métallique MXT1 longue de 30 m (possédant un diamètre interne de 2 mm) placée dans un four qui subit un gradient de température défini, afin de séparer les différents composés. Ce gradient de température commence à 36°C, puis augmente de 2°C pendant 7 minutes pour atteindre 50°C. Ensuite, le gradient de température est fixé à 10 °C min⁻¹ pendant 3 minutes, permettant d'atteindre une température de 80 °C. Pendant 8 minutes, la température augmente de 15 °C chaque minute pour atteindre la température de 200 °C. Le four restera ainsi pendant 4 minutes à 200°C, avant de retrouver sa température initiale de 30 °C. La concentration des COV élués est évaluée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme, dont la limite de détection est relativement faible (quelques ppt). Un cycle complet dure 30 minutes, autorisant une spéciation semi-horaire des monoterpènes, selon un programme permettant une séparation satisfaisante des différents monoterpènes d'intérêt, qui sont ici l' α -pinène, le β -pinène, le d-limonène, le $^3\Delta$ -carène et le camphène. Ces mesures sont donc complémentaires à celles réalisées avec le PTR-TOF-MS (**III.3.2.b**), qui, bien qu'il détecte une large gamme de COV, ne mesure que la somme des monoterpènes, puisqu'ils sont tous isomères. Le GC-FID a pu être calibré en 2014 avant la campagne de mesure à l'aide de standards, puis une nouvelle fois avant la campagne de 2015 à l'aide d'une solution d' α -pinène pur dont la pression de vapeur est entraînée puis diluée dans un flux d'N₂.

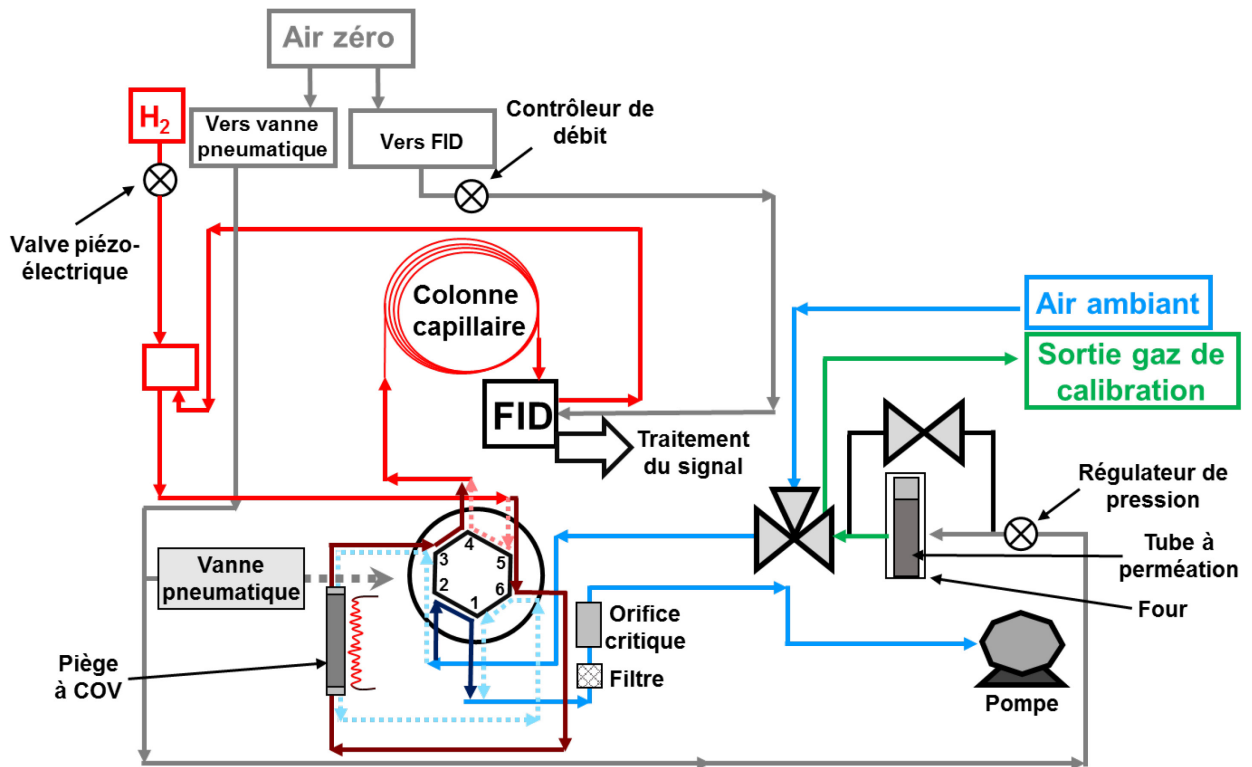


Figure 3-6 : Schéma de principe du fonctionnement du GF-FID (AIRMOVOC C6-C12, Chromatotec). La position de la vanne 6 voies représentée par le cheminement en pointillés correspond à la phase d'échantillonnage. La position représentée par le cheminement en trait continu représente la phase de désorption/analyse des COV.

III.3.2.b) Mesure des COV et produits d'oxydation par spectrométrie de masse - à temps de vol - à transfert de proton

Le spectromètre de masse - à temps de vol - à transfert de proton (PTR-TOF-MS, Série 2, Kore) est un instrument développé récemment, qui permet de détecter en temps réel une gamme très variée de COV, avec une résolution en masse ($M/\Delta M \sim 5000$) et temporelle élevée (jusqu'à 100 Hz si les concentrations le permettent), ainsi qu'une limite de détection basse (de l'ordre de quelques ppt, pour une résolution temporelle semi-horaire). Le principe de l'appareil repose sur une réaction de transfert de protons entre le composé à analyser et H_3O^+ . Ceci implique donc que seuls les composés présentant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, soit $166,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, peuvent être détectés. Néanmoins, la réaction de protonation est une méthode d'ionisation dite «douce», pour laquelle la fragmentation est a priori limitée. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de la composition de l'air ambiant, en suivant l'évolution temporelle des ions M-H^+ . Une description schématisée de l'instrument est proposée sur la **Figure 3.7**.

Une bouteille d'eau ultra-pure maintenue à une température de 308 K génère un flux continu d' H_2O gazeux, qui est conduit dans une cathode creuse, où la pression est de l'ordre de quelques millibars. La forte différence de potentiel entre l'anode et la cathode engendre une décharge haute tension (environ 500 V), formant un plasma d'électron qui, par collision avec les molécules d'eau, va créer une grande quantité d'ions hydronium (H_3O^+). La concentration en H_3O^+ peut être réglée à l'aide d'une vanne qui contrôle le débit d' H_2O gazeux. Les ions hydronium pénètrent ensuite dans une cellule de 10 cm de longueur, afin d'ioniser par réaction les molécules à analyser. La pression maintenue à l'aide d'une pompe primaire à l'intérieur du réacteur est généralement de l'ordre du millibar et ajustée entre 0,9 et 1 mbar au cours des différentes mesures. Ainsi, le libre parcours moyen des ions dans le réacteur est relativement court (0,06 mm), assurant un nombre important de collisions pour la protonation des analytes gazeux. Des anneaux concentriques de taille décroissante, sur lesquels un gradient de potentiel électrique est généré, permettent d'accélérer le flux d'ions au sein du réacteur. La différence de pression entre le réacteur et le détecteur est très élevée (passage de 1 mbar à 10^{-7} mbar) et nécessite de ce fait une zone de transition de pression. Celle-ci est assurée par une pompe turbomoléculaire (270 L s^{-1}) qui produit un vide «intermédiaire», dans la partie contenant aussi les optiques de transfert qui permettent de mieux focaliser le faisceau d'ions (**Figure 3.7**). Une fois focalisé, le faisceau d'ions est extrait puis pulsé dans un tube de vol, qui permet la séparation des composés selon leur masse. En effet, due au vide ($P \sim 10^{-7}$ mbar) à l'intérieur du tube de vol, le libre parcours moyen des molécules est plus grand que la

longueur du tube. Les molécules peuvent ainsi se déplacer à l'intérieur du tube, c'est-à-dire suivre le jet moléculaire d'ions sans entrer en collision entre elles, ni avec les parois. La vitesse de ces ions dans le tube de vol est directement proportionnelle à leur masse : plus une molécule est petite, plus sa vitesse dans le tube de vol sera élevée, donc plus son temps de vol sera court. La présence d'un réflectron permet de renvoyer les ions vers le détecteur tout en uniformisant la vitesse des ions de masse identique, dont l'énergie cinétique initiale peut différer. Le temps de vol est calculé comme le temps mis par une molécule pour parcourir la distance entre l'entrée dans le tube de vol et le détecteur (MCP, multi channel plate ou galette de micro-canaux). Pour éviter le vieillissement prématuré du détecteur, un filtre réduit l'afflux très important d'ions H_3O^+ arrivant sur les MCP. Afin de vérifier la stabilité et de s'assurer du bon fonctionnement de l'instrument, la quantité d'ions hydronium produits sera néanmoins suivie en observant le signal à la masse $m/z = 21$ uma (unité de masse atomique), isotope de l'ion hydronium ($m/z = 19$ uma), dont le pic parent est trop intense malgré le filtre placé avant le détecteur.

Une caractéristique essentielle du PTR-TOF-MS est donc sa capacité à ioniser les molécules sans les fragmenter, ou en ne les fragmentant que peu. Le ratio E/N , où E est le champ électrique à l'intérieur du réacteur en V cm^{-1} et N la quantité de molécules par volume d'air dans le réacteur (molécule cm^{-3}), permet de décrire la quantité d'énergie par unité de surface dans le réacteur. Le ratio E/N s'exprime en Townsend (symbolisé Td), où $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^{-2}$ selon l'équation suivante :

$$\frac{E}{N} = \frac{PTR_{\text{entry}} - PTR_{\text{exit}}}{L_{\text{reactor}}} \times \frac{1.10^{-17}}{P_{\text{reactor}} 3.24.10^{16}} \quad (\text{E-1})$$

où PTR_{entry} et PTR_{exit} sont les tensions à l'entrée et à la sortie du réacteur en Volt, L_{reactor} est la longueur du réacteur en mètres, et P_{reactor} est la pression à l'intérieur du réacteur en mbar. Plus ce ratio est élevé, plus l'énergie collisionnelle par molécule sera élevée, favorisant la fragmentation. Nous pourrions donc tenter de rechercher le plus faible ratio E/N possible, afin de limiter au maximum la fragmentation des composés d'intérêt. Cependant, il a été démontré qu'à faible E/N , l'humidité de l'air pouvait grandement influencer la réponse de l'instrument (Cappellin *et al.*, 2012; Pang, 2015; Tani *et al.*, 2003). Or, dans le cadre de cette étude, l'appareil sera soumis aux variations d'humidité de l'air ambiant ; donc la réponse de l'instrument pourrait varier au cours d'une même journée si le ratio E/N est trop faible. Il convient donc de trouver le ratio E/N assurant un bon compromis pour se prévenir de toute modification de réponse de l'instrument due à une variation d'humidité relative dans l'air, sans pour autant induire une fragmentation excessive des composés. C'est pourquoi, au cours des campagnes de terrain, la pression en eau dans la décharge a été ajustée autour de 1,2 mbar,

pour une différence de tension d'environ 400 V, engendrant un $E/N = 130$ Td. Ces valeurs sont tout à fait usuelles, et comparables à celles utilisés traditionnellement dans la littérature (Brilli *et al.*, 2011; Herbig *et al.*, 2009; Kaser *et al.*, 2013; Pang, 2015; J.-H. Park *et al.*, 2013; Ruuskanen *et al.*, 2011; Sahu et Saxena, 2015; Sarkar *et al.*, 2015).

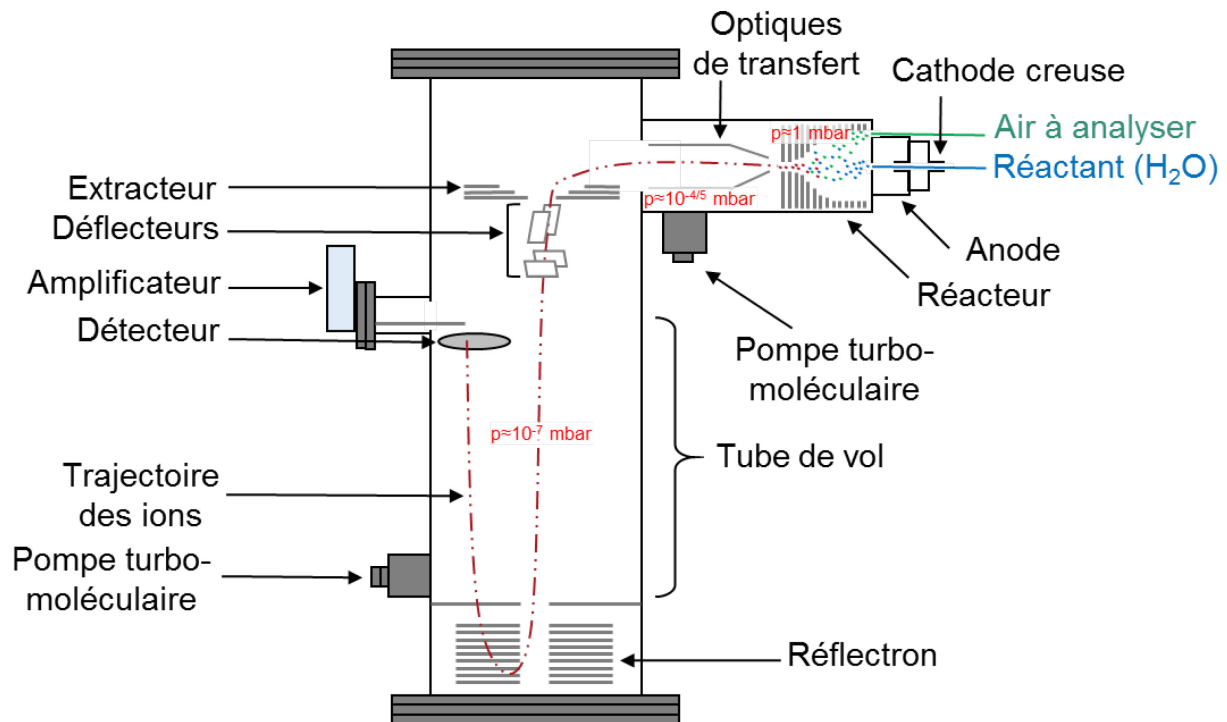


Figure 3-7 : Scéma de principe de fonctionnement du spectromètre de masse - à temps de vol - à transfert protonique (PTR-TOF-MS).

Le PTR-TOF-MS a été calibré quotidiennement à l'aide d'un système développé spécifiquement pour cette étude, comprenant notamment un bulleur d' α -pinène piégé dans un mélange d'eau et de glace maintenu à température constante (mesurée régulièrement à l'aide d'un thermocouple), dont la pression de vapeur est entraînée puis diluée dans un flux d'azote (**Figure A.7**). Ce système se veut résolument simple et peu onéreux car sa finalité est d'être adapté à une calibration quotidienne sur le terrain. Pour confronter la validité de notre montage, nous avons tout d'abord vérifié la linéarité de l'instrument à l'aide d'une première calibration. Ensuite, les mesures obtenues au cours des campagnes de terrain en 2014 et 2015 ont été confrontées aux mesures obtenues avec le GC-FID. Les résultats, visibles sur la **Figure 3.8**, montrent que le système de calibration de l'appareil est linéaire sur une large gamme de concentration. De plus, l'accord entre les mesures obtenues par PTR-TOF-MS et avec le GC-FID en 2014 et en 2015 est satisfaisant, en particulier en tenant compte des

différences d'affinités protoniques des monoterpènes, des possibles interférences à la masse des terpènes et du fait que seulement 5 terpènes sont comptabilisés avec le GC-FID. En effet, les données les plus bruitées correspondent à des mesures où la cathode était extrêmement oxydée, et son efficacité de protonation beaucoup moins stable. Tenant compte de cela, ces mesures nous permettent donc de valider notre système de calibration. La variation de sensibilité de l'instrument au cours des campagnes de terrain, calculée à partir des étalonnages, est représentée sur la **Figure A.5**. La sensibilité de l'instrument a été déterminée comme le nombre de coups enregistrés par le détecteur à la masse de l'ion parent correspondant aux monoterpènes ($m/z = 137$ uma.), par unité de temps. Elle a été du même ordre de grandeur au cours des deux campagnes, bien que plus stable et légèrement plus faible en 2015. Ce système permet cependant de calibrer le PTR-TOF-MS seulement pour les monoterpènes. Pour les autres COV, la concentration peut être estimée à partir de la relation théorique basée sur la quantité de protons dans le réacteur et la réactivité entre le COV et l'ion hydronium, selon la formule développée par Cappellin *et al.* (2012). Enfin, le PTR-TOF-MS est un instrument à haute résolution, capable de produire un spectre de masse à une fréquence supérieure à l'hertz. Ainsi, chaque campagne de mesures génère une quantité de données colossale (plus de 300 Go), qui demanderait un temps de traitement de données très important avec le logiciel initialement fourni avec l'instrument. C'est pourquoi un logiciel spécifique permettant de semi-automatiser le traitement des données a été élaboré sous LabVIEW à l'initiative de Pierre Marie Flaud (CNRS-EPOC). Un aperçu du logiciel est visible **Figure A.6**.

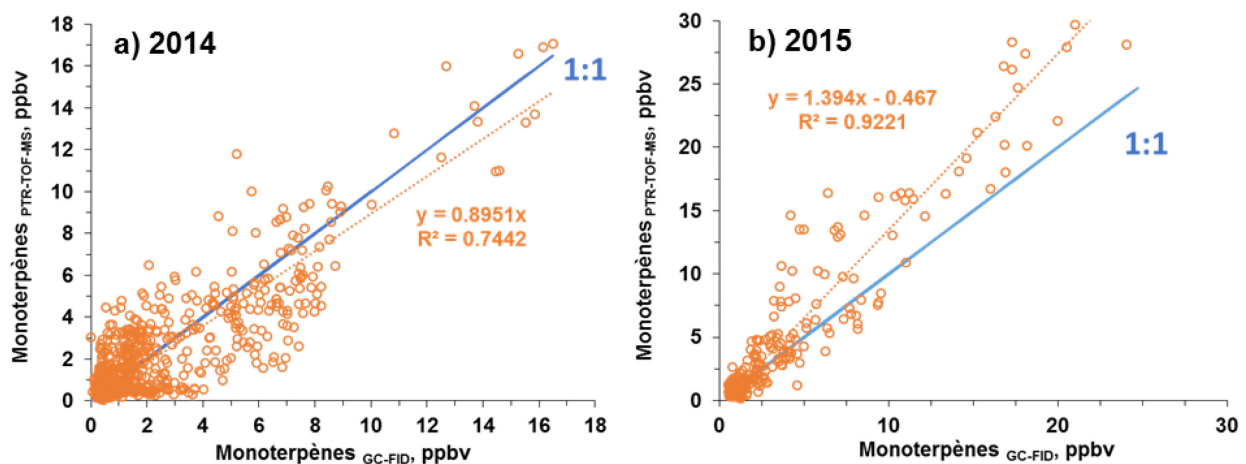


Figure 3-8 : Comparaisons des concentrations obtenues, en ppbv, à l'aide du GC-FID et du PTR-TOF-MS au cours des campagnes de a) 2015 et b) 2014. Ces campagnes incluent les mesures allant du 10/06/2014 au 16/07/2014, et du 18/07/2015 au 23/07/2015.

III.3.3) Phase particulaire

III.3.3.a) Concentration massique

La concentration massique en PM_{2.5} a pu être mesurée à l'aide d'une microbalance électronique à élément oscillant (TEOM-FDMS 1405, ThermoFisher Scientific). L'élément oscillant conique de l'instrument possède une fréquence d'oscillation naturelle qui lui est propre et dépend des propriétés intrinsèques de l'élément. Un filtre à particules monté sur l'élément oscillant retient les particules de l'air ambiant qui possèdent un diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm, les particules d'un diamètre supérieur étant piégées par une tête cyclonique. La masse de particules ainsi déposée sur le filtre diminue la fréquence d'oscillation de l'élément conique, d'autant plus que la masse de particules est importante. La modification de la fréquence de l'élément oscillant permet donc d'obtenir la masse de particules dans l'air analysé. Cet instrument permet donc une mesure directe de la masse des particules. Celle-ci est essentielle et complémentaire à l'analyse chimique « hors-ligne » (III.3.3.C), car elle permet de connaître *in fine* la concentration de marqueurs moléculaires par masse de particules et donc de savoir quelle part de la masse des particules est expliquée par la fraction analysée.

III.3.3.b) Distribution granulométrique

L'analyse de la distribution granulométrique (évolution temporelle de la concentration en fonction du diamètre) des particules est essentielle pour pouvoir identifier la formation de nouvelles particules atmosphériques (Dal Maso *et al.*, 2005; Kulmala *et al.*, 2004). C'est pourquoi un granulomètre à mobilité électronique (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer, TSI modèle 3080) a été déployé pendant la campagne. L'appareil se compose de trois parties distinctes :

- une source ionisante (neutraliseur)
- un classificateur
- un compteur optique de particules

Le principe de l'instrument est schématisé sur la **Figure 3.9**. L'air échantillonné contient les particules polydispersées de l'air ambiant, dont la gamme de taille varie potentiellement de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Afin d'éviter l'encrassement de l'instrument, un impacteur permet de piéger à l'entrée du système les plus grosses particules. Le diamètre de coupure de l'impacteur dépend de sa forme géométrique et du débit d'échantillonnage, dans notre cas réglé à 0,5 L min⁻¹ pour un seuil de coupure d'environ 1 µm.

Les particules non retenues par l'impacteur pénètrent ensuite dans un neutraliseur bipolaire, qui contient une source radioactive scellée au ^{85}Kr . L'émission radioactive de cette source ionisante de type β^- permet de charger l'atmosphère à proximité de cette source. En passant au sein de cette atmosphère, les particules qui sont naturellement chargées (positivement ou négativement) captent des charges qui contrebalancent leur charge naturelle, formant une distribution bipolaire à l'équilibre.

Ces particules une fois chargées pénètrent dans le classificateur électrostatique (DMA, Differential Mobility Analyser, TSI modèle 3081), qui sépare les molécules selon leur mobilité électrique. Une différence de potentiel appliquée entre les électrodes centrale et externe modifie la trajectoire rectiligne des particules dans le flux d'air sec qui les entraîne, leur conférant une trajectoire parabolique. Ainsi, selon la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, les particules les plus fines vont s'impacter sur l'électrode centrale, alors que les plus grosses vont tomber au fond du classificateur. Il ne ressort donc du classificateur qu'un flux de particules monodispersées dont le diamètre est défini par la différence de potentiel appliquée dans le classificateur. Pour une efficacité optimale, il convient d'assurer un ratio de 1/10 entre le débit de l'air échantillonné et l'air sec en excès. Les débits d'échantillonnage et d'entraînement ont été fixés à 0,5 et 5 L min⁻¹ respectivement. Dans notre cas, la gamme granulométrique des particules analysées s'étale sur des diamètres de mobilités électriques allant de 10 à 478,3 nm. Les particules vont ensuite être dénombrées à l'aide d'un compteur optique (CPC, Condensation Particle Counter, TSI modèle 3772), qui mesure la lumière d'une photodiode diffusée à 90° par les particules passant sur le trajet du faisceau lumineux. Cette technique nécessite néanmoins de faire grossir les particules dans une atmosphère saturée en butanol, pour atteindre une taille détectable. En balayant une gamme de différence de potentiel dans le classificateur, il est donc possible d'obtenir la distribution granulométrique des particules, de décrire cette évolution dans le temps (résolution temporelle de 10 minutes) et donc d'identifier la présence d'épisodes de formation de particules, ou de grossissement.

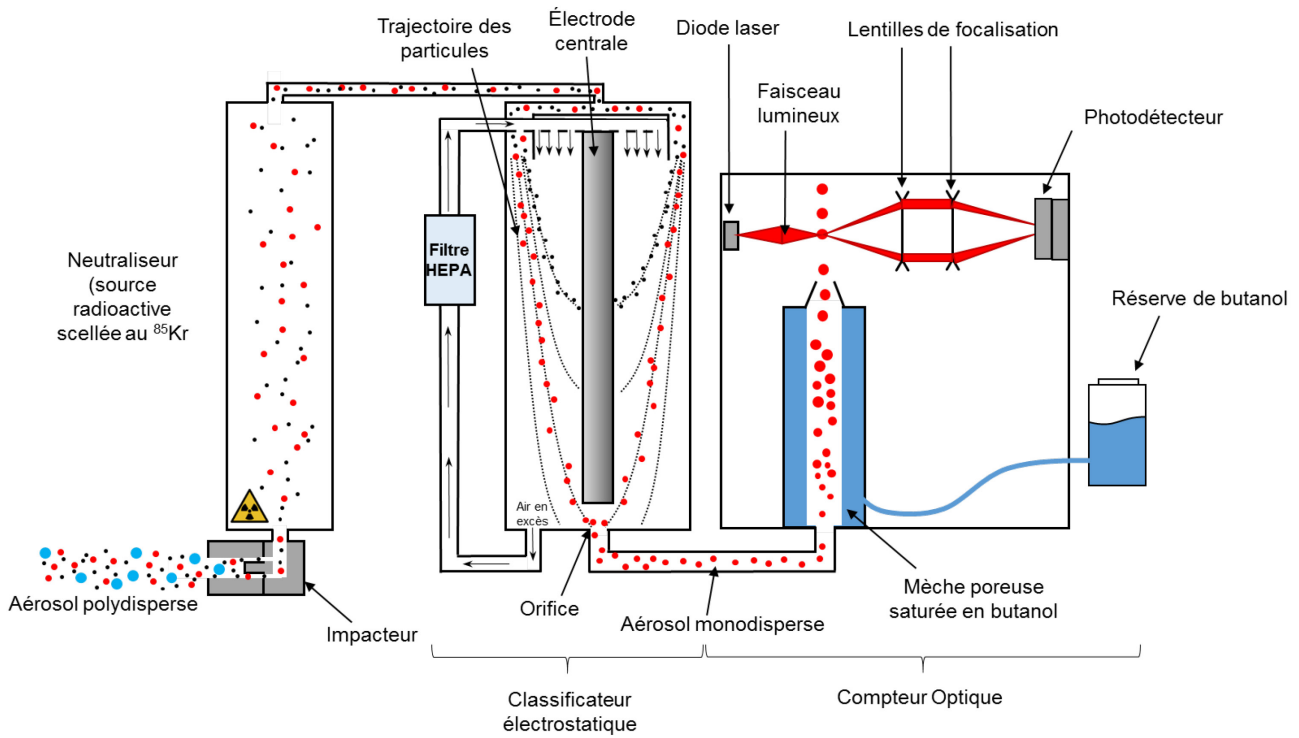


Figure 3-9 : Schéma de principe du granulomètre à mobilité différentielle (SMPS, TSI modèle 3080). Le schéma comprend la description des 3 composantes de l'appareil : le neutraliseur, le classificateur électrostatique et le compteur optique.

III.3.3.c) Analyse de la composition chimique

Afin d'analyser la composition chimique des aérosols dans le but de rechercher les traceurs d'AOS biogéniques, des particules ont été prélevées au cours de chacune des campagnes de terrain. Pour cela, un préleveur haut-débit (DA-80, Digitel) a été utilisé. Selon le principe de cet instrument, l'air ambiant est aspiré à un débit élevé (environ $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), puis passe au travers d'un filtre en fibre de quartz qui retient les particules présentes dans l'air échantillonné. Une tête de prélèvement, conçue sur le principe d'impaction, permet de ne sélectionner que les particules de type PM_{2.5}, c'est-à-dire que seules les particules d'un diamètre aérodynamique inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ sont prélevées. Chaque filtre a été changé quotidiennement (24h), un blanc étant réalisé pour chaque nouveau filtre afin de s'assurer de l'absence de contamination potentielle. Une fois le prélèvement terminé, les filtres et les blancs sont étiquetés, emballés hermétiquement, puis stockés au congélateur jusqu'à leur analyse.

Une étape de préparation des échantillons est nécessaire préalablement à leur analyse en chromatographie liquide. Le protocole détaillé et complet de la préparation des échantillons est disponible en **Annexe 10**. L'étape de préparation des échantillons consiste à découper un poinçon de 47 mm de diamètre sur chaque filtre et blanc associés, puis à placer ces poinçons dans une solution acétonitrile/eau (70/30). Les particules sont ensuite extraites en plaçant les flacons contenant les filtres dans un bain à ultrasons (VWR USC 6007) pendant 30 minutes à une puissance de 30 watts. Après avoir été centrifugées (2 minutes à 5000 tr min^{-1}), les solutions obtenues sont reconcentrées sous flux d'azote à 35°C jusqu'à atteindre un volume d'environ $100 \mu\text{L}$. Au cours de cette étape, les étalons ont aussi été ajoutés (étalons internes en début de protocole, externes et seringues en fin de protocole). L'étape d'extraction, capitale dans le processus d'analyse des particules, a été optimisée, notamment en testant différentes méthodes d'extraction (ultrasons, micro-onde et extraction par fluide pressurisé) et plusieurs solvants (dont l'eau, l'acétonitrile et un mélange d'eau/acétonitrile). L'acide pinique et l'acide pinonique, deux produits majeurs de l'oxydation de l' α - et du β -pinène, font partie des rares produits d'oxydation des COVB qu'il est possible de se procurer commercialement. C'est pourquoi ils ont été sélectionnés en tant qu'étalons pour la quantification par étalonnage externe et l'optimisation des méthodes d'analyse. L'acide camphorsulfonique a été utilisé pour la quantification par étalonnage interne. Sa structure proche de celle des organosulfates identifiés suite à l'oxydation de l' α -pinène justifie ce choix. Enfin, l'acide octanoïque a été employé en tant qu'étalon seringue, pour contrôler l'absence de pertes au cours du protocole analytique.

Les extraits des filtres sont ensuite analysés en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (LC-QTOF-MS 6540, Agilent). La séparation par chromatographie liquide s'appuie sur le développement effectué par G. Duporte lors de sa thèse (2014), mais a néanmoins été optimisée dans nos conditions (optimisation du pH des phases mobiles et du solvant d'extraction). Il en va de même pour le spectromètre de masse dont les paramètres ont été largement optimisés (source d'ionisation, températures, énergie de fragmentation, tension du capillaire, etc.). Le principe du spectromètre de masse à temps de vol est détaillé dans la section **III.3.2.b**. La source d'ionisation utilisée pour le couplage entre chromatographie liquide et la spectrométrie de masse est une source « électrospray » (Agilent 6450) reconnue comme minimisant la fragmentation. L'ensemble des paramètres optimisés et utilisés pour l'analyse des filtres est présenté dans le **Tableau 3.1**. Les analyses ainsi que le développement méthodologique associé à ces analyses ont été réalisés par Alexis Chazeaubeny au cours de son stage de fin d'étude de Master 2.

Tableau 3.1 : Paramètres d'extraction et conditions d'analyses en LC-QTOF-MS des particules prélevées au cours des campagnes de mesure sur des filtres en fibre de quartz.

Paramètres d'extraction (VWR USC6007)		Paramètres chromatographie en phase liquide (Agilent 1290)			Paramètres du QTOF-MS (Agilent 6540)	
Type	Ultrasons	Volume injecté	0,5 µL		Jet stream	Mode négatif
Durée	2x15 minutes	Débit	0,5 ml min ⁻¹		Température de l'azote	200°C
Puissance	30 Watts	Température de colonne	30 °C		Débit du gaz séchant	11 l/min
Solvant	Mélange acétonitrile/eau (70/30)	Colonne	Zorbax Eclipse XDB-C ₁₈ , 2,1x150 mm, ø particules : 3,5 µm		Pression de nébulisation	30 psig
Volume/échantillon	Environ 3 ml	Phase mobile	A : H ₂ O + 0,2 % ac. formique B : ACN + 0,2 % ac. formique		Température du gaz fourreau	250°C
		Gradient	Temps	%B	Débit du gaz fourreau	12 l/min
			0	10		
			2	10		
			7	100	Fragmentation	100 V
			10	100		
			12	10	Skimmer	65 V
			15	10		
					Octopôle RF	750 V
					Tension du capillaire	4000 V
					Tension de la tuyère	1250 V

III.3.4) Mesure physique des échanges biosphère-atmosphère

III.3.4.a) Principe de la méthode des corrélations

La méthode dite des covariances (Eddy covariance) est aujourd'hui la plus utilisée pour déterminer les flux de matière et d'énergie entre un écosystème et l'atmosphère, car c'est une méthode non destructive, robuste, et qui permet d'obtenir une mesure directe (Baldocchi, 2014; Burba et Anderson, 2010). De plus c'est une méthode intégrative, qui englobe l'échange d'un écosystème entier avec l'atmosphère, et non d'un individu isolé comme cela peut être le cas avec une chambre dynamique. Le principe de la méthode repose sur le fait que l'air soit transporté sous forme de tourbillons, et donc que les différents échanges de matière et d'énergie soient supportés par ces tourbillons (**Figure 3.10**). Chaque tourbillon possède des composantes dans les trois dimensions de l'espace, incluant une composante verticale du vent qui régit les échanges entre l'atmosphère et la surface. La **Figure 3.10** montre que la taille des tourbillons est d'autant plus petite que l'on s'approche de la surface. Par ailleurs, elle est d'autant plus grande que la rugosité de la surface est élevée. L'échelle de taille des tourbillons varie donc sur plusieurs ordres de grandeurs, s'étalant sur un spectre dont la gamme varie, en terme de temps de transport, de quelques centièmes de secondes à plusieurs heures (Kaimal *et al.*, 1972). C'est pourquoi la méthode des covariances nécessite d'une part de mettre en œuvre une instrumentation pouvant mesurer des fluctuations de scalaires (température, concentrations de gaz et de particules) et de vecteurs (vitesses du vent dans les trois dimensions) à haute fréquence (supérieure à 1 Hz). D'autre part, il est nécessaire de calculer les covariances sur une période suffisamment longue pour intégrer les plus grandes échelles de la turbulence. Il est communément admis qu'un pas de temps de 30 minutes, avec une fréquence d'acquisition de 10 Hz, est suffisant pour englober l'ensemble des échelles contribuant au flux échangé par les écosystèmes forestiers. Une description complète de la technique d'Eddy covariance et des besoins requis a été faite par Burba et Anderson (2010).

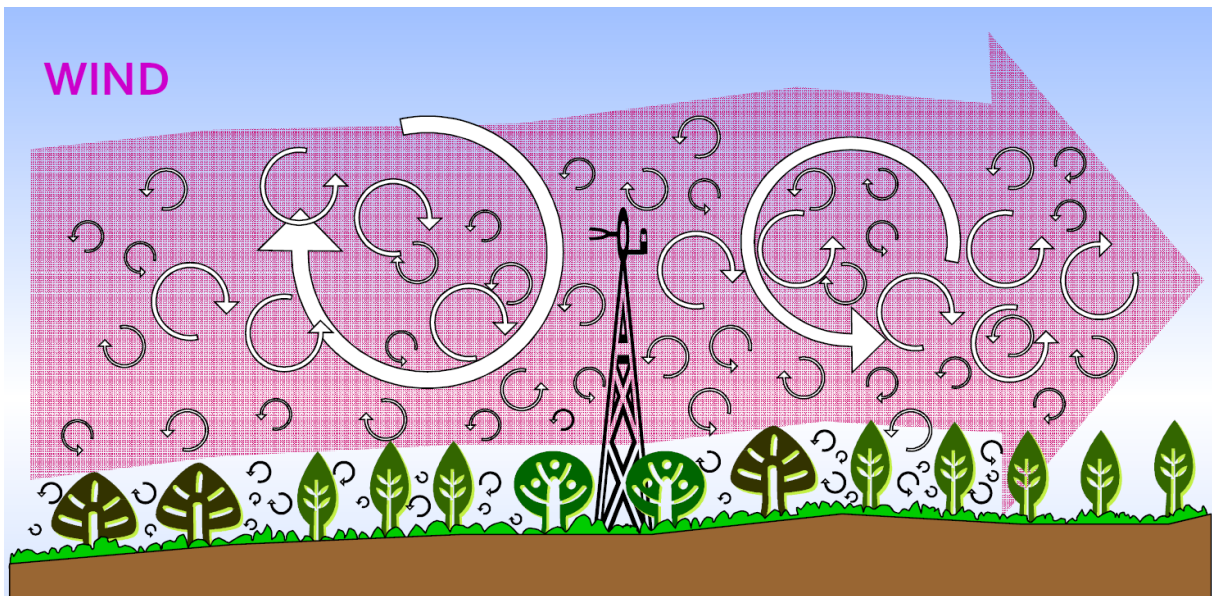


Figure 3-10 : Schéma de l'écoulement de l'atmosphère dans la couche de surface au-dessus d'un couvert végétal. (Burba et Anderson, 2010).

La valeur instantanée du flux turbulent d'un scalaire C peut s'exprimer selon la formule suivante :

$$F_{WC} = W(t) \cdot C(t) \quad (\text{E-2})$$

Où $W(t)$ est la valeur instantanée de la vitesse verticale du vent, et $C(t)$ la valeur du scalaire C associé. La valeur du flux sur une période d'intégration donnée s'exprime comme :

$$\overline{F_{WC}} = \overline{W(t) \cdot C(t)} \quad (\text{E-3})$$

La barre au-dessus de chaque grandeur symbolise la moyenne. Selon Reynolds, il est possible d'exprimer chaque variable X selon une valeur moyenne \bar{X} et une fluctuation dénotée X' , tel que :

$$X = \bar{X} + X' \quad (\text{E-4})$$

En appliquant la décomposition de Reynolds au terme de flux turbulent, il découle :

$$\overline{F_{WC}} = \overline{W(t) \cdot C(t)} = \overline{\bar{W} \cdot \bar{C}} + \overline{\bar{W} \cdot C'(t)} + \overline{W'(t) \cdot \bar{C}} + \overline{W'(t) \cdot C'(t)} \quad (\text{E-5})$$

Or selon le postulat de Reynolds, sur l'échelle de temps d'intégration, les valeurs moyennes des fluctuations $\overline{W'(t)}$ et $\overline{C'(t)}$ sont par définition nulles. Par ailleurs, en l'absence de relief, la valeur moyenne du vent vertical \bar{W} l'est également. L'équation **E-5** se simplifie donc en :

$$\overline{F_{WC}} = \overline{W(t) \cdot C(t)} = \overline{W'(t) \cdot C'(t)} \quad (\text{E-6})$$

III.3.4.b) Flux de chaleur sensible et latente, CO₂ et ozone

L'intérêt de mesurer les flux de chaleur et de gaz est de caractériser l'état physiologique de la parcelle forestière. Il est donc nécessaire de mesurer ces flux sur de longues périodes, afin d'appréhender son évolution et de comprendre les conditions spécifiques qui prévalent au moment des campagnes de mesures intensives.

Le dispositif de mesure des flux est visible sur la **Figure 3.11**. Les fluctuations de la vitesse du vent dans les trois dimensions sont suivies à 20 Hz à l'aide de l'anémomètre sonique 3D (R3, Gill instruments), qui permet également d'enregistrer la température de l'air. Un analyseur de gaz à infrarouge (LI7500, LI-COR) permet de mesurer les fluctuations des concentrations en CO₂ et vapeur d'eau. Cet instrument est dit « open path », car il analyse directement l'air sans le prélever. Pour cela, l'absorbance de l'air est mesurée à deux longueurs d'onde caractéristiques (4,255 μm pour CO₂, et 2,595 μm pour H₂O) à une fréquence de 20 Hz, cette absorbance étant directement proportionnelle aux concentrations en CO₂ et H₂O selon la loi de Beer-Lambert. Les fluctuations de la concentration en ozone sont quant à elles mesurées à l'aide d'un analyseur rapide à chimiluminescence fabriquée par la NOAA. Le principe repose sur la réaction de l'ozone avec une solution de coumarin déposée sur un disque en aluminium, dans une chambre de réaction en acier inoxydable, afin d'éviter les réactions parasites. Cette réaction produit une quantité de photons mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur, directement proportionnelle à la concentration d'ozone.



Figure 3-11 : Photos du dispositif expérimental de mesure des flux turbulents.

III.3.4.c) Flux de particules

La fluctuation de concentration en particules est mesurée à l'aide d'un analyseur de particules haute dynamique (PPS PEGASOR) prêté pour les campagnes de mesures par l'équipe de Denis Maro du laboratoire de radioécologie de l'IRSN de Cherbourg-Octeville. Le principe de cet analyseur, schématisé **Figure 3.12**, est d'évaluer la variation de courant induite par des particules préalablement chargées (Lanki *et al.*, 2011). Pour cela, un air sec (dont le point de rosée est inférieur à 0°C) sans particules est généré sous une pression de 1,5 bar. Une décharge couronne permet ensuite de créer un plasma d'ions au sein de cet air sec sans particules. Au contact de l'air ambiant qui est entraîné par effet Venturi, un transfert de charge s'effectue par collisions entre les ions et les particules. Les ions libres en excès sont ensuite éliminés par un piège, sous l'effet d'un champ électrique. La conductivité du flux d'air s'échappant de l'appareil est donc portée par les particules chargées. La mesure de la variation de courant induite est donc directement liée à la quantité de particules présentes dans l'air ambiant. Cet instrument permet d'obtenir les fluctuations de concentration en particules comprises dans une gamme granulométrique allant de 7 nm à 3 µm. Le temps de réponse du PPS PEGASOR est de 0,2 seconde, ce qui en fait un instrument parfaitement approprié pour la mesure des flux turbulents de particules par la méthode des covariances.

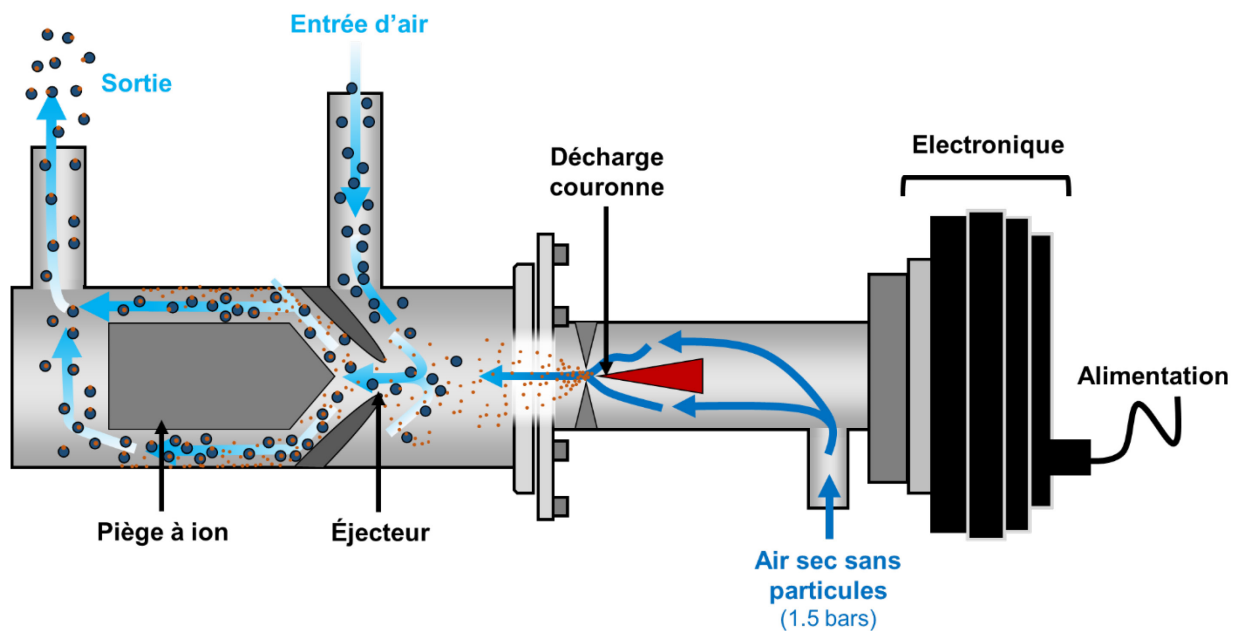


Figure 3-12 : Schéma de principe de fonctionnement de l'analyseur de particules haute dynamique (PPS PEGASOR).

III.3.4.d) Traitement des données

L'ensemble des signaux ont été enregistrés à l'aide d'une centrale d'acquisition de mesures (CR 3000, Campbell scientific), et les flux turbulents ont été calculés à l'aide du logiciel EdiRe (EdiRe, university of Edinburgh), qui permet également d'effectuer les corrections appropriées (Aubinet *et al.*, 2000; Webb, Pearman et Leuning, 1980). Nous insisterons ici sur deux de ces corrections.

Une première correction majeure porte sur les déphasages entre signaux liés aux caractéristiques des appareils ou à leur position sur le mât de mesure (**Figure 3.11**). Dans le cas de l'analyseur d'ozone, où la mesure est effectuée en prélevant l'air au travers d'une pompe (capteur de type « close path »), le signal est nécessairement décalé dans le temps de quelques secondes par rapport à celui de l'anémomètre sonique, dont la mesure est instantanée. Pour le LI-COR et le PPS PEGASOR (capteurs de type « open path »), le problème ne vient pas du temps de réponse des capteurs eux-mêmes, mais de leur distance par rapport à l'anémomètre sonique, qui va occasionner un déphasage lié à la vitesse et à la direction du vent. Dans le logiciel EdiRe, les signaux sont synchronisés en recherchant, puis en corrigeant, le décalage temporel correspondant au maximum de leur corrélation avec la vitesse verticale du vent fournie par l'anémomètre sonique.

La deuxième correction fondamentale concerne le calcul des moyennes des signaux, à partir desquelles seront définies les fluctuations turbulentes (équation **E-4**) qui permettront de calculer les flux (équation **E-6**). La plupart des scalaires (température, vapeur d'eau, CO₂, ozone, ...) présentent un cycle journalier marqué (par exemple augmentation puis diminution de la température de l'air au cours de la journée) qui va se traduire à l'échelle de la demi-heure (pas de temps du calcul des flux) par une variation lente. Du point de vue de la décomposition de Reynolds, cette « dérive de la moyenne » est un phénomène parasite qu'il faut corriger, car la moyenne de référence des fluctuations turbulentes ne doit pas varier sur le pas de temps du calcul du flux. On dit ainsi que la série temporelle doit être stationnaire. Les « dérives » des scalaires étant le plus souvent linéaires, elles peuvent être facilement corrigées, dans les logiciels comme EdiRe, par un « linear detrending ». Le problème est cependant plus aigu pour les particules, dont la concentration n'évolue pas nécessairement de façon linéaire. En effet, cette concentration peut être affectée par divers phénomènes, en lien avec le mouvement des masses d'air, qui se traduisent par des variations non linéaires à l'échelle de quelques minutes. Dans ce cas, on emploie généralement des filtres de type récursifs (Buzorius *et al.*, 1998). C'est ce que nous avons fait pour le traitement des données du PEGASOR, en appliquant un filtre récursif sur un pas de temps de 50 secondes.

Chapitre 4

Modélisation physique du dépôt d'oxone

Chapitre IV) Modélisation physique du dépôt d'ozone

IV.1) Intérêt de cette approche pour notre étude

La modélisation physique du dépôt d'ozone prend en compte ses composantes stomatique, cuticulaire et édaphique, mais n'intègre pas les réactions chimiques intra canopées (cf **Figure 1.4.**) qui, contrairement aux trois premières, n'interviennent que de manière occasionnelle dans le dépôt d'ozone. Dans le cadre de notre étude, la confrontation entre le modèle physique et les mesures de flux d'ozone visera donc à détecter des situations où la présence de réactions chimiques pourrait se traduire par un dépôt excédentaire par rapport à ce que prévoit le modèle physique. Par exemple, il a été démontré que la destruction chimique de l'ozone par réaction avec NO pouvait induire une divergence du flux d'ozone, se traduisant comme un dépôt significatif (Plake *et al.*, 2015; Wolfe *et al.*, 2011). C'est également ce qui a été mis en évidence par Lamaud *et al.* (2009) sur un couvert de maïs situé au sud-ouest de Paris, en confrontant modèle physique et mesures de dépôt d'ozone (**Figure 4.1**).

La **Figure 4.1** présente la série temporelle du dépôt d'ozone mesuré, et celle du dépôt simulé avec le modèle physique dont les composantes stomatique, cuticulaire et édaphique sont représentées dans la **Figure 4.1.b**. La **Figure 4.1.c** présente le dépôt excédentaire obtenu par différence des deux séries de la **Figure 4.1.a**, et la **Figure 4.1.d** montre la concentration en NO, avec laquelle le dépôt excédentaire apparaît nettement corrélé. Ceci indique clairement que ce dernier provient de la réactivité entre l'ozone et NO, dont une étude des directions de vent a montré qu'il avait ici pour origine les émissions anthropiques de l'agglomération parisienne.

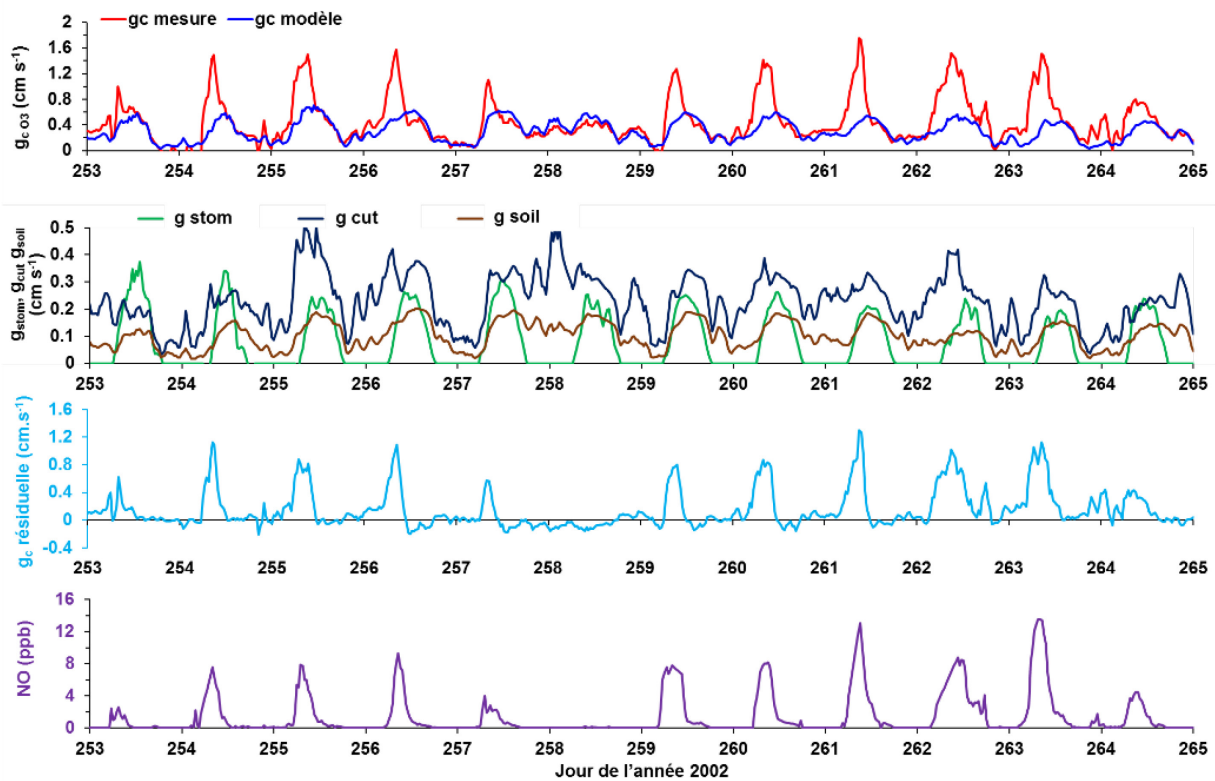


Figure 4-1 : Séries temporelles **a)** des dépôts d'ozone mesuré et simulé par le modèle physique, **b)** des composantes stomatique (g_{stom}), cuticulaire (g_{cut}) et édaphique (g_{soil}) du modèle physique, **c)** de la différence entre dépôt mesuré et dépôt simulé et **d)** de la concentration en NO. D'après Lamaud et al., (2009).

De même, les réactions de certains COVB très réactifs (VRVOC) sont susceptibles d'induire un dépôt significatif d'ozone (Fares *et al.*, 2012; Goldstein *et al.*, 2004; Kurpius and Goldstein, 2003; Plake *et al.*, 2015; Wolfe *et al.*, 2011). Dans le cas d'une forêt de pins ponderosa (*pinus ponderosa*), Fares *et al.* (2010) ont notamment montré une importante contribution de la réactivité avec le β -caryophyllène dans le dépôt d'ozone. Or, le pin maritime a été recensé pour synthétiser une quantité significative de β -caryophyllène (**Tableau 1.3**), ce sesquiterpène étant également répertorié dans les émissions de COV de la litière du pin maritime (Ormeño *et al.*, 2009). Une destruction d'ozone en lien avec des émissions de β -caryophyllène ou autres VRVOC pourrait donc avoir lieu sur le site de Bilos, et se traduire, comme dans la **Figure 4.1**, par un dépôt d'ozone excédentaire par rapport aux prévisions du modèle physique.

Les trois sections qui suivent sont dédiées à la présentation du modèle physique de dépôt. La section **IV.2** présente d'abord la version originale développée par Lamaud *et al.* (2009) pour un couvert de maïs. Nous présenterons ensuite les modifications que nous avons été amenés à y apporter pour le couvert de pins maritimes, qui concernent la paramétrisation du dépôt cuticulaire (section **IV.3**) et celle du dépôt stomatique (section **IV.4**).

IV.2) Description du modèle original

Le modèle est composé d'une couche de sol et d'une seule couche de végétation (modèle « big leaf »), c'est-à-dire que l'ensemble de la canopée est considérée comme une surface d'échange uniforme, sans différenciation suivant la verticale, par opposition à un modèle multicouches. La normalisation du flux d'ozone F_{O_3} (indépendant de la hauteur dans la couche de surface atmosphérique) par la concentration en ozone $C_{O_3}(z_{ref})$, qui elle dépend de la hauteur z_{ref} , permet d'exprimer la vitesse de dépôt $V_{dO_3}(z_{ref})$ comme indiqué dans la **Figure 4.2**. La conductance globale de canopée pour le dépôt d'ozone ($g_{c O_3}$ en $m s^{-1}$), et la résistance associée $R_{c O_3}$ (inverse de la conductance, en $s m^{-1}$), s'expriment alors comme :

$$g_{c O_3}(d + Z_0) = \frac{1}{R_{c O_3}(d+Z_0)} = \frac{1}{V_{dO_3}(z_{ref})^{-1} - R_a} \quad (\text{E-7})$$

où d (en m) est la hauteur de déplacement du couvert végétal, Z_0 (en m) est sa longueur de rugosité et R_a (en $s m^{-1}$) est la résistance aérodynamique de la couche d'air comprise entre la hauteur z_{ref} et la hauteur $(d + Z_0)$ à laquelle s'effectuent tous les échanges entre la canopée (assimilée à une « big leaf ») et l'atmosphère. Cette résistance aérodynamique s'exprime selon Baldocchi et Meyers (1991) comme :

$$R_a = \frac{u(z_{ref})}{(u^*)^2} \quad (\text{E-8})$$

où $u(z_{ref})$ est la vitesse du vent (en $m s^{-1}$) à la hauteur de référence et u^* est la vitesse de frottement (en $m s^{-1}$), indépendante de la hauteur dans la couche de surface atmosphérique.

Dans les modèles à une seule couche de végétation, la conductance de canopée pour le dépôt d'ozone s'exprime comme la combinaison de trois conductances caractérisant les différentes voies de dépôt : la conductance édaphique (g_{soil} en $m s^{-1}$), la conductance stomatique (g_{stom} en $m s^{-1}$) et la conductance cuticulaire (g_{cut} en $m s^{-1}$), la combinaison des deux dernières formant la conductance de la couche végétale (g_{veg} en $m s^{-1}$) :

$$g_{c O_3} = g_{soil} + g_{veg} = g_{soil} + \frac{1}{R_{b veg} + \frac{1}{g_{stom} + g_{cut}}} \quad (\text{E-9})$$

où $R_{b veg}$ (en $s m^{-1}$) est la résistance de la couche quasi-laminaire située au-dessus de la surface d'échange, qui s'exprime selon Baldocchi et Meyers (1991) sous la forme $\frac{6.5}{u^*}$.

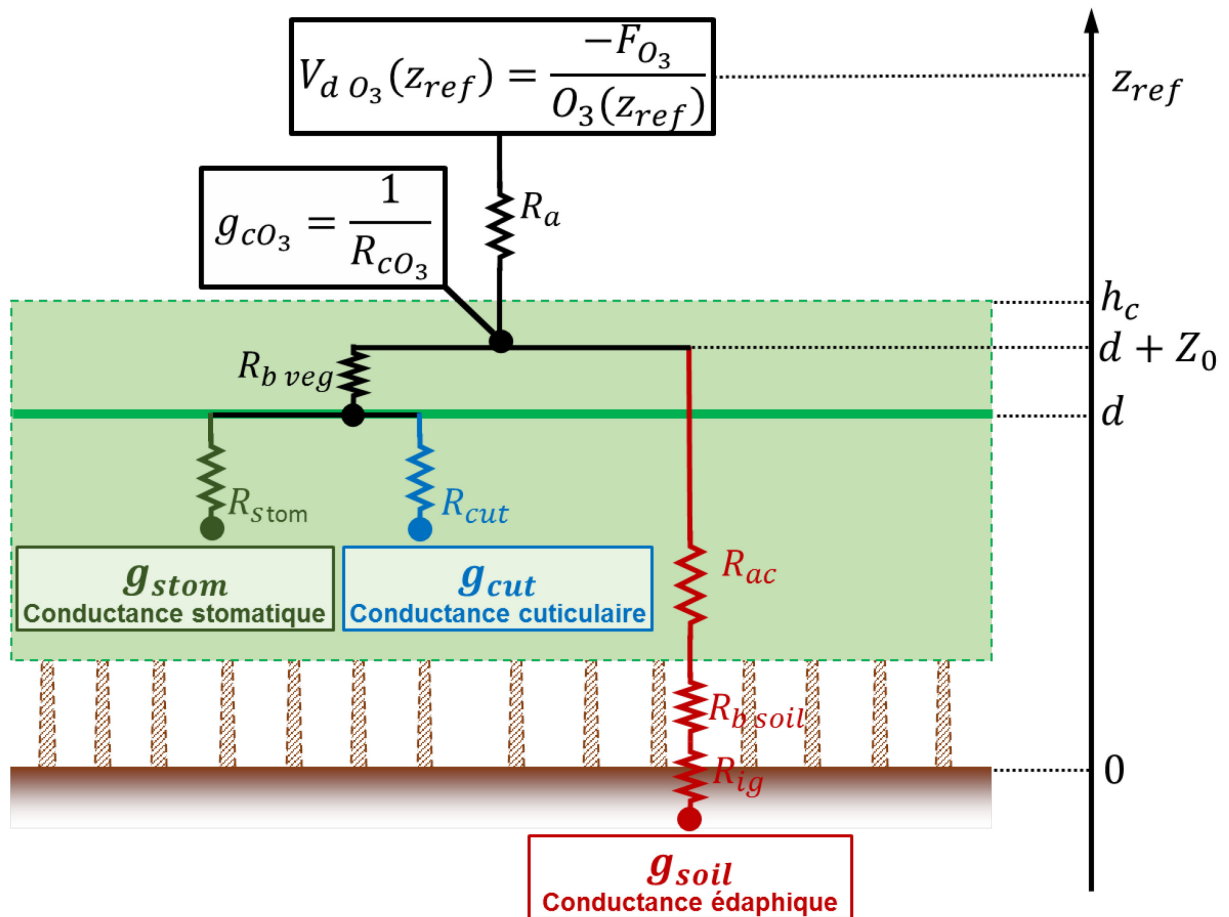


Figure 4-2 : Représentation schématique du modèle physique de dépôt d'ozone avec ses différentes composantes (dépôts stomatique, cuticulaire et édaphique). Sur l'axe vertical, h_c est la hauteur du couvert végétal, d est sa hauteur de déplacement ($\sim 0,75 \cdot h_c$) et Z_0 est sa longueur de rugosité. z_{ref} est la hauteur de référence dans la couche de surface atmosphérique, où sont mesurés les différents flux : ozone, CO_2 , évaporation, chaleur sensible et quantité de mouvement (d'où l'on déduit la vitesse de frottement u^*).

La conductance de dépôt au sol s'exprime comme :

$$g_{soil} = \frac{1}{R_{soil}} = \frac{1}{R_{ac} + R_{b\ soil} + R_{ig}} = \frac{1}{\frac{a}{u^*} + \frac{6.5}{u^*_{soil}} + R_{ig}} = \frac{1}{\frac{a}{u^*} + \frac{b}{u^*} + R_{ig}} = \frac{1}{\frac{A}{u^*} + R_{ig}} \quad (\text{E-10})$$

où R_{ac} (en s m^{-1}) est la résistance aérodynamique du couvert végétal au transfert de l'ozone vers le sol, $R_{b\ soil}$ (en s m^{-1}) est la résistance de la couche quasi-laminaire située au-dessus du sol et R_{ig} (en s m^{-1}) est la résistance intrinsèque du sol au dépôt d'ozone. u^*_{soil} (en m s^{-1}) étant la vitesse de frottement au sol, celle-ci peut s'exprimer comme une fraction constante de la vitesse de frottement u^* au-dessus du couvert (Loubet *et al.*, 2006; Personne *et al.*, 2009). $R_{b\ soil}$ s'exprime donc finalement en fonction de u^* en introduisant la constante b . Les constantes a et b (sans unité), qui contrôlent respectivement R_{ac} et $R_{b\ soil}$, sont deux paramètres empiriques liés à la structure du couvert végétal, qui dépendent implicitement de sa hauteur, de son architecture et de son indice foliaire.

Les travaux de Stella *et al.* (2012a) relatifs au dépôt d'ozone sur sol nu, nous permettent de disposer de valeurs de R_{ig} pour différents types de sols. Ainsi R_{ig} est de l'ordre de 400 s m^{-1} pour les sols sableux comme celui de Bilos. Il est de l'ordre de 200 s m^{-1} pour les sols argileux, en accord avec la valeur de 240 s m^{-1} obtenue par Lamaud *et al.* (2009) pour un site agricole de la région parisienne. Dans ce cas, la valeur de R_{ig} avait été obtenue par déconvolution, à l'aide du modèle physique présenté ici, du dépôt global d'ozone mesuré sur le couvert de maïs.

Les paramètres a et b , eux, ne peuvent pas être fixés *a priori*, faute de références à ce sujet. Ils sont déterminés dans le cadre de la calibration des composantes non stomatiques du modèle, à partir des données nocturnes. La somme $a + b = A$ (qui intervient au numérateur de u^* dans l'équation **E-10**) a ainsi été fixée à une valeur de 1000 (sans unité) pour le site de Bilos.

Plusieurs études expérimentales ont montré que le dépôt cuticulaire d'ozone augmente avec l'humidité relative de l'air (Altimir *et al.*, 2004; Coyle *et al.*, 2009; Gerosa *et al.*, 2009; Lamaud *et al.*, 2009, 2002; Stella *et al.*, 2012b; Zhang *et al.*, 2002). C'est pourquoi les modèles de dépôt intègrent maintenant ce phénomène en exprimant la conductance cuticulaire (g_{cut} en m s^{-1}), ou son inverse la résistance cuticulaire (R_{cut} en s m^{-1}), sous la forme :

$$g_{cut} = \frac{1}{R_{cut}} = \frac{u^* \cdot f(RH)}{R_{cut0}} \quad (\text{E-11})$$

où R_{cut0} (sans unité) est un paramètre empirique caractérisant la surface végétale, qui est déterminé *via* la calibration des composantes non stomatiques du modèle, à partir des données nocturnes (voir section **IV.3**).

RH étant l'humidité relative de l'air (en %), la dépendance du dépôt cuticulaire en fonction de cette variable peut s'exprimer, selon Lamaud *et al.* (2009) et Stella *et al.* (2012b), comme :

$$f(RH) = 1 \quad \text{si } RH < RH_0 \quad \text{(E-12)}$$

$$f(RH) = e^{k.(RH-RH_0)} \quad \text{si } RH > RH_0 \quad \text{(E-13)}$$

où RH_0 est une valeur seuil de l'humidité relative en dessous de laquelle celle-ci n'affecte pas le dépôt cuticulaire.

La valeur de RH_0 a été établie à 60% par Lamaud *et al.* (2009) à partir de mesures effectuées sur un couvert de maïs, et elle s'est avérée valide pour un couvert de blé (Stella *et al.*, 2012b). Cette valeur seuil est souvent interprétée comme caractérisant l'apparition d'un film d'eau sur les surfaces végétales. Néanmoins, Burkhardt et Hunsche (2013) ont montré que l'évapotranspiration des végétaux pouvait induire une condensation rapide d'eau à leur surface, provoquant la formation d'un film d'eau microscopique sur les feuilles ou les aiguilles même à des humidités relatives faibles, de l'ordre de 30%. La valeur de RH_0 peut donc encore faire débat. L'hypothèse d'un dépôt d'ozone au travers de films d'eau a en revanche été confirmée par Potier *et al.* (2015) à l'aide d'un modèle multicouches, montrant la formation du film d'eau et la destruction d'ozone en phase aqueuse.

La valeur du coefficient k de l'exponentielle a été établie à 0,045 par Lamaud *et al.* (2009) sur un couvert de maïs, et elle s'est confirmée pour un couvert de blé (Stella *et al.*, 2012b). *A priori*, nous garderons cette valeur de k , ainsi que celle de 60% pour RH_0 , sur le site de Bilos.

La conductance stomatique pour l'ozone peut théoriquement être estimée à partir de la mesure du flux de vapeur d'eau, selon l'équation de Penman-Monteith (Monteith et Unsworth, 2013) pondérée par le ratio des coefficients de diffusivité moléculaire des deux gaz (Anav *et al.*, 2012; Fares *et al.*, 2013a; Kitao *et al.*, 2014) :

$$g_{stom O_3 PM} = \frac{D_{O_3}}{D_{H_2O}} \frac{\frac{E}{\delta}}{1 + \frac{E}{\delta}(R_a + R_b) \left(\frac{\beta s}{\gamma} - 1\right)} \quad \text{(E-14)}$$

où D_{O_3} et D_{H_2O} ($m^2 s^{-1}$) sont les coefficients de diffusivité moléculaire pour l'ozone et la vapeur d'eau, E est le flux de vapeur d'eau ($kg m^{-2} s^{-1}$), δ le déficit de saturation en vapeur d'eau ($kg m^{-3}$), β le rapport de Bowen (ratio des flux de chaleur sensible et latente), s la pente de la courbe de saturation ($Pa K^{-1}$) et γ la constante psychrométrique ($Pa K^{-1}$).

Cependant, cette méthode n'est valable que si le flux de vapeur d'eau représente seulement la transpiration des végétaux, sans inclure l'évaporation de l'eau du sol, de l'eau de pluie ou de la rosée (Kitao *et al.*, 2014). C'est pourquoi Lamaud *et al.* (2009) proposent de déterminer

la conductance stomatique à partir de la *GPP* (production primaire brute, ou flux d'assimilation de CO_2). Stella *et al.* (2009) ont d'ailleurs montré, sur deux forêts de pins maritimes et notamment sur le site de Bilos, que la conductance stomatique présentait un lien évident avec la *GPP*.

La conductance stomatique ($g_{stom\ O_3}$ en m s^{-1}) peut ainsi s'exprimer selon la relation suivante :

$$g_{stom\ O_3} = \alpha \cdot GPP \quad (\text{E-15})$$

où α (en $\text{m}^3 \mu\text{mol}^{-1}$) est un coefficient empirique dépendant de l'espèce végétale considérée, qui pourra être déterminé de deux façons indépendantes. La *GPP* (en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) peut être déduite des mesures du flux net de CO_2 suivant la méthode développée par Kowalski *et al.* (2003, 2004). Elle s'exprime alors comme :

$$GPP = \frac{a_1 \cdot PAR}{a_2 + PAR} \quad (\text{E-16})$$

où le *PAR* (en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) est le rayonnement photosynthétiquement actif, et a_1 et a_2 sont des coefficients déterminés sur une base journalière par la régression non linéaire entre le flux total de CO_2 mesuré et le *PAR*.

D'après Lamaud *et al.* (2009), le coefficient α de l'équation **E-15** peut être déterminé par la régression entre *GPP* et $g_{stom\ O_3\ PM}$ en conditions sèches (après plusieurs jours sans pluie et pour des $RH < 60\%$). Il est ensuite étendu aux conditions humides pour modéliser $g_{stom\ O_3}$ à partir de la *GPP* lorsque l'équation de Penman-Monteith n'est plus valide. Il vient alors :

$$g_{stom\ O_3} = \alpha_{PM} \cdot GPP \quad (\text{E-17})$$

Une autre approche peut consister à estimer directement la conductance stomatique pour l'ozone à partir de la conductance globale de canopée $g_{c\ O_3}$ corrigée des conductances de dépôt non stomatiques. Ainsi, à partir de l'équation **E-9**, on peut écrire :

$$g_{stom\ O_3} = ((g_{c\ O_3} - g_{soil})^{-1} - R_{b\ veg})^{-1} - g_{cut} \quad (\text{E-18})$$

où $g_{c\ O_3}$ est obtenue par la mesure des flux d'ozone (équation **E-7**) et g_{soil} et g_{cut} sont modélisées à l'aide des équations **E-10** et **E-11** à **E-13**, respectivement.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les différents paramètres empiriques des équations **E-10** à **E-13** seront déterminés *via* la calibration du modèle en conditions nocturnes, où le dépôt stomatique est supposé négligeable (Coyle *et al.*, 2009). Finalement, pour les données diurnes, il sera possible de relier $g_{stom\ O_3}$ issue de l'équation **E-18** à la *GPP* de l'écosystème, de façon analogue à l'équation **E-17**, sous la forme :

$$g_{stom\ O_3} = \alpha_{O_3} \cdot GPP \quad (\text{E-19})$$

IV.3) Nouvelle paramétrisation du dépôt cuticulaire

Le module de dépôt cuticulaire, développé initialement pour un couvert de maïs, a très vite montré ses limites sur le couvert de pins maritimes, en raison des valeurs plus élevées de la vitesse de frottement (u^*) rencontrées sur ce site. En effet, de par la rugosité plus importante de la forêt, les valeurs de u^* y sont environ deux fois plus fortes que sur le maïs. Ceci nous a permis de mettre en évidence une trop grande sensibilité de la paramétrisation de la conductance cuticulaire (g_{cut}) à u^* (équation E-11). C'est ce qu'illustre la **Figure 4.3**, où l'on voit nettement qu'en conditions à la fois humides et venteuses (cf. par exemple les DOY 141-142 sur la **Figure 4.3.c**), le modèle surestime fortement les mesures (**Figure 4.3.a**) du fait d'une trop forte contribution du dépôt cuticulaire modélisé (**Figure 4.3.b**).

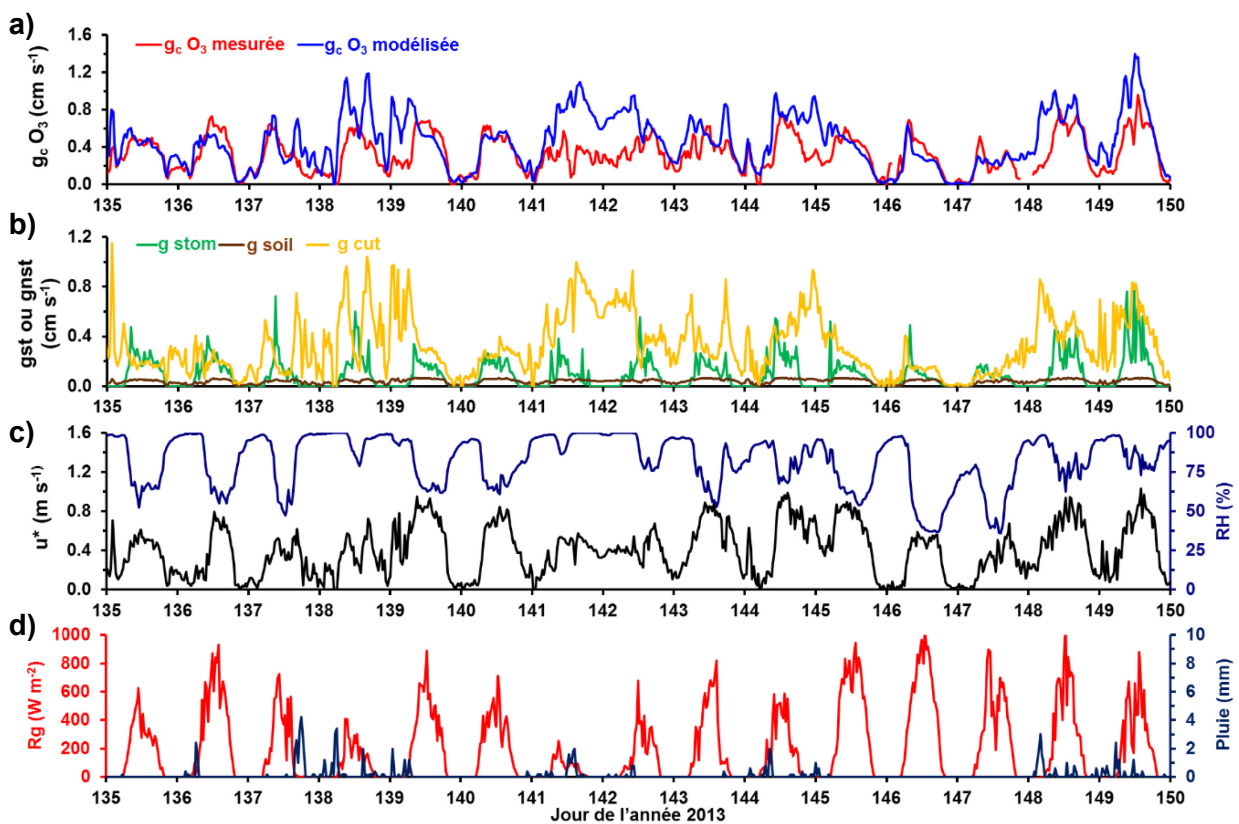


Figure 4-3 : Séries temporelles **a)** des dépôts d'ozone mesuré et simulé par le modèle, **b)** des trois composantes du modèle, avec le module de dépôt cuticulaire initial, **c)** de la vitesse de frottement (u^*) et de l'humidité relative de l'air (RH), **d)** du rayonnement global (R_g) et de la pluviométrie, obtenus sur le site de Bilos en mai 2013.

Dans le modèle de la **Figure 4.3**, la valeur du paramètre R_{cut0} (équation **E-11**), calibré en conditions nocturnes sèches (équation **E-12**), est de 350, une valeur très proche de celle obtenue par Lamaud *et al.* (2009), sur le maïs (380). Des tests ont montré que l'on pouvait mieux reproduire les données des DOY 141-142 en augmentant la valeur de R_{cut0} (à 2000), pour réduire le poids du dépôt cuticulaire. Mais c'est alors pour l'ensemble des autres données que le modèle sous-estimerait fortement les mesures.

Le formalisme de l'équation **E-11** s'avère donc incapable de reproduire l'ensemble des données, des conditions sèches aux conditions humides et venteuses. C'est pourquoi nous l'avons remis en cause, en introduisant un schéma résistif plus adapté à la représentation du couvert dans le modèle « big leaf » (**Figure 4.2**).

Dans ce nouveau formalisme, nous exprimons la résistance cuticulaire comme la somme de deux résistances en série, afin de dissocier :

(i) l'effet de u^* , qui contrôle le transfert d'ozone à l'intérieur du couvert, du sommet de la canopée (h_c) jusqu'à l'interface ($d + Z_0$) où s'effectuent les échanges entre atmosphère et canopée.

(ii) l'effet spécifique de RH sur la résistance intrinsèque de la surface des feuilles ou des aiguilles au dépôt d'ozone

La conductance cuticulaire s'exprime alors comme :

$$g_{cut} = \frac{1}{R_{cut}} = \frac{1}{R_{ac'} + R_{il}} \quad (\text{E-20})$$

$$\text{avec : } R_{ac'} = \frac{A'}{u^*} \quad (\text{E-21})$$

$$R_{il} = R_{cut0} \quad \text{si } RH < RH_0 \quad (\text{E-22})$$

$$R_{il} = \frac{R_{cut0}}{e^{k.(RH - RH_0)}} \quad \text{si } RH > RH_0 \quad (\text{E-23})$$

où A' (sans unité) est un paramètre empirique lié à la structure du couvert végétal (comme le paramètre A dans l'équation **E-10**). Sa valeur a été établie à 120 (sans unité) pour le site de Bilos, *via* la calibration du modèle sur les données nocturnes.

Les résultats obtenus avec ce nouveau module de dépôt cuticulaire sont présentés dans la **Figure 4.4**. On y voit clairement, en regard de la **Figure 4.3**, que cette nouvelle version du modèle reproduit bien mieux le dépôt d'ozone mesuré, que ce soit en conditions sèches ou en conditions humides et venteuses.

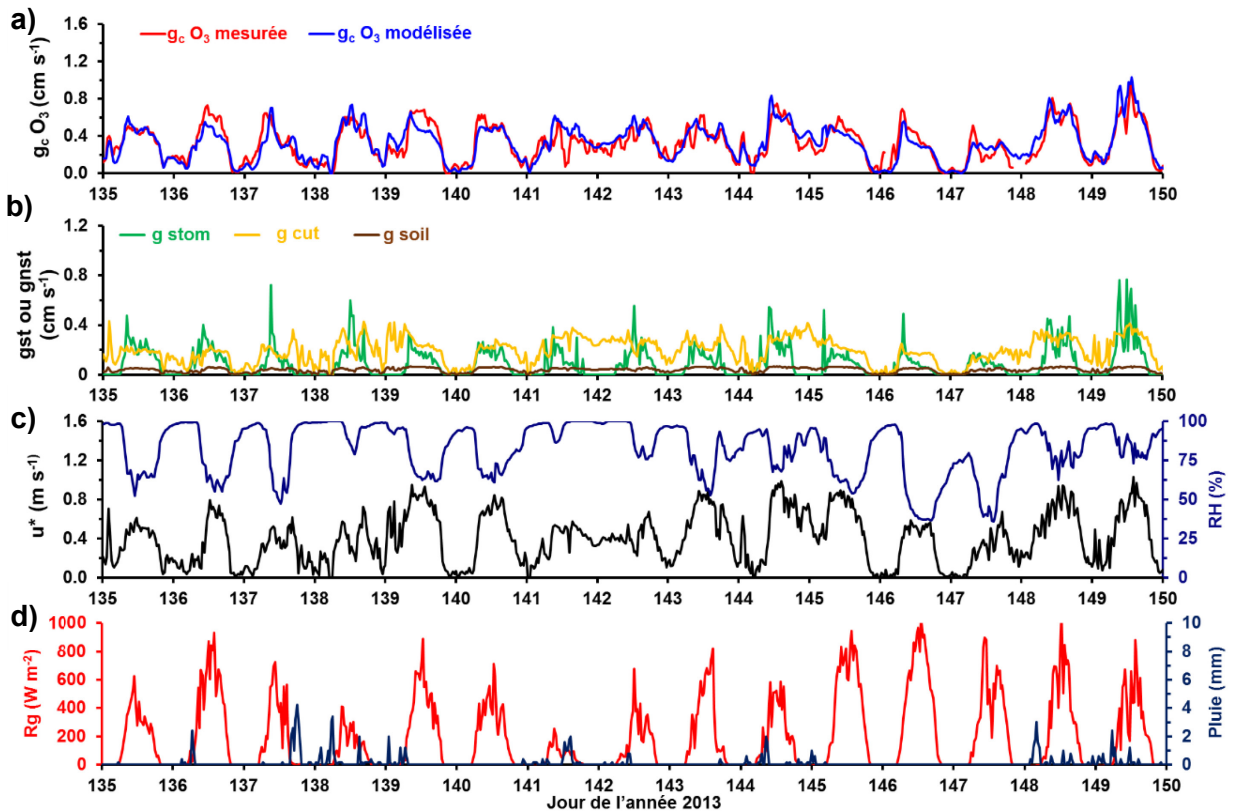


Figure 4-4 : Séries temporelles **a)** des dépôts d'ozone mesuré et simulé par le nouveau modèle, **b)** des trois composantes du modèle, avec le nouveau module de dépôt cuticulaire, **c)** de la vitesse de frottement (u^*) et de l'humidité relative de l'air (RH), **d)** du rayonnement global (R_g) et de la pluviométrie, obtenus sur le site de Bilos en mai 2013.

IV.4) Nouvelle paramétrisation du dépôt stomatique

Après la calibration du modèle de dépôt non stomatique sur les données nocturnes, la seconde étape de la modélisation consiste à calibrer le module de dépôt stomatique, sur les données diurnes, en fonction de la *GPP* de l'écosystème. Pour cela, il est théoriquement possible d'utiliser l'équation **E-17** ou l'équation **E-19**. Néanmoins, il s'est avéré que la première approche, qui utilise l'équation de Penman-Monteith pour déterminer le coefficient α_{PM} , ne pouvait pas s'appliquer sur le site de Bilos. En effet, sur ce site situé en Landes humides, la présence d'une nappe phréatique proche de la surface (voir section **III.1.1**) fait qu'une fraction non négligeable du flux d'évapotranspiration provient du sol et de la litière qui jonche sa surface. Dans ce type de situation, l'équation de Penman-Monteith, en intégrant cette évaporation non stomatique, donne des valeurs anormalement élevées de $g_{stom\ O_3\ PM}$. Celles-ci sont d'ailleurs généralement supérieures à la conductance totale de dépôt d'ozone mesurée ($g_{c\ O_3}$), ce qui est physiquement impossible. Toutefois, si les valeurs du coefficient α_{PM} sont ici nécessairement surestimées, nous verrons qu'elles peuvent apporter une information pertinente sur l'évolution de l'écosystème au cours de l'année.

Pour la calibration du module de dépôt stomatique, nous avons donc décidé d'utiliser la seconde méthode proposée, qui passe par la détermination du coefficient α_{O_3} de l'équation **E-19**. A partir de la régression entre $g_{stom\ O_3}$ (issue de l'équation **E-18**) et *GPP*, sur un jeu de données de calibration (mai 2013), la valeur de α_{O_3} a été établie à $160\ m^3\ mol^{-1}$. Mais si cette valeur s'est avérée valide pour la majeure partie de l'année 2014 et le début de l'année 2015, il nous est apparu qu'elle induisait une forte surestimation du modèle de juin à août 2015. Pour en comprendre la cause, nous avons alors déterminé α_{O_3} sur une base journalière, afin d'analyser son évolution intra-annuelle, qui pouvait être due aux conditions météorologiques ou à la phénologie du couvert. A titre de comparaison, nous avons déterminé de même le coefficient α_{PM} sur une base journalière. Nous noterons $\alpha_{D\ O_3}$ et $\alpha_{D\ PM}$ les coefficients ainsi obtenus, dont les variations inter-journalières sont représentées dans la **Figure 4.5**, en regard de paramètres explicatifs de ces variations.

On notera d'abord sur la **Figure 4.5.a** l'excellent accord entre les variations de $\alpha_{D\ O_3}$ et celles de $\alpha_{D\ PM}$, bien que ce dernier soit plus élevé (de l'ordre d'un facteur 2) pour les raisons déjà évoquées. Cet accord mérite d'être souligné car la détermination de ces deux coefficients repose sur des méthodes totalement indépendantes, l'une basée sur la mesure des flux d'ozone, l'autre sur la mesure des flux de vapeur d'eau.

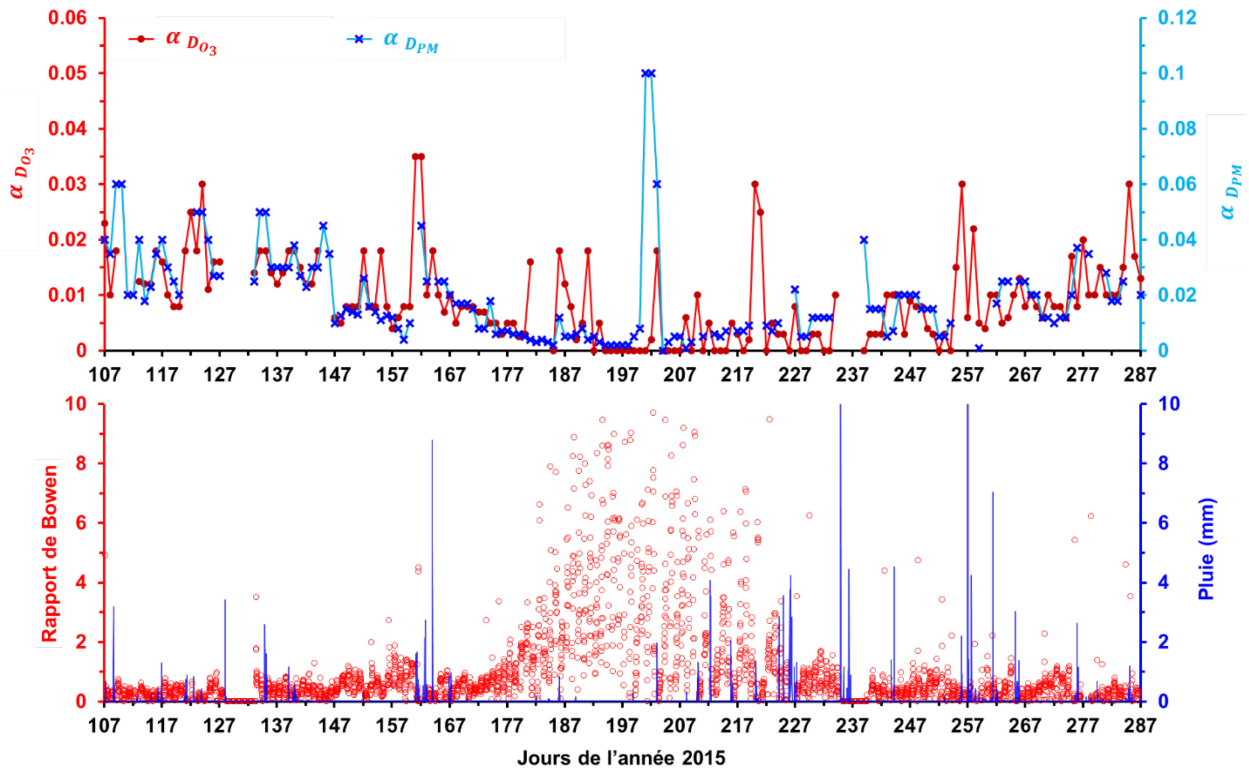


Figure 4-5: Evolution **a)** des coefficients $\alpha_{D O_3}$ et $\alpha_{D PM}$ (soit α_{O_3} et α_{PM} établis sur une base journalière) et **b)** de la pluviométrie et du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux d'évaporation), obtenus sur le site de Bilos en 2015. Sur la Figure **a)**, on notera que l'échelle du coefficient $\alpha_{D PM}$ est le double de celle de $\alpha_{D O_3}$.

Quant à la raison des variations intra-annuelles de ces coefficients, on la trouve, **Figure 4.5.b**, dans l'évolution du rapport de Bowen (Bo), un indicateur du statut hydrique de la parcelle de pins, en lien avec la pluviométrie. On voit en effet que la déflation des coefficients α s'amorce fin mai lorsque le Bo commence à augmenter, et s'interrompt provisoirement autour du DOY 161 suite à un épisode pluvieux. Elle reprend ensuite de façon très prononcée avec l'augmentation drastique du Bo , pour s'atténuer finalement au cours du mois d'août lorsque les pluies reprennent. Il faut souligner que cette dynamique n'apparaît pas en 2014, où des pluies abondantes en juillet et août ont maintenu le Bo à des valeurs inférieures à 1. De ce fait, les coefficients α ne présentent pas en juillet et août 2014 la déflation observée sur la même période en 2015. Par contre, pour l'année 2014, c'est en septembre que le même phénomène se produit, une quasi absence de pluie provoquant une augmentation du Bo et une déflation des coefficients α . Il apparaît donc clairement que la variation de ces coefficients est liée aux conditions météorologiques, différentes d'une année à l'autre, et non à la phénologie propre des pins, qui présente elle le même cycle chaque année. Il reste cependant à savoir comment ceci peut être intégré dans notre modèle, autrement dit de quel(s) paramètre(s) doit-on faire dépendre le coefficient α .

L'analyse des variations de ce coefficient, à l'échelle journalière mais aussi à l'échelle semi-horaire (inversion de l'équation **E-19**), en fonction de différents paramètres (Bo , température et humidité de l'air, humidité du sol, ...) a révélé que c'est avec le déficit de saturation (δ) - en fait son inverse - que l'on obtient la meilleure corrélation. Plusieurs auteurs (Loustau *et al.*, 1996; Stella *et al.*, 2009) ont montré que ce paramètre avait un effet prononcé sur les flux de CO_2 et de vapeur d'eau du pin maritime. L'effet de δ sur la conductance stomatique s'explique par le fait que le pin est une espèce isohydrique, c'est-à-dire que cette essence a tendance à conserver son potentiel hydrique constant. Sous l'effet d'un fort déficit de saturation, le pin va donc avoir tendance à fermer ses stomates afin de maintenir son potentiel hydrique constant, de façon à se prévenir des dégâts qui pourraient lui être infligés à cause du fort gradient de potentiel hydrique. Ceci explique pourquoi la conductance stomatique du pin maritime diminue lors de fortes chaleurs combinées à un stress hydrique. Au vu de ces précédents travaux et de nos propres observations, nous intégrerons donc le déficit de saturation dans notre modèle, en réécrivant l'équation **E-19** sous la forme suivante :

$$g_{stom\ O_3} = \alpha_{O_3}' \cdot \frac{GPP}{\delta} \quad (\text{E-24})$$

Les résultats obtenus avec ce nouveau modèle (noté V3) sont présentés dans la **Figure 4.6**, en regard de ceux issus des versions utilisant α_{O_3} constant (V1) ou $\alpha_{D\ O_3}$ (V2).

La confrontation du modèle V1 aux mesures montre que dès la mi-mai (**Figure 4.6.a**), le modèle surestime souvent les mesures en milieu de journée, indiquant un défaut du module de dépôt stomatique. Ceci n'est cependant pas vrai les DOY 139 et 140, deux jours pluvieux où la composante stomatique a moins de poids. Le problème devient beaucoup plus aigu mi-juin (**Figure 4.6.f**) et va se renforcer encore entre fin juin et fin août (pas illustré ici). Dans la version 2 du modèle (**Figures 4.6.b et 4.6.g**), le problème est corrigé, mais de façon artificielle. L'utilisation du coefficient $\alpha_{D\ O_3}$ permet de recalibrer le modèle jour par jour, mais de manière totalement empirique, et sans modifier bien sûr sa dynamique intra-journalière qui pose aussi problème. Cette approche purement empirique permettrait d'utiliser le modèle pour partitionner le dépôt d'ozone, au jour le jour, entre ses trois composantes, mais elle ne permet pas de l'utiliser en mode prédictif. En particulier, elle ne serait d'aucune utilité pour détecter des épisodes chimiques, en confrontant modèle et mesures, comme expliqué dans la section **IV.1**. Avec l'introduction de δ , qui fait sens, le modèle V3 (**Figures 4.6.c et 4.6.h**) permet lui de reproduire les dynamiques inter-journalière et intra-journalière des dépôts d'ozone mesurés, avec une valeur unique du coefficient α_{O_3}' ($550 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ en l'occurrence). C'est cette nouvelle version du modèle qui sera utilisée dans l'article 3 (section **V.4**) pour détecter dans les flux d'ozone les épisodes chimiques susceptibles de se produire à Bilos durant l'été.

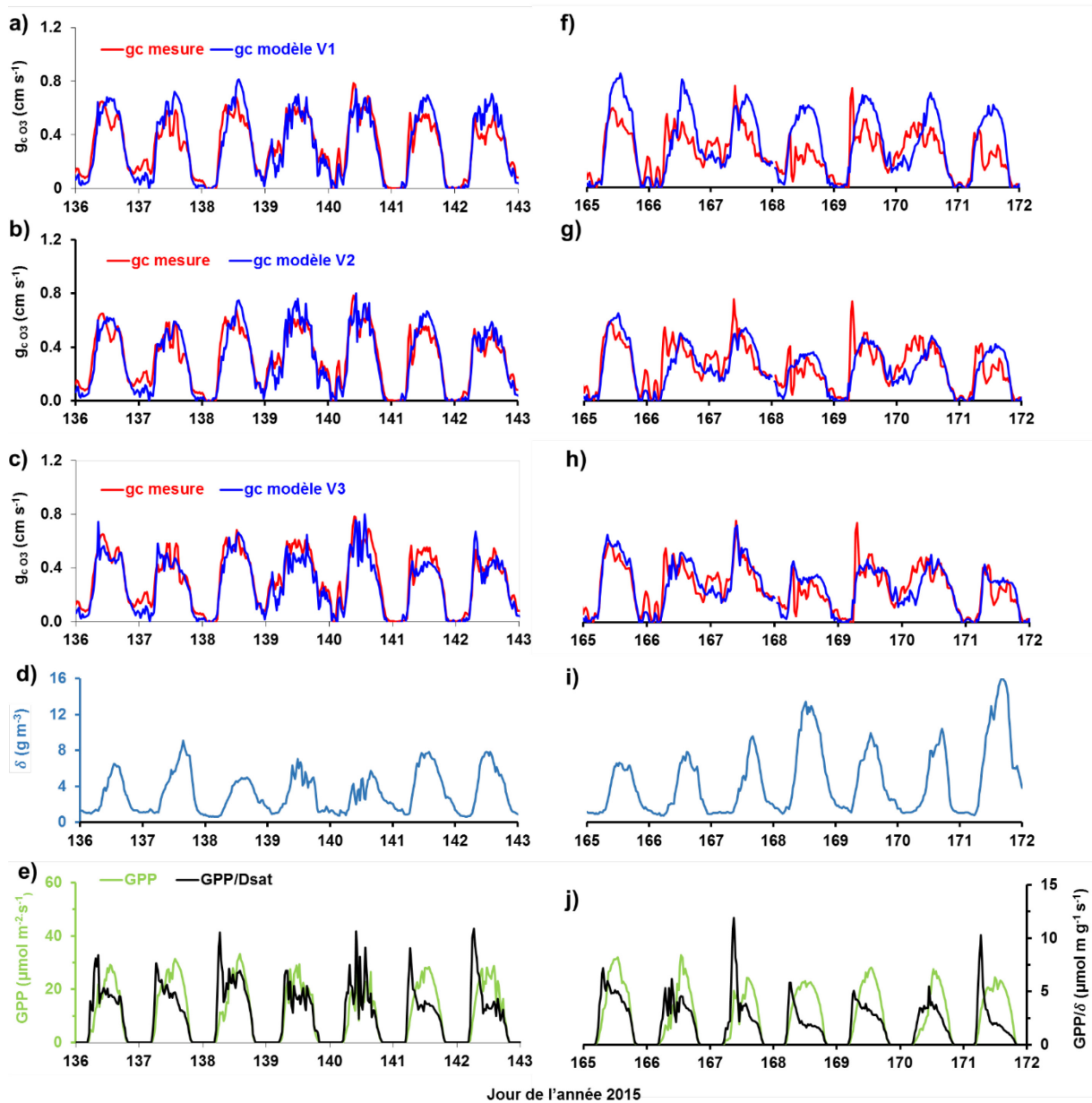


Figure 4-6 : Séries temporelles **a)** et **f)** des dépôts d'ozone mesurés et simulés par le modèle V1, **b)** et **g)** des dépôts d'ozone mesurés et simulés par le modèle V2, **c)** et **h)** des dépôts d'ozone mesurés et simulés par le modèle V3, **d)** et **i)** du déficit de saturation en vapeur d'eau (δ en g m^{-3}) et **e)** et **j)** de la GPP et du ratio GPP/δ , obtenus en mai et juin 2015.

Dans le modèle V1, $g_{stom\ O_3}$ est issu de l'équation **E-19**, avec α_{O_3} constant ($160\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$)

Dans le modèle V2, $g_{stom\ O_3}$ est issu de l'équation **E-19**, avec α_{O_3} journalier ($\alpha_{D\ O_3}$ **Fig. 4.5**).

Dans le modèle V3, $g_{stom\ O_3}$ est issu de l'équation **E-24**, avec $\alpha_{O_3}' = 550 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}\ \text{mol}^{-1}$.

Chapitre 5

Résultats

Chapitre V) Résultats

V.1) Présentation d'ensemble des résultats

Une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail est présentée dans cette partie afin de fournir dans un premier temps une vue d'ensemble cohérente des résultats, proposée de façon plus détaillée dans les articles. Un des résultats marquants de ce travail, pris ici comme point d'introduction, est l'observation des épisodes nocturnes de formation de nouvelles particules (NPF) durant les campagnes menées en 2014 et 2015. Des exemples typiques de ces épisodes sont représentés sur la **Figure 5.1**, où des courbes en forme caractéristique de banane (communément appelées « banana plot ») qui traduisent la NPF sont clairement observables (voir la section **I.2.3.a** pour plus de détails sur les banana plot). La liste de l'ensemble des épisodes de NPF observés en 2014 et 2015 est proposée dans les **articles 1 et 2** (sections **V.2** et **V.3**). Au cours de la campagne menée durant l'été 2014, la fréquence d'apparition des NPF (définie comme le nombre de nuits où une NPF a été observée rapportée au nombre total de nuits) était de l'ordre de 25%, contre 55% pour l'été 2015. La différence significative de l'occurrence des NPF entre ces deux années est discutée plus tard dans cette section, ainsi que les implications atmosphériques qui en découlent.

L'étude détaillée de ces épisodes montre qu'une NPF est systématiquement précédée d'une modification des paramètres météorologiques et physico-chimiques, comme cela peut être observé sur la **Figure 5.1**. En effet, que la NPF s'amorce à la tombée de la nuit, alors que (i) le rayonnement solaire a fortement diminué, (ii) la température, la concentration en ozone et la vitesse du vent ont commencé à diminuer et (iii) l'humidité relative de l'air et la concentration en monoterpènes ont commencé à augmenter. De même, nous pouvons observer qu'au moment où la NPF commence, la couche limite nocturne a déjà commencé à se développer comme en témoigne l'augmentation de l'indicateur de stabilité atmosphérique $1/u^*$, où u^* est la vitesse de frottement.

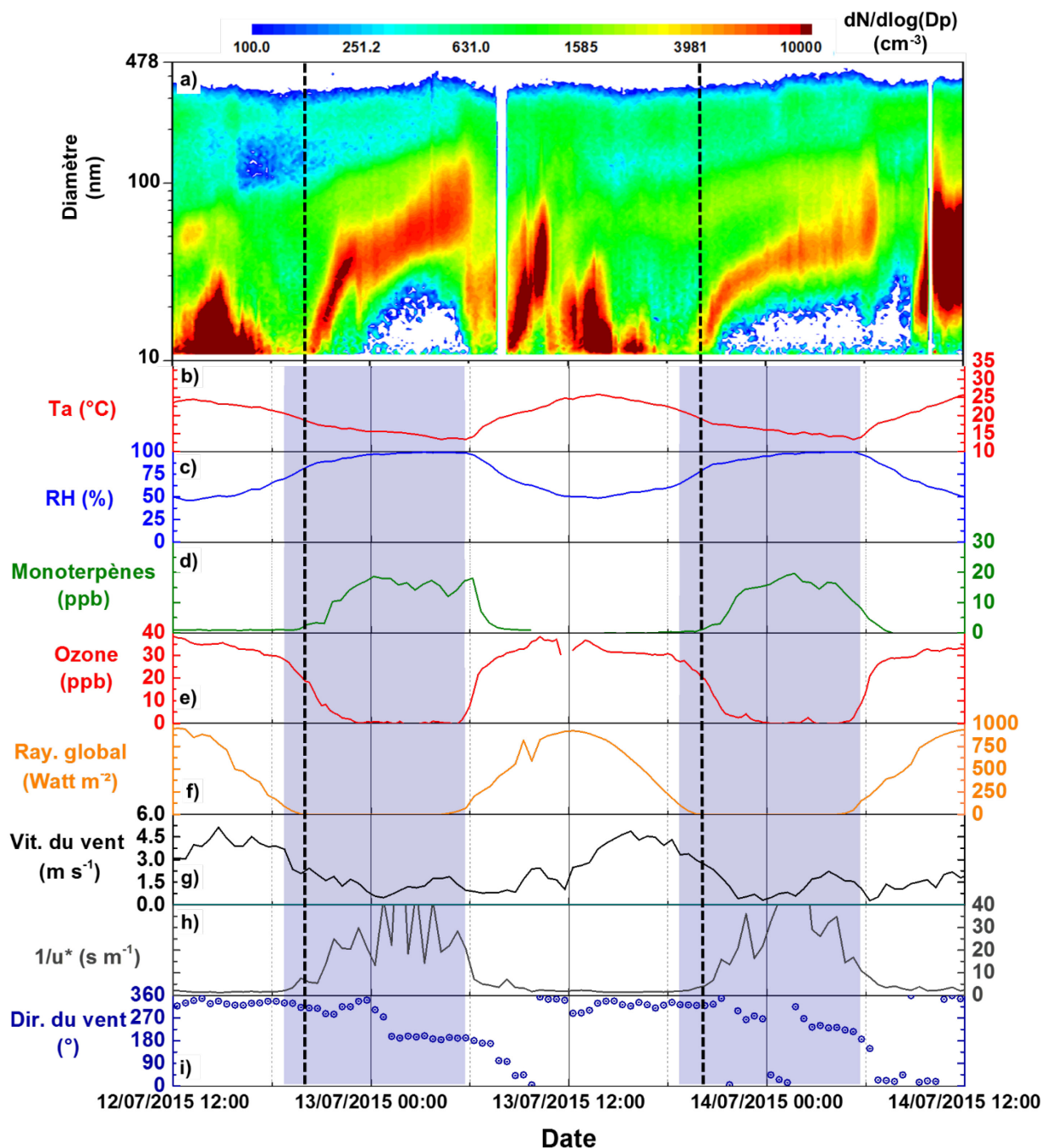


Figure 5-1 : Séries temporelles obtenues au cours du mois de juillet 2015 **a)** de la distribution granulométrique des particules (entre 10 et 478 nm), montrant deux exemples de NPF nocturnes observés sur le site de Bilos, **b)** de la température de l'air (T_a) en $^{\circ}\text{C}$, **c)** de l'humidité relative (RH) en %, **d)** de la concentration en monoterpènes en ppb, **e)** de la concentration d'ozone en ppb, **f)** du rayonnement global (Ray. Global) en Watt m^{-2} , **g)** de la vitesse du vent (Vit. du vent) en m s^{-1} , **h)** de l'inverse de la vitesse de frottement ($1/u^*$) en s m^{-1} et **i)** de la direction du vent (Dir. du vent) en $^{\circ}$. Le fond bleu sur les graphiques **b)** à **i)** illustre la période nocturne (définie selon la période où $R_g < 50 \text{ Watt m}^{-2}$).

La **Figure 5.1** illustre aussi qu'il y a un décalage temporel entre le moment où ces paramètres varient et le début de la NPF (détectée par le SMPS), qui est de l'ordre de 1 à 2 heures. Dans notre étude, il ne faut pas occulter que les mesures effectuées avec le SMPS ne permettent pas d'observer les premières étapes de la NPF (*i.e.* la nucléation), car celui-ci ne peut mesurer la distribution granulométrique des particules qu'à partir d'un diamètre de 10 nm. Néanmoins, les premières étapes de la NPF étant reconnues comme très rapides (Chandra *et al.*, 2016; Kirkby *et al.*, 2016; Kulmala *et al.*, 2014), nous pouvons envisager qu'il y a bien un décalage temporel entre la nucléation à l'origine de la NPF et les différents paramètres physico-chimiques et météorologiques. Ce décalage pourrait ainsi correspondre au temps nécessaire pour que les conditions physico-chimiques et météorologiques requises pour la NPF se mettent en place.

Les épisodes de NPF rapportés jusqu'ici dans la littérature sont quasi-exclusivement observés le jour, ce qui rend ces résultats particulièrement originaux (Cusack *et al.*, 2013; Größ *et al.*, 2015; Kulmala *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2008; Manninen *et al.*, 2010; Vehkamäki *et al.*, 2004; Wehner *et al.*, 2007; Wonaschütz *et al.*, 2015). Le schéma actuellement retenu pour décrire la NPF se déroulant le jour est basé sur la formation de clusters d'acide sulfurique, qui peuvent aussi inclure des molécules d'eau, des amines ou encore des produits d'oxydation de monoterpènes (Almeida *et al.*, 2013; Andreae, 2013; Kulmala, 2003; Riccobono *et al.*, 2014). Or, la production d'acide sulfurique est directement dépendante du rayonnement solaire (voir section **I.2.3.a**). Il est donc peu probable que le schéma qui s'applique à la NPF diurne soit directement applicable à la NPF nocturne.

Le site d'étude se situant proche de l'océan Atlantique, les mécanismes à l'origine de la NPF nocturne pourraient impliquer des composés halogénés, notamment iodés, car leur capacité à nucléer est reconnue (Kamilli *et al.*, 2016; O'dowd et Hoffmann, 2005). Cependant, l'étude de la direction du vent et des rétro-trajectoires des masses d'air n'a pas montré d'influence particulière de l'origine des masses d'air sur la NPF. De plus, les NPF se déroulant au sein de la couche limite nocturne stratifiée, il est proposé que ces épisodes soient plutôt influencés par les émissions locales que par les composés présents dans les masses d'air advectées. Il est donc peu probable que l'origine de la NPF observée dans la forêt soit directement issue des émissions atmosphériques de l'océan Atlantique (**article 1**).

L'absence d'influence de l'origine de la masse d'air permet également de rejeter l'implication de composés anthropiques dans la NPF, comme l'attestent également les très faibles niveaux de NO_x (quelques ppb) mesurés sur le site de Bilos (voir le détail des valeurs dans les **articles 1 et 2**). Aussi, le pin maritime étant avéré comme fortement émetteur de monoterpènes, la NPF nocturne pourrait donc principalement être associée à l'oxydation des monoterpènes. En

effet, il a été récemment démontré en chambre de simulation atmosphérique que les molécules fortement oxydées issues de l'ozonolyse de l' α -pinène pouvaient à elles seules induire la formation de nouvelles particules (Kirkby *et al.*, 2016; Tröstl *et al.*, 2016).

Pour documenter cette question, les concentrations en monoterpènes ont été suivies durant chacune des campagnes de mesures. Une partie des résultats est représentée sur la **Figure 5.2**. Au cours de chaque campagne, un cycle diurne a clairement été observé, expliqué par la variation de la hauteur de la couche de surface et du niveau de concentrations d'oxydants. En effet, le pin maritime est une espèce dont les émissions de monoterpènes dépendent uniquement de la température (Kesselmeier et Staudt, 1999; Simon *et al.*, 1994). Ainsi, le pin maritime émet des monoterpènes aussi bien le jour que la nuit, bien que ces émissions soient théoriquement plus faibles la nuit. Cependant, au cours de la nuit, la stratification de l'atmosphère concentre les émissions de monoterpènes près de la surface, alors qu'elles sont « diluées » dans l'ensemble de la couche de mélange au cours de la journée. De plus, les niveaux d'oxydants (en particulier du radical OH et de l'ozone) sont *a priori* plus faibles la nuit. Ainsi, l'oxydation et la dilution des terpènes étant plus faibles la nuit, cela explique que les concentrations en monoterpènes y soient plus élevées.

Comme rapportée dans les études précédentes menées dans la forêt des Landes (Riba *et al.*, 1987; Simon *et al.*, 1994), la spéciation des monoterpènes à Bilos est largement dominée par l' α -pinène (environ 55%) et le β -pinène (environ 35%). Notons que des traces de d-limonène, $^3\Delta$ -carène et camphène ont aussi été relevées sur le site de Bilos.

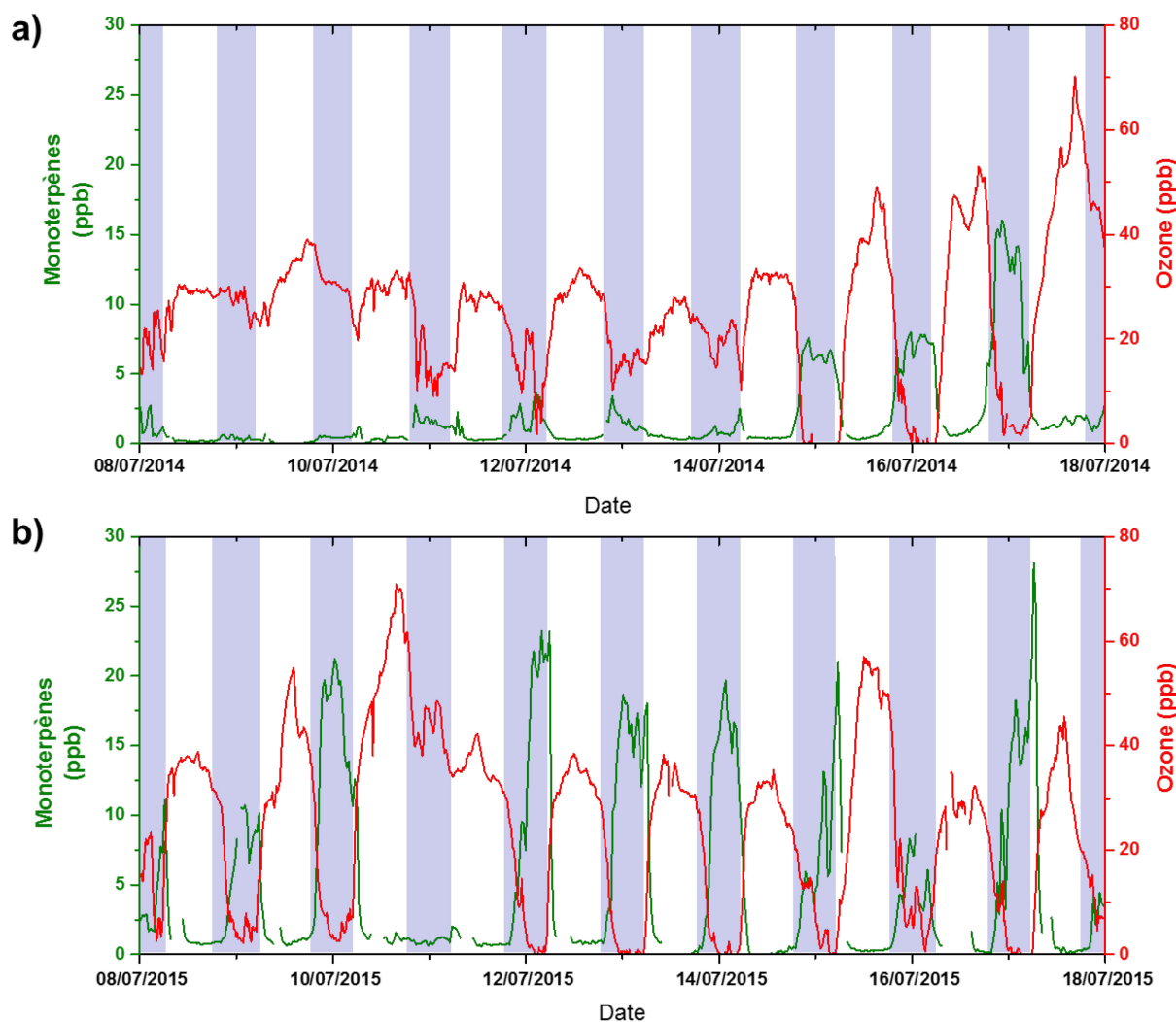


Figure 5-2 : Séries temporelles des concentrations en monoterpènes (en ppb) et en ozone (en ppb) mesurées au cours des mois de juillet **a)** 2014 et **b)** 2015

Les concentrations en monoterpènes étaient bien plus élevées au cours de l'été de 2015 (comparées à l'été 2014), cette différence est vraisemblablement due aux conditions météorologiques encore plus favorables à l'émission de COVB (section I.2.1.a). En effet, les températures étaient beaucoup plus élevées et associées à un stress hydrique/thermique (voir la présentation plus détaillée des conditions météorologiques dans l'article 3 - section V.4) en 2015. Or, un tel stress peut induire une augmentation des émissions de monoterpènes, expliquant les concentrations plus élevées mesurées en 2015 (Cheng *et al.*, 2007; Kleist *et al.*, 2012; Laothawornkitkul *et al.*, 2009; Peñuelas et Staudt, 2010). Cette différence, mise en regard de la fréquence plus importante de NPF au cours de la campagne de 2015, montre que les monoterpènes jouent un rôle déterminant dans la formation de particules sur le site de Bilos.

Une analyse approfondie des paramètres décrivant les conditions pour lesquelles la NPF est observée a été menée. Les conditions qui favorisent la NPF en forêt des Landes ont ainsi pu être déterminées en séparant les nuits en trois catégories distinctes, selon la présence (ou l'absence) de NPF. Ainsi, une première catégorie regroupe les nuits où un épisode de NPF est clairement identifié. Une seconde catégorie est définie par la présence d'un faible épisode de NPF associé ou non à un grossissement d'un mode de particules observé au préalable. La dernière catégorie regroupe des nuits où aucun évènement particulier n'a été relevé. Des exemples de nuits appartenant à chacune des catégories sont présentés dans l'**article 1**. Les profils moyens de l'ensemble des paramètres suivis pour chaque catégorie, ont permis de dégager des tendances concernant les conditions les plus favorables aux épisodes de NPF. Ainsi, il est clairement établi que la NPF a été favorisée par des températures plus élevées, qui correspondent logiquement aux nuits les plus sèches (où l'humidité relative est plus faible, voir **article 1**). De plus, les concentrations en ozone sont en moyenne plus faibles alors que celle des monoterpènes est plus élevée les nuits où la NPF est observée. La diminution de la concentration en ozone pourrait alors être expliquée par sa réaction avec les monoterpènes, qui serait d'autant plus importante les nuits présentant des épisodes de NPF. Le détail des conditions favorisant la NPF est présenté dans l'**article 1**.

Cependant il ne faut pas occulter ici que la NPF n'est pas le seul processus impliqué dans la formation d'AOS. En effet, des processus de condensation et de coagulation peuvent aussi se dérouler indépendamment de la NPF (voir section **I.2.3.a** pour les processus de formation d'AOS). Parfois, il peut arriver que les conditions physico-chimiques semblent adéquates pour induire une NPF (forte concentration de monoterpènes, de produits d'oxydation, stabilité atmosphérique élevée, etc.), mais que nous observons seulement un grossissement de particules préexistantes. C'est par exemple le cas lors de la nuit du 09 au 10 juillet 2015, où la concentration en monoterpènes est particulièrement élevée, et celle en ozone proche de zéro, justifiant que nous pourrions suspecter la présence de NPF. Or, seul un grossissement de particules préexistantes est observé au cours de cette période. Ce résultat illustre bien que la formation d'AOS en forêt des Landes s'étend au-delà des processus de NPF, qui sont mis en avant ici.

Une anti-corrélation nette entre l'ozone et les monoterpènes est mesurée et peut être observée sur les séries chronologiques de l'ozone au regard de celles des monoterpènes, comme présenté sur la **Figure 5.2**. La **Figure 5.3.a** illustre également cette anticorrélation et suggère une réactivité entre l'ozone et les monoterpènes. Afin d'étudier cette réactivité, l'évolution du rapport entre les concentrations en α - et en β -pinène constitue un outil particulièrement approprié. En effet, sachant que la variation du rapport entre α - et β -pinène à l'émission n'est

pas significative -voire inexistante- (Simon *et al.*, 1994), l'évolution du rapport des concentrations entre ces deux monoterpènes peut renseigner sur leur réactivité vis-à-vis des différents oxydants de l'atmosphère.

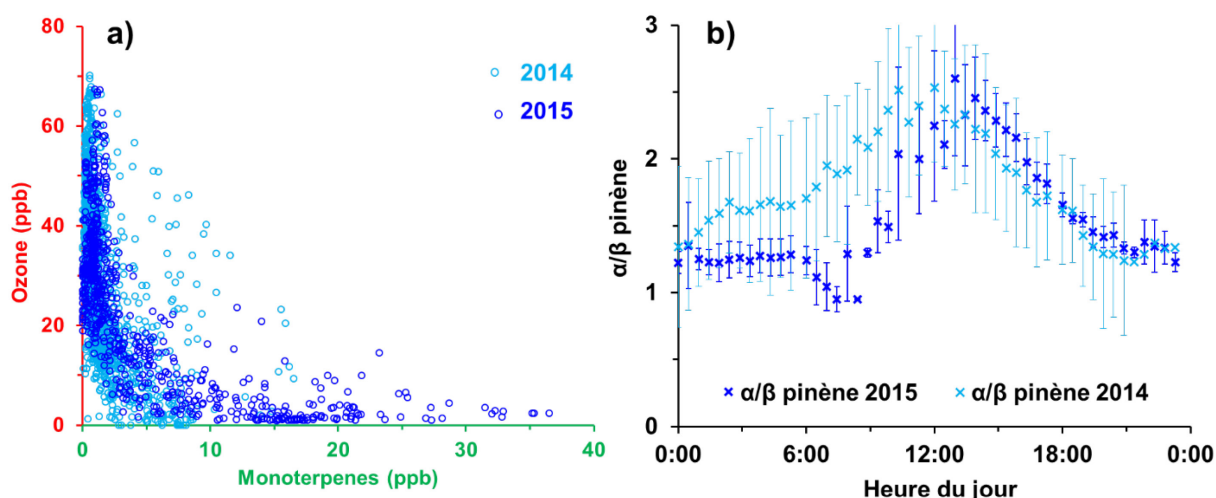


Figure 5-3 : a) Concentration d'ozone (en ppb) en fonction de la concentration en monoterpènes (en ppb). b) Profil diurne moyen du rapport α/β pinène. Sur chaque graphique, la couleur bleue ciel représente les données acquises en 2014, et la couleur bleue foncée celles acquises en 2015.

L' α -pinène réagit plus vite que le β -pinène avec l'ozone et le radical nitrate (NO_3). Au contraire, la réaction du radical OH avec le β -pinène est plus rapide qu'avec l' α -pinène. Ainsi, l' α -pinène étant consommé plus rapidement par l'ozone et NO_3 , une diminution du rapport α/β -pinène peut témoigner d'une oxydation des terpènes dominée par ces deux oxydants. Or, une baisse du rapport α/β -pinène a été constamment observée au cours de l'après-midi sur le site de Bilos (en 2014 et en 2015, **Figure 5.3.b**). Dans ce cas, seule l'ozonolyse peut être responsable de cette diminution car le radical NO_3 est essentiellement photolysé le jour. Ainsi, nous pouvons affirmer que la réactivité entre ozone et monoterpènes prédomine en fin de journée, juste avant la NPF. Par contre, l'augmentation de ce rapport en début de journée pourrait témoigner d'une prédominance de l'oxydation des monoterpènes par le radical OH (**Figure 5.3.b**). La réactivité entre les monoterpènes et le radical OH ne semble pas liée aux épisodes de NPF, mais produit vraisemblablement une quantité significative de produits d'oxydation faiblement volatils qui contribuent à former de l'AOS. De même, les produits d'oxydation issus de l'ozonolyse des monoterpènes contribuent à la formation d'AOS via la NPF, mais aussi au travers d'autres processus qui se déroulent lors de l'absence ou simultanément à la NPF. La question de la réactivité intra canopée des COVB en lien avec la NPF est étudiée de manière plus détaillée dans l'**article 2**.

L'occurrence de la réaction entre l'ozone et les monoterpènes, en lien avec les épisodes de NPF, pose alors la question de son rôle sur le dépôt d'ozone observé. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (voir section **I.2.2.c** et chapitre **IV**), il a été démontré dans plusieurs études que la réaction de l'ozone avec certains COVB pouvait induire un dépôt significatif d'ozone (Fares *et al.*, 2012, 2010; Goldstein *et al.*, 2004; Kurpius et Goldstein, 2003; Plake *et al.*, 2015; Wolfe *et al.*, 2011).

Bien que les concentrations en monoterpènes retrouvées sur le site de mesure soient parmi les plus élevées des valeurs rapportées dans la littérature, celles-ci sont insuffisantes pour induire un dépôt significatif d'ozone. En effet, un calcul rapide montre que les concentrations maximales nocturnes mesurées sur notre site de mesure sont de l'ordre de 20-30 ppb (**Figure 5.2**), induisent un dépôt chimique de l'ordre de $0,01 \text{ cm s}^{-1}$. Sachant que le dépôt global d'ozone sur le site de Bilos est de l'ordre de $0,5 \text{ à } 1 \text{ cm s}^{-1}$, il est clair que les réactions entre ozone et monoterpènes ne peuvent induire un dépôt d'ozone significatif par rapport aux autres voies de dépôt. En revanche, une concentration ambiante de 2 ppb de β -caryophyllène, un sesquiterpène qui est beaucoup plus réactif que les monoterpènes (**Tableau 1.1**), engendrerait un dépôt d'ozone de l'ordre de $0,4 \text{ cm s}^{-1}$, qui serait alors significatif. La comparaison entre le modèle physique présenté au **Chapitre 4**, et les mesures du dépôt d'ozone peut ainsi permettre de détecter des situations de dépôt excédentaire, au regard des prévisions du modèle, suggérant des réactions très rapides entre COVB et ozone. De telles situations pourraient donc indiquer parallèlement l'implication de COVB très réactifs dans la NPF.

Ainsi, nous avons particulièrement porté notre attention sur la comparaison entre les dépôts d'ozone mesuré et modélisé au cours des mois de juillet 2014 et 2015, où des épisodes de NPF avaient été identifiés. La **Figure 5.4** présente, comme dans le **Chapitre 4**, la comparaison entre la conductance de dépôt d'ozone mesurée et modélisée, ainsi que la partition du modèle et des variables météorologiques déterminantes pour le mois de Juillet 2015. Cette figure présente également la concentration d'ozone mesurée au niveau de référence z_{ref} et les flux d'ozone mesurés et modélisés. Le flux d'ozone modélisé a été obtenu à partir de la conductance modélisée (**a**) et de la concentration d'ozone (**e**) comme indiqué dans la **Figure 4.2**.

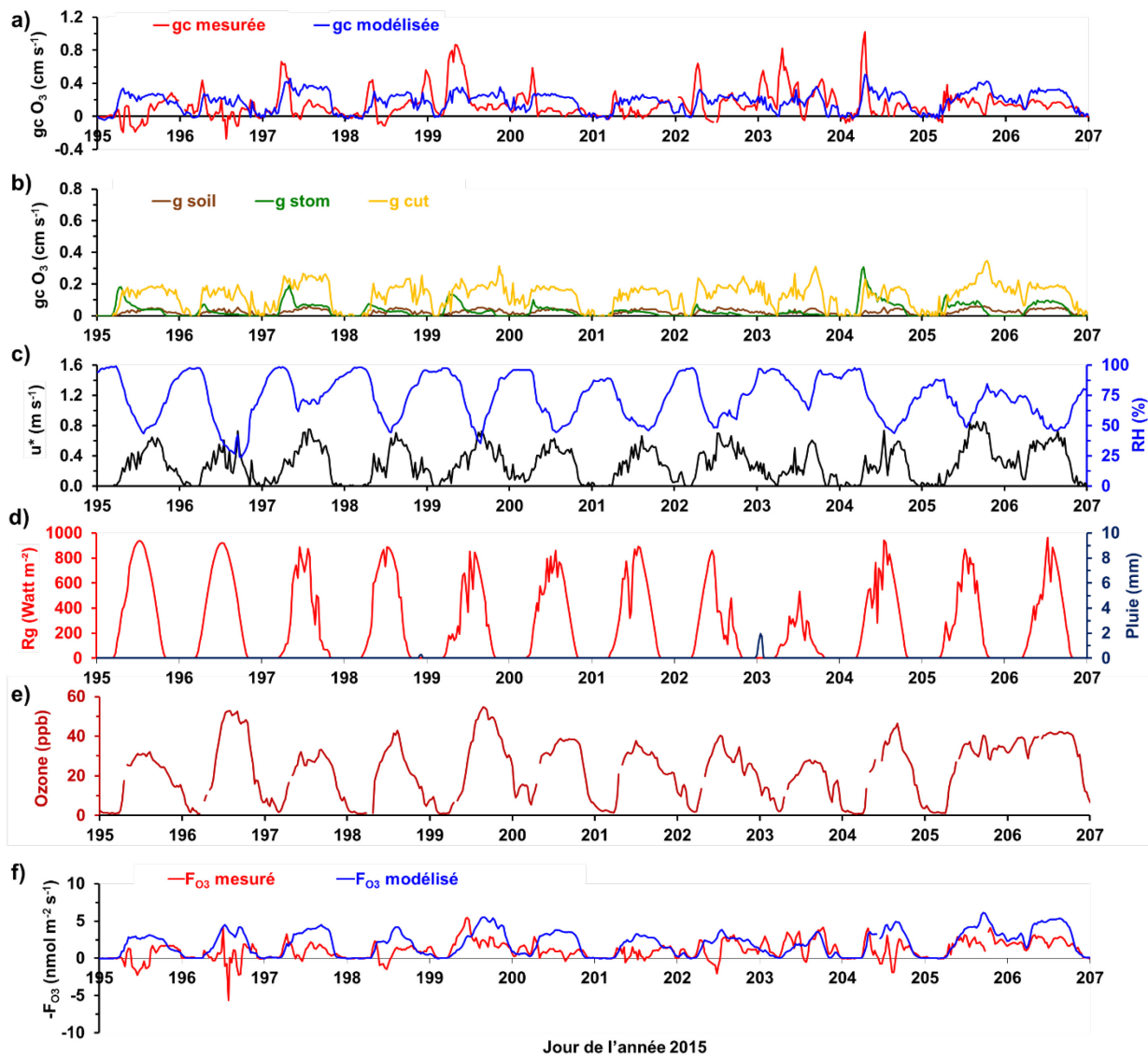


Figure 5-4 : Séries chronologiques **a)** de la conductance de dépôt d'ozone mesurée (g_c mesurée) et modélisée (g_c modélisée) **b)** de la partition du modèle de dépôt en ses composantes stomatique (g_{stom}), cuticulaire (g_{cut}) et édaphique (g_{soil}) **c)** de la vitesse de frottement (u^*) et de l'humidité relative de l'air (RH), **d)** du rayonnement global (Rg) et de la pluie, **e)** de la concentration en ozone au niveau de mesure z_{ref} et **f)** du flux d'ozone mesuré (F_{O_3} mesuré) et modélisé (F_{O_3} modélisé).

Globalement, comme cela est expliqué dans l'**article 3**, aucun dépôt excédentaire d'ozone n'a été détecté en lien avec les NPF, ni en juillet 2014, ni en juillet 2015. Il arrive parfois qu'un léger dépôt excédentaire puisse être observé de manière épisodique, mais aucun lien ne peut être clairement établi avec les épisodes de NPF. Néanmoins, si le modèle physique de dépôt d'ozone reproduit bien les mesures au cours du mois de juillet 2014 (**article 3**), ce n'est plus du tout le cas pour le mois de juillet 2015. Au cours de cette période, le dépôt d'ozone

mesuré est fréquemment inférieur aux prédictions du modèle, devenant même parfois négatif (**Figure 5.4.a et f**). En particulier, la surestimation du modèle par rapport aux mesures et les valeurs négatives du dépôt d’ozone apparaissent en milieu de la journée, alors même que les variables qui conduisent le dépôt physique d’ozone (rayonnement, vitesse de frottement, etc.) sont maximales (**Figure 5.4.c et d**). Pourtant, la conductance stomatique est largement réduite en juillet 2015, à cause du stress hydrique présent à cette période (**Figure 5.4.b**). cela, les sorties du modèle restent toujours plus élevées que les mesures en milieu de journée, et ne parviennent pas à reproduire de manière satisfaisante la dynamique du flux mesuré (**Figure 5.4 a et f**).

Une explication possible de ces observations pourrait être la présence d’une formation d’ozone en-dessous du niveau de mesure, se traduisant par un flux positif d’ozone. En effet, les mesures de flux par Eddy covariance reflètent le bilan des processus d’émission et de dépôt (comme expliqué par exemple dans la section **I.2.3.b**). Ainsi, le flux de dépôt physique d’ozone peut être compensé par une production d’ozone (voir **article 3** pour plus de détails). Il a donc fallu évaluer quelle pourrait être la source responsable de la production d’ozone sur le site de mesure. La réactivité des terpènes avec le radical OH en présence de NO_x est connue pour former une quantité significative d’ozone, comme nous l’avons détaillé dans l’étude bibliographique (section **I.2.2.b**). C’est ainsi qu’un terme de production d’ozone dépendant de la quantité de terpènes et de la concentration en radicaux OH a été intégré à notre modèle. Pour cela, un algorithme d’émission de terpènes, dépendant exponentiellement de la température de l’air et paramétré selon les travaux de Simon *et al.*, (1994) en forêt des Landes, a été utilisé dans le module de production d’ozone. L’intensité du rayonnement solaire a quant à elle été utilisée afin de reproduire une dynamique réaliste de la concentration en radicaux OH (Launiainen *et al.*, 2013; Plake *et al.*, 2015). Cette première approche de paramétrisation du terme de production d’ozone a permis d’améliorer sensiblement notre modèle et de reproduire la dynamique observée, mais une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents reste nécessaire (voir **Figure 5.5**).

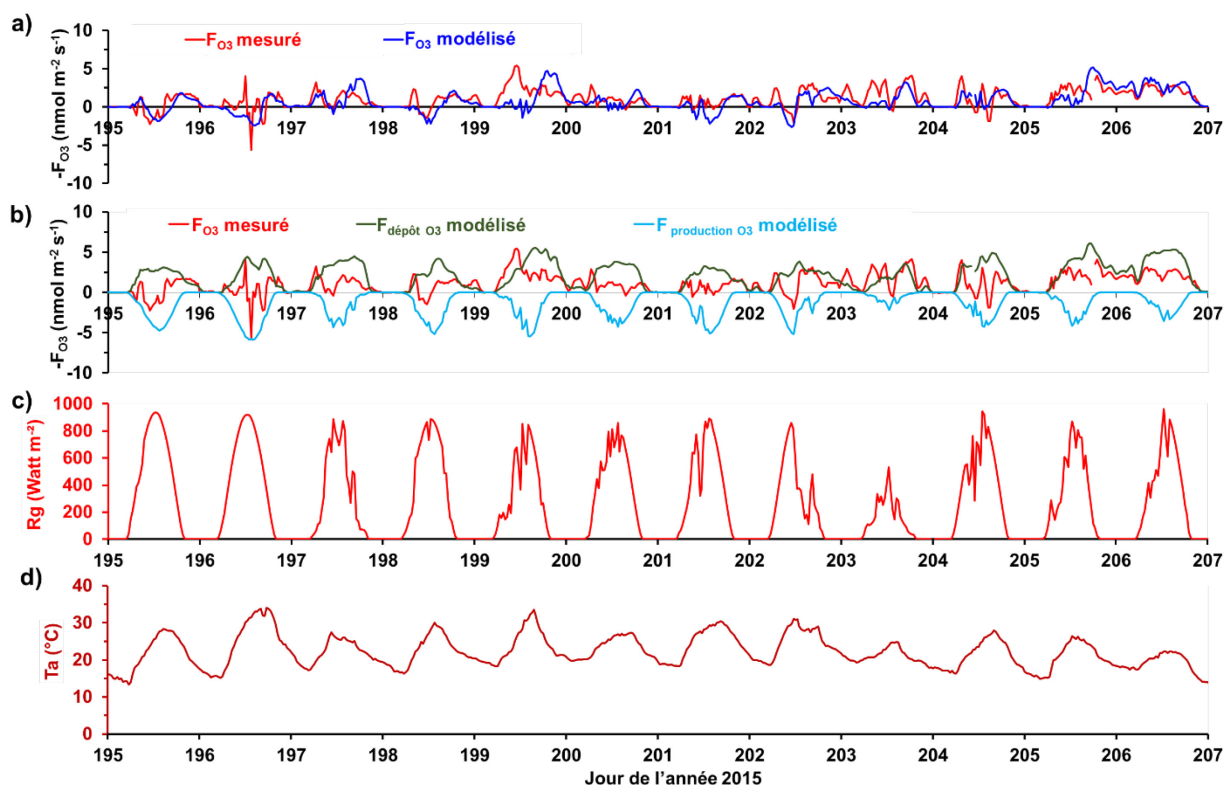


Figure 5-5 : Séries chronologiques **a)** du flux d’ozone mesuré (F_{O_3} mesuré) et modélisé (F_{O_3} modélisé) avec le terme de production d’ozone, **b)** du flux d’ozone mesuré (F_{O_3} mesuré), du flux de dépôt modélisé ($F_{\text{dépôt } O_3}$ modélisé) et du flux de production modélisé ($F_{\text{production } O_3}$ modélisé), **c)** du rayonnement (R_g) et **d)** de la température de l’air (T_a).

Une production d’ozone similaire a également été observée au cours du mois de septembre 2014, qui présentait aussi un stress hydrique marqué (voir **article 3**). Il semble donc que les conditions physico-chimiques et météorologiques au cours des périodes de stress hydrique/thermique (fortes émissions de COVB, température et rayonnement élevés, etc.) favorisent certaines réactions chimiques qui apparaissent dès lors comme significatives vis-à-vis du dépôt global d’ozone. Toutefois, les mécanismes réactionnels réellement mis en jeu dans une telle production d’ozone demeurent encore hypothétiques et leur compréhension nécessitera des mesures complémentaires (voir **Article 3**). Ce résultat constitue la première observation de l’impact de la formation d’ozone en forêt sur la mesure des flux de cet oxydant, qui n’avait été évoqué jusqu’ici que par Launiainen *et al.* (2013) et par Plake *et al.* (2015).

Finalement, nous pouvons conclure que les conditions caractéristiques de la NPF n’influencent pas directement le dépôt d’ozone. L’année 2015, où la fréquence de NPF et les concentrations en monoterpènes sont nettement plus élevées, a été cependant caractérisée par une

production d'ozone qui traduit vraisemblablement une réactivité accrue des monoterpènes avec le radical OH. La production d'ozone observée pourrait donc être vue comme le témoin d'une période de forte réactivité, où la NPF est fréquente. De plus, l'absence de dépôt excédentaire conjointement aux NPF nous donne une indication supplémentaire sur les mécanismes impliqués dans les épisodes de NPF. En effet, ce résultat signifie qu'il n'y a pas de composés très réactifs (comme par exemple le β -caryophyllène) émis en quantité importante sur le site de Bilos qui réagissent avec l'ozone et qui n'auraient pas été mesurés du fait de leur trop forte réactivité. Le rôle des seuls α - et β -pinène dans la NPF est donc sensiblement renforcé à la lumière de ces nouveaux résultats. Toutefois, il est aussi démontré qu'une faible quantité de sesquiterpène permet de catalyser le rendement de formation de nouvelles particules issues de l'ozonolyse de l' α -pinène. Cela signifie que la présence d'une concentration même faible de sesquiterpènes pourraient s'avérer être un élément majeur dans la formation de nouvelles particules, sans que cela puisse impacter le flux de dépôt d'ozone.

Enfin, si la production d'ozone ne peut être directement reliée aux épisodes de NPF, cela ne signifie pas qu'elle ne soit pas impliquée dans la formation d'AOS. Si la production d'ozone est en effet bien liée à la réactivité entre les monoterpènes et le radical OH, cela signifie que de nombreux produits d'oxydations sont formés à ce moment là, contribuant potentiellement à la formation d'AOS sur notre site de mesure. La production d'ozone pourrait dans ce cas s'avérer être un témoin d'une formation d'AOS accrue.

Pour confirmer l'occurrence de la réactivité entre monoterpènes et ozone sur le site de mesure, il convient d'observer la formation de leurs produits d'oxydation. L'évolution temporelle de plusieurs produits d'oxydation mesurés lors de la campagne en 2015 est présentée sur la **Figure 5.6**, en regard des deux épisodes de formation de particules représentés sur la **Figure 5.1**. Ces produits d'oxydation présentent tous un cycle diurne comparable à celui des monoterpènes, vraisemblablement pour des raisons similaires (hauteur de la couche de surface et niveau d'oxydants atmosphériques).

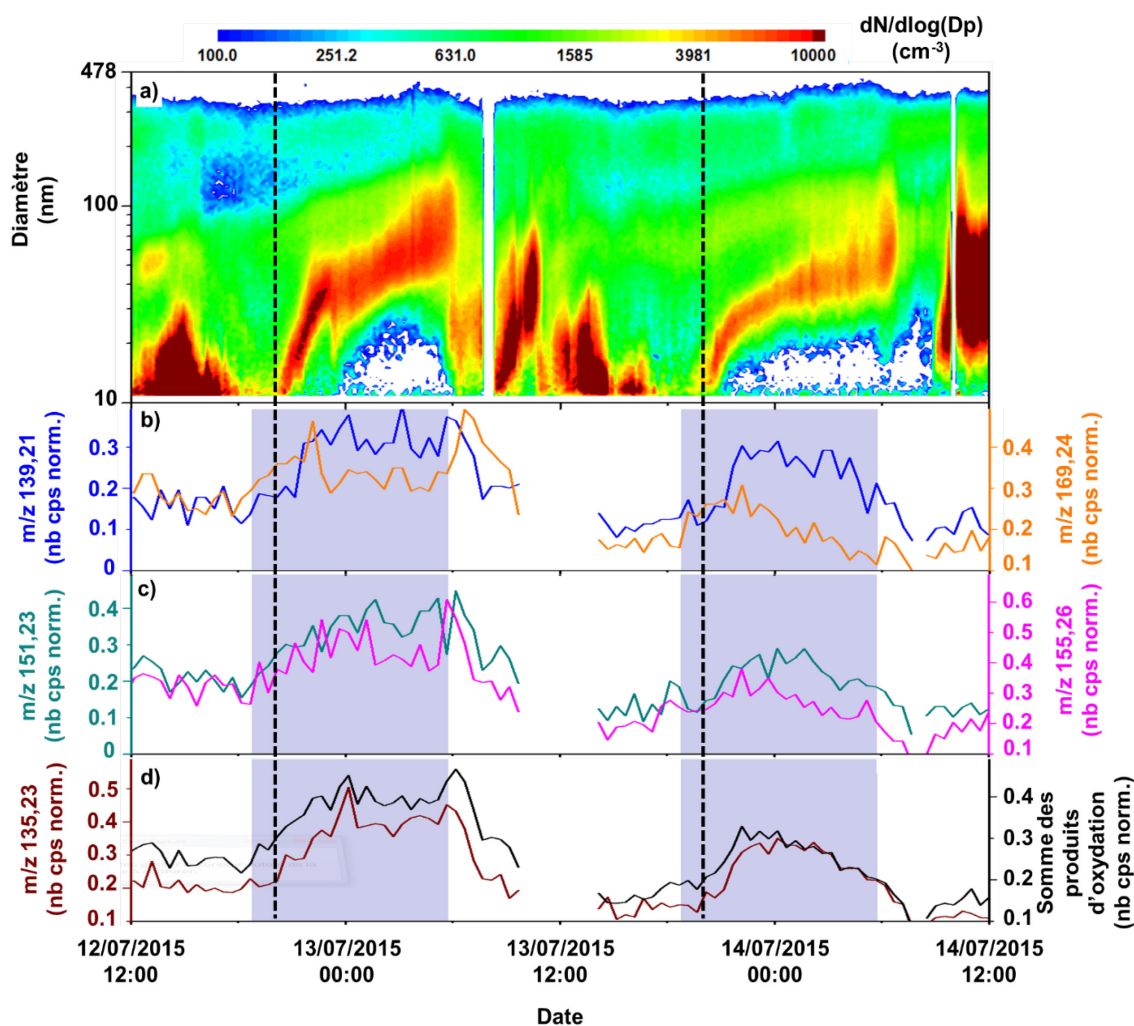


Figure 5-6 : Séries temporelles obtenues au cours du mois de juillet 2015 **a)** de la distribution granulométrique des particules (entre 10 et 478 nm), montrant deux exemples de NPF nocturnes observés sur le site de Bilos, **b)** de l'ion m/z 139,21 ($C_9H_{14}O$, attribué à la nopinone) et m/z 169,24 ($C_{10}H_{16}O_2$ attribué au pinonaldehyde) **c)** de l'ion m/z 151,23 ($C_{10}H_{14}O$) et m/z 155,26 ($C_{10}H_{18}O$) et **d)** de l'ion m/z 135,23 ($C_{10}H_{14}$) et de la somme de ces produits d'oxydation. Tous les signaux détectés pour les produits d'oxydation sont exprimés en nombre de coups normalisés (nb cps norm.) car le PTR-TOF-MS n'a pas pu être calibré pour ces composés.

Parmi les produits d'oxydation identifiés dans la littérature, le pinonaldehyde et la nopinone sont les produits majoritaires de l'ozonolyse de l' α - et du β -pinène mesurés en phase gazeuse, respectivement (Camredon *et al.*, 2010; Hallquist *et al.*, 2009; Jenkin, 2004; Ma *et al.*, 2008). Le pinonaldehyde (m/z 169,24) et la nopinone (m/z 139,21) ont été retrouvés en quantité significative sur notre site de mesure, ce qui confirme que l'ozonolyse de l' α - et du β -pinène est un processus important. De plus, l'évolution temporelle de ces produits d'oxydation montre que leurs concentrations augmentent simultanément à la concentration en monoterpènes,

c'est-à-dire juste avant que la NPF ne commence (**Figure 5.6**). Ceci suggère que l'ozonolyse de l' α - et du β -pinène produit très certainement de nombreux produits d'oxydation qui contribuent à la NPF nocturne. En outre, nous pouvons observer que la pinonaldehyde et la nopinone évoluent différemment au cours de la nuit (**Figure 5.6**). En effet, bien que le signal soit assez bruité, la concentration du pinonaldehyde diminue plus rapidement que celle de la nopinone, ce qui pourrait être expliqué par les propriétés physico-chimiques (réactivité avec les oxydants, pression de vapeur saturante, etc.) différentes de ces deux composés. Les mécanismes sous-jacents expliquant cette différence de profil temporel sont largement discutés dans l'**article 2**.

Afin de confirmer le transfert des produits d'oxydation des monoterpènes vers la phase particulaire et leur contribution à la formation d'AOS, l'analyse de la composition des particules prélevées sur des filtres en fibre de quartz a été effectuée au laboratoire selon le protocole analytique défini dans la section **III.3.3.c**. De nombreux traceurs de la formation d'AOS ont ainsi été retrouvés en phase particulaire, tels que le MBTCA (acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique), l'acide pinique, ou encore des dimères tels que l'ester pinyldiaterpényle ou l'ester pinylpinique. Cependant, seuls les acides pinique et pinonique ont pu être quantifiés et présentent des concentrations élevées ($>15 \text{ ng m}^{-3}$ en moyenne) au vu de la littérature (Kourtchev *et al.*, 2014; Kristensen *et al.*, 2013; Mochizuki *et al.*, 2014; Vestenius *et al.*, 2014).

Les résultats présentés ci-dessus mettent donc en évidence la contribution de l'ozonolyse des monoterpènes aux épisodes nocturnes de NPF. Toutefois, les étapes (nucléation et/ou grossissement) de la NPF dans lesquelles les produits d'oxydation d'origine biogénique sont impliqués restent à déterminer par des mesures complémentaires de la composition de la phase particulaire en temps réel sur le site de Bilos. Bien qu'il y ait un faisceau concordant d'éléments permettant de considérer que les épisodes de NPF soient liés à l'ozonolyse des monoterpènes, nous ne pouvons, en l'état actuel de nos connaissances, exclure l'implication dans la NPF de composés autres que les terpénoïdes émis par l'écosystème. En particulier, la présence de composés azotés et notamment d'ammonium pourrait s'avérer importante en raison de nombreuses parcelles agricoles présentes dans la forêt des Landes, en particulier à proximité de la parcelle d'étude et jouer un rôle dans la formation d'AOS.

Finalement, nous pouvons remarquer que les épisodes de NPF s'interrompent tous de façon quasiment instantanée au lever du soleil, avec la reprise de la turbulence. La question du devenir des particules mérite alors d'être posée. Pour tenter d'y répondre, des mesures de flux de particules, simultanées aux mesures de distribution granulométrique, ont été effectuées au cours de l'été 2015. Une partie des résultats est présentée sur la **Figure 5.7** et plus largement

dans la section **V.5**. Sur cette figure, les valeurs positives de la vitesse d'échange traduisent des phénomènes d'émission ou de transfert depuis la canopée vers l'atmosphère. Ainsi, il est possible de voir qu'un flux vertical positif apparaît dès la reprise de la turbulence, lorsque la NPF s'arrête. Cela suggère que les particules formées au cours de la nuit dans la couche limite nocturne stable sont transférées, à la reprise de la turbulence, vers les plus hautes couches de l'atmosphère. Cette hypothèse suppose que les particules qui ne sont pas complètement redéposées sur l'écosystème, pourront être transportées et avoir un impact sur la qualité de l'air et le climat. Ce résultat est totalement original, car la NPF diurne est traditionnellement accompagnée par un flux de dépôt de particules, comme expliqué précédemment (section **I.2.3.b**). Toutefois, cette hypothèse ne pourra être confirmée qu'à l'aide de mesures de flux par ségrégation de taille, et/ou par spéciation chimique (Deventer *et al.*, 2015; Farmer *et al.*, 2013).

En conclusion, nous avons pu voir qu'il existe une large différence entre les observations effectuées lors des étés 2014 et 2015 (où un stress hydrique/thermique était présent). En effet, la fréquence des épisodes de NPF était beaucoup plus élevée la deuxième année (55% contre seulement 25% en 2014) et une production d'ozone a été mise en évidence. Ces deux phénomènes conjoints sont probablement dus à des émissions de monoterpènes plus importantes, comme en témoignent les plus fortes concentrations observées en 2015 (**Figure 5.2**). Sous l'effet du changement climatique, les sécheresses sont amenées à être de plus en plus fréquentes et intenses sous nos latitudes (GIEC, 2013). A la lumière de nos résultats, il apparaît que la production d'ozone et la fréquence de NPF sont appelées à augmenter sous l'influence du climat futur. Ce postulat soulève la question de la dégradation de la qualité de l'air sous l'effet du changement climatique, deux problématiques dont les échelles de répercussion sont éloignées et les contraintes parfois antagonistes et qui nécessitent néanmoins d'être traitées de front. C'est pourquoi les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de ce travail de thèse doivent nécessairement être inclus dans les modèles de chimie-transport à large échelle afin d'améliorer la prédictibilité de la qualité de l'air et du changement climatique, particulièrement aux niveaux local et régional.

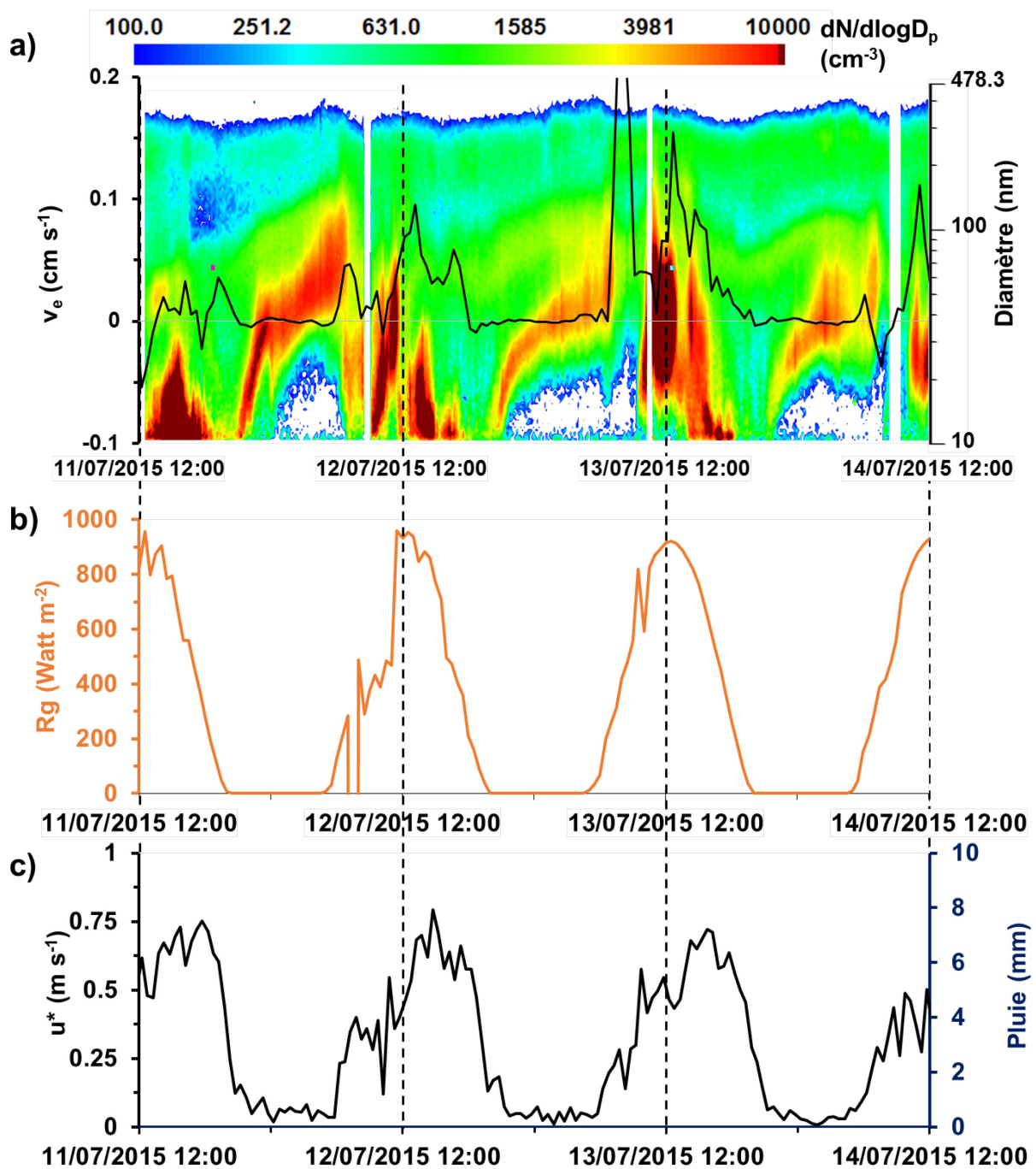


Figure 5-7 : Séries temporelles obtenues au cours du mois de juillet 2015 a) de la distribution granulométrique des particules (entre 10 et 478 nm), montrant trois exemples de NPF nocturnes observés sur le site de Bilos, et de la vitesse d'échange (V_e , flux normalisé par la concentration) des particules (entre 7 nm et 3 μm) b) du rayonnement global (R_g) c) de la vitesse de frottement (u^*) et de la pluie (en mm).

Article 1

V.2) Article 1

Nighttime new particle formation over the Landes forest

Authors: J. Kammer^{a,b,c,d}, E. Perraudin^{a,b}, P.-M. Flaud^{a,b}, E. Lamaud^{c,d}, J.M. Bonnefond^{c,d}, and E. Villenave^{a,b,*}

To be submitted to Atmospheric Environment

Affiliations and addresses:

^a University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex, France

^b CNRS, EPOC, UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex, France

^c INRA, UMR 1391 ISPA, F-33140 Villenave d'Ornon, France

^d Bordeaux Sciences Agro, UMR 1391 ISPA, F-33170 Gradignan, France

***Corresponding author:**

Eric Villenave

Mail: eric.villenave@u-bordeaux.fr

Tel: +33 540 006 350

Abstract

Advancing the understanding of processes related to atmospheric particle sources is essential to better assess future climate. Especially, how biogenic volatile organic compounds (BVOCs) are involved in new particle formation (NPF) is still unclear, highlighting the need for field studies in sites that have not been explored yet. Weakly anthropised, mostly composed of maritime pines (as known strong monoterpene emitters), vast and under the influence of sea spray inputs, the Landes forest (located at the south west of France) is a suitable ecosystem to explore these questions. The aim of the present work was to investigate NPF in the Landes forest, and to identify the different key parameters involved in such processes. During the field campaign conducted in summer 2014, clear NPF was observed only during nighttime, at a high frequency rate (26.7 %). Nocturnal NPF just started at sunset, lagging the decline of temperature and ozone concentration as well as the increase of relative humidity, atmospheric stability and monoterpene concentration. We establish that NPF occurred during more stratified atmosphere episodes, at higher temperatures favoring high precursor levels. Concentrations of the sum of monoterpenes, here mainly α - and β -pinene, were observed to be maximal during NPF. On the contrary, ozone concentrations were lower, which may indicate a larger consumption during nights where NPF episodes occur. Results strongly suggest the contribution of BVOC oxidation to nocturnal NPF. This study emphasizes the importance of nocturnal nucleation, as a significant source of atmospheric particles and future chemistry-transport modeling studies will have to consider nocturnal NPF as a next step.

Keywords

New Particle Formation, Biogenic Volatile Organic Compounds, Aerosol, Landes Forest

1 Introduction

Atmospheric aerosols play a crucial role in climate change. On one hand, they can directly influence the climate by reflecting, scattering or absorbing solar radiations and on the other hand, they can indirectly impact the Earth radiation budget by acting as cloud condensation nuclei (CCN) modifying cloud properties (lifetime, reflecting properties, etc.) (Kazil *et al.*, 2010). In the AR5 last report, the IPCC (2014) have evaluated the effective radiative forcing of atmospheric aerosols to be around -0.9 (-1.9 to -0.1) $W m^{-2}$, emphasizing their importance in predicting climate (IPCC, 2014). They have also shown that atmospheric aerosols are one of the greatest source of uncertainty in predicting the future climate, especially due to the uncertain contribution of the organic aerosol fraction. It is therefore essential to characterize all particle sources, including both natural and anthropogenic contributions.

New particle formation (NPF) corresponds to the formation of small particles followed by a subsequent growth until a relevant size allowing them to play the role of CCN. This secondary particle formation via the condensation of low volatile gases has been shown to be an important source of aerosols in the atmosphere. According to recent estimations, NPF may represent up to half of CCN rate (Merikanto *et al.*, 2009). Since the 90's, NPF has been observed in different locations worldwide (Kulmala *et al.*, 2004; Manninen *et al.*, 2010; Pietikäinen *et al.*, 2014). More than hundred studies have shown that NPF occurred during daytime, due to photochemical processes involving mainly sulfuric acid, and other compounds such as amines or organic acids (Andreae, 2013). Indeed, only few studies have reported, in several locations, the observation of nighttime NPF or nucleation (Junninen *et al.*, 2008; Kecorius *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2008; Lehtipalo *et al.*, 2011; Svenningsson *et al.*, 2008; Vehkamäki *et al.*, 2004; Wiedensohler *et al.*, 1997). For example, Russell *et al.* (2007) observed alternatively day and night NPF on a coastal site, and nocturnal NPF was strongly linked with anthropogenic emissions at an urban site in China (Kecorius *et al.*, 2015). If the origin of daytime NPF is fairly well understood, the mechanisms governing nocturnal events remain sparse, mostly due to a lack of investigations. As some typical daytime pathways could not occur during nighttime NPF, their mechanism remains partly unresolved. Nocturnal NPF may occur in polluted environments, as well as in rural locations. Ortega *et al.* (2012) highlighted the involvement of monoterpene oxidation in nocturnal NPF in Australia, but no processes were clearly established. The role of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in NPF was not clearly understood, until recent advances (Kirkby *et al.*, 2016; Riccobono *et al.*, 2014; Tröstl *et al.*, 2016). New studies about NPF and the specific role of BVOCs thus need to be investigated in ambient air.

The Landes forest is located in the south west of France and covers a great area of 1 million of hectares. This forest is mainly composed of maritime pines (95%, *pinus pinaster*), known as a large monoterpene emitter (mainly of α - and β -pinene (Aydin *et al.*, 2014; Blanch *et al.*, 2012; Pio and Valente, 1998; Simon *et al.*, 1994). Homogeneous, very flat, poorly anthropised and under the influence of atmospheric inputs from the Atlantic Ocean, the Landes forest is one of the best place to investigate biogenic NPF. To the best of our knowledge, no study concerning NPF in the Landes forest was reported up to now.

The aim of this work was to enlarge our knowledge on NPF, implementing one of the best place (*i.e.* the Landes forest) to confront meteorological, physical and chemical parameters to NPF events to better characterize key conditions to observe NPF. Correlations related to BVOC emissions and NPF are discussed.

2 Methodology

2.1 Site description

The experiment was part of the LANDEX project-Episode zero (LANDEX: study of Secondary Organic Aerosols (SOAs) generated by the Landes forest) and was conducted from June 06th to July 15th of 2014. The measurement site, was located at Bilos in the Landes forest (44°29'39.69"N, 0°57'21.75"W, and 37 m above sea level). The nearest urban area is the city of Bordeaux, 50 km north east from the site, as presented in **Figure 1**. The field site consisted in a large area of 30.2 ha (570 × 530 m) composed of maritime pine ranges (*pinus pinaster*), with a dense understorey of gorse (*ulex europae*), grass (*molinia caerulea*) and heather (*calluna vulgaris*). Tree height was 7 m, and the canopy leaf area index (LAI) was about 2.5. The soil is a sandy acidic hydromorphic podzol with a discontinuous layer of iron hard pan at 75 cm depth. The climate is temperate with a maritime influence due to the proximity of the Atlantic Ocean (25 km). A more complete description of the site is proposed by Moreaux *et al.* (2011). This site is also part of the European ICOS (Integrated Carbon Observation System) program.

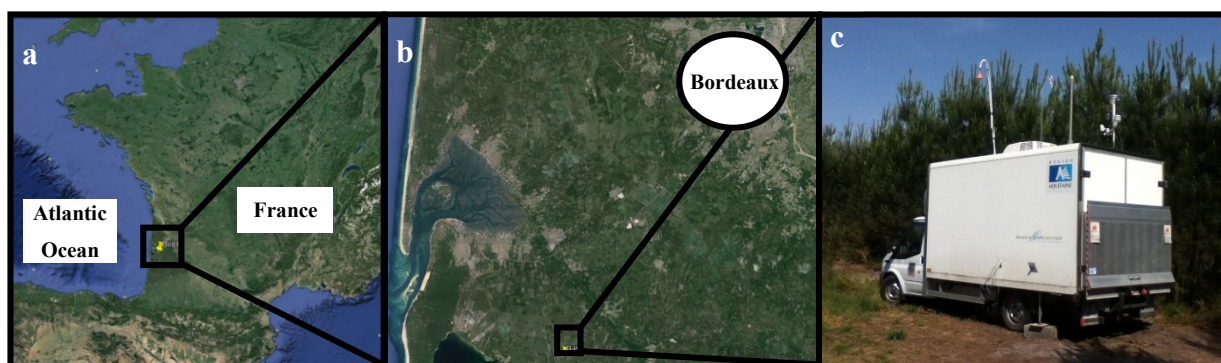


Figure 1: Location of Bilos site in the South West of France (a) the nearest urban area Bordeaux, and the Atlantic Ocean (b) and the mobile laboratory (c).

2.2 Sampling and instrumentation

All meteorological data have been monitored at 12 m above ground level (a.g.l.), over a mast located at the center of the area. Wind speed and direction measurements have been performed with a 2 dimension sonic anemometer (Windsonic 1, Campbell scientific). A pyranometer (CNR4, Campbell scientific) allowed to measure solar radiation, temperature and relative humidity (RH) was recorded with a thermo-hygrometer (HMP 155, VAISALA HUMICAP). To measure precipitation levels, a rain gauge was used on the site in a way that no trees may disturb rain measurements.

Air mass backward trajectories have been computed with the NOAA HYSPLIT model to complete meteorological measurements (Stein *et al.*, 2015). A mobile laboratory (the “BARRACUDA” facility) was also used for all other measurements. The laboratory truck was specially designed for atmospheric field studies with air tubing for aerosol and gas sampling, and internal temperature was regulated. The truck was located close to the center of the area. Physical and chemical measurements described here have been performed at 4 m a.g.l., corresponding to canopy level. Ozone and nitrogen oxides (NO_x) concentrations have been monitored with UV and chemiluminescence analyzers (HORIBA APOA 370 and HORIBA APNA 370) respectively. Aerosol size distribution and concentration were measured using a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI 3080) in a range between 10.9 and 478.3 nm aerodynamic diameter. Sample flow was set at 0.5 L min⁻¹ and dilution flow at 5 L min⁻¹ to ensure a ratio 1:10 between sample and sheath flow in the DMA. A proton transfer reaction – time of flight – mass spectrometer (PTR-TOF-MS, Kore technology) was used to study the distribution and evolution of gaseous compounds. The PTR-TOF-MS was operated at 600V drift voltage and 1.5 mbar reactor pressure, corresponding to an E/N ratio of 130 Td (E being the electric field strength and N the gas number density, 1 Td = 10⁻¹⁷ V cm⁻²). The PTR-TOF-MS was daily calibrated using characterized α-pinene concentrations diluted in a N₂ flow, regulated using mass flow controllers (Millipore, Coastal Instruments). α-pinene mixing ratios generated through the calibration system were in the order of 10 ppb. PTR-TOF-MS signal background was daily measured by flushing pure N₂ in the instrument. Additionally, monoterpene mixing ratios and speciation were measured by online gas chromatography coupled with a flame ionization detector (GC-FID) (airmoVOC, Model A27022, Chromatotec), equipped with a MXT1 column.

3 Results and discussion

2.1 New Particle Formation

Frequent new particle formation (NPF) was detected at Bilos site. Briefly, a clear increase in the fine particulate mode was observed, followed by a growth until a relevant size to form CCN, resulting in a well-known “banana shape” (Dal Maso *et al.*, 2005). During the 1 month campaign, 8 NPF were observed (**Table 1**) during night time. The frequency rate of observed nocturnal NPF was equal to 26.7 % during the 30 days of measurements, this value being consistent with that reported by Lee *et al.* (2008) at a rural site. **Table 1** summarizes the different NPF events and the associated parameters. The beginning of each event corresponds to the time when a new nucleation mode appears, and its end is defined as the stop of the subsequent growth. Growth rates (GR) have been determined by fitting geometrical mean diameter during NPF (Sorribas *et al.*, 2015), and condensation sink (CS) has been calculated as proposed by Kulmala *et al.* (2001):

$$CS = 4\pi D \sum_i \beta_{Mi} r_i N_i$$

where D is the diffusion coefficient (taken at $0.14 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), β_{Mi} is the transitional correction factor, r_i is the particle aerodynamic radius (cm) and N_i the particle number concentration in the size bin i .

Here, the transitional correction factor can be obtained from:

$$\beta_{Mi} = \frac{Kn + 1}{0.377Kn + 1 + \frac{4}{3}\alpha^{-1}Kn^2 + \frac{4}{3}\alpha^{-1}Kn}$$

where α is the sticking coefficient assumed to be unity following Kulmala *et al.* (2001) and Kn is the Knudsen number, calculated as following:

$$Kn = \frac{\lambda_v}{r}$$

with λ_v the mean free path.

During nucleation events, GR were in the range $2.4 - 7.2 \text{ nm h}^{-1}$, which is in the similar order of magnitude than reported values in previous studies conducted in rural environments (Kulmala *et al.*, 2004). The condensation sink varied between 8×10^{-3} and $35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ showing that nocturnal NPF in the Landes forest could even occur at high condensation sink (**Table 1**).

Table 1

NPF events start and end time, relative humidity (RH in %), temperature (T in °C), invert of friction velocity ($1/u^*$ in $s\ m^{-1}$), ozone concentration (O_3 in ppb), wind direction (WD in degree) and condensation sink (CS in s^{-1}) at the start of the event, air mass origin (O: oceanic, C: continental and C-O: mixed Continental-Oceanic) and mean growth rates (GR in $nm\ h^{-1}$) during the event.

NPF number	Start time (UT)	End time (UT)	RH (%)	T (°C)	$1/u^*$ ($s\ m^{-1}$)	O_3 (ppb)	WD (°)	Air mass origin	GR ($nm\ h^{-1}$)	CS ($\times 10^{-3}\ s^{-1}$)
1	06/07/2014 8:30 pm	06/08/2014 6:00 am	<i>n.a.</i>	20.0	4.75	25.5	320	C	4.2	8.72
2	06/10/2014 8:30 pm	06/11/2014 7:30 am	<i>n.a.</i>	18.0	4.8	24	337	O	2.4	16.5
3	06/11/2014 5:00 pm	06/12/2014 7:30 am	<i>n.a.</i>	25.3	3.3	59.7	25	O-C	<i>n.a.</i>	31.6
4	06/19/2014 7:00 pm	06/20/2014 6:30 am	42.2	25.2	5.0	51.9	57	C	<i>n.a.</i>	13.43
5	06/20/2014 6:00 pm	06/21/2014 6:00 am	31.1	29.4	2.6	62.5	64	C	<i>n.a.</i>	15.6
6	07/05/2014 7:00 pm	07/06/2014 5:00 am	65.4	22.2	5.3	17.5	325	O	5.4	11.3
7	07/15/2014 7:30 pm	07/16/2014 3:00 am	75.0	22.0	5.8	24.9	330	O-C	3.6	20.5
8	07/16/2014 6:30 pm	07/17/2014 4:00 am	45.3	29.9	3.2	46.0	65	C	7.2	21.2

n.a.: not available

Hence, preexisting particle loading seemed not to be a limiting factor for NPF at Bilos site during this campaign. Whereas NPF events usually occur during daytime in other locations, only nighttime NPF events were detected in our case (Kulmala *et al.*, 2004; Wonaschütz *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2015). To the best of our knowledge, there are only few studies reporting field observations of frequent nighttime NPF (Kecorius *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2008; Lehtipalo *et al.*, 2011; Wiedensohler *et al.*, 1997). Wiedensohler *et al.* (1997) were the first to report nighttime NPF, associated with orographic clouds. High concentration of ultrafine particles were measured during the night by Lehtipalo *et al.* (2011), but NPF were only observed during light hours. Very recently, Kecorius *et al.* (2015) have observed nighttime NPF in a polluted environment in China, emphasizing the relevance of elucidating such phenomenon. But this case was very different from ours as their monitoring site was highly impacted by human activity (with high NO_x concentrations). Only Lee *et al.* (2008) have reported frequent nighttime NPF at a rural site, over an eucalyptus forest in Australia. In their study, they attributed the origin of NPF, for the most part, to the condensation of monoterpene oxidation products from gas to particle phase. Recently, Kirkby *et al.* (2016) reported for the first time that pure α -pinene ozonolysis may induce nucleation, based on chamber experiments. Although reported studies

tended to show that nocturnal NPF is influenced by local parameters, nocturnal NPF at rural locations remains poorly understood. The assessment of local parameters may therefore be a useful tool to understand the unfolding phenomena.

3.2 Correlation with environmental parameters

Three day particle number size distributions are presented in **Figure 2**, with an example of NPF event (July 5, 2014). Evolution of meteorological parameters and gas concentrations during NPF are also presented in **Figure 2**. It can be seen that NPF took place at night, at the sunset (solar radiation reaching zero). At the same time, the temperature already started to decrease and subsequently, relative humidity (RH) to increase. The friction velocity, denoted as u^* , is used to describe the wind shear, and hence the turbulence intensity. Here, the invert of u^* (in s m^{-1}) is used to represent the atmospheric stability and, in our case, the development of the nocturnal boundary layer. It was decided to study $1/u^*$ rather than u^* because of the nocturnal character of NPF at Bilos. The **Figure 2** shows that $1/u^*$ increased before NPF started, revealing that the height of the mixing layer was lower at NPF onset.

As a consequence of the mixing layer decrease, the concentration of the sum of monoterpenes was observed to increase during the first part of the night (**Figure 2**). The sum of monoterpenes concentration reached more than 5 ppb and was dominated by α -pinene and β -pinene contributions similarly to other studies conducted in maritime pine forests (Cerqueira *et al.*, 2003; Pio and Valente, 1998; Riba *et al.*, 1987; Simon *et al.*, 1994). Additionally, very small amounts of isoprene (<1 ppb) were detected at Bilos, and were not correlated with NPF. Such observations are consistent with the fact that maritime pine is known as a strong monoterpene emitter, and the Landes forest being essentially composed (> 95 %) of this species (Aydin *et al.*, 2014; Kesselmeier and Staudt, 1999). Higher monoterpene concentration values during dark hours may also be a consequence of lower oxidant concentrations. The clear diurnal cycle of monoterpene concentration, as seen in **Figure 2**, was present along the whole campaign. This diurnal cycle is typical from ecosystems where BVOC emissions are temperature dominated (Bouvier-Brown *et al.*, 2009; Eerdekens *et al.*, 2009; Kesselmeier and Staudt, 1999).

Ozone level, concomitantly with other parameters (see above) already started to decrease before NPF started, in agreement with its expected diurnal cycle. The time delay between the changes in physical and chemical conditions as described above and NPF was typically between 1 and 2 hours. This lag could be the result of the inability of the SMPS to measure aerosols with an aerodynamical diameter lower than 10 nm, corresponding to the early stages of new particle formation (*i.e.* the nucleation step). However, the very first steps of new particle

formation are known to be very fast (Chandra *et al.*, 2016; Kirkby *et al.*, 2016; Kulmala *et al.*, 2014). Therefore, it can reasonably be hypothesized that the time lag between ambient parameters (temperature, ozone, monoterpenes, atmospheric stability, etc.) and NPF is due to some particular processes. It can be further suggested that this lag may correspond to the time necessary for precursors (like BVOCs) to be oxidized and generate the amount of low VOCs required to form new particles. In a first approximation, photooxidation processes via OH radical reactions may be excluded because of the nocturnal nature of NPF, although pinene ozonolysis may induce significant amounts of OH radicals (Tillmann *et al.*, 2010). Therefore, only NO₃ or O₃ may likely to be at the origin of NPF.

To investigate the factors governing nighttime NPF processes, it was decided to partition the nights in 3 classes. Due to the nocturnal nature of these phenomena, a simple day by day separation, as usually proposed, cannot be applied (Kanawade *et al.*, 2014; Sellegri *et al.*, 2005; Sorribas *et al.*, 2015). Here, the proposed partition separates the campaign period in 24 h time span centered on night, starting at midday before NPF event, until midday following the episode. 3 different classes are proposed, as following:

- Class 1: clear NPF event
- Class 2: weak NPF event and/or growth of large particles
- Class 3: no NPF or growth observed

Figure 2 shows examples of each of these classes. In this study, we cannot always distinguish a weak event from a growth of aerosols as both phenomena may appear during the same night. For example, both weak NPF and growth of larger aerosols occurred simultaneously during the night between the 6th and 7th of July 2014 (**Figure 2**).

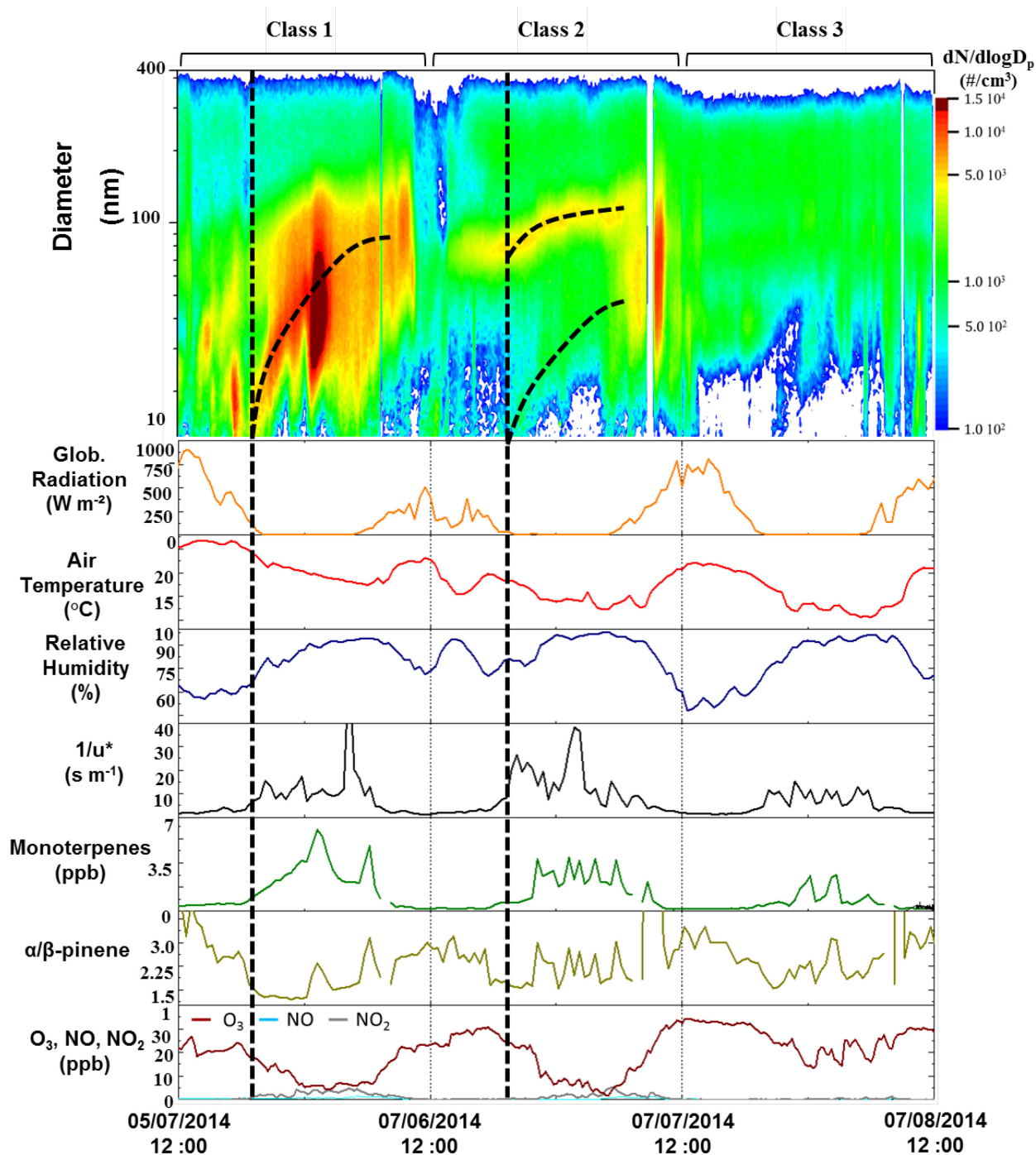


Figure 2: Particle number size distribution, global solar radiation ($W m^{-2}$), air temperature ($^{\circ}C$), relative humidity (%), atmospheric stability ($s m^{-1}$) as the invert of the friction velocity ($1/u^*$), sum of monoterpene concentration (ppb), α - and β -pinene ratio, NO, NO₂, O₃ concentrations. Each day shows a specific pattern used to define 3 distinct categories of ambient conditions and observations: classes 1, 2 and 3.

3.3 Specificity of the Landes forest site

Half hourly mean evolution of meteorological parameters, monoterpene concentrations, α/β pinene ratio and oxidant levels have been analyzed to determine the key parameters governing nocturnal NPF in the Landes forest (**Figure 3**). $1/u^*$ daily mean evolution for non-event class was slightly lower than in the two other classes. This difference indicates that turbulence intensity and thus the height of the boundary layer were lower during the nights where NPF and/or a growth were detected. This may be explained by the fact that nocturnal stratification leads to precursor re-concentration, encouraging nocturnal gas to particle conversion. This result differs from usual daytime NPF, where events happened during high wind speed. The increase of turbulence favors the mixing of SO_2 and OH radicals, generating sulfuric acid, mostly at the origin of daytime nucleation (Kulmala, 2003). Such process cannot be directly applied to nocturnal NPF. The observed influence of atmospheric stability means that factors controlling NPF were more local. Wind direction and air mass back trajectories analysis showed no influence of air mass origin, confirming that NPF observed at Bilos was more influenced by local conditions than larger scale parameters (**Table 1**). Similar observations were reported in Finland by Junninen *et al.* (2008) in a boreal forest, during nocturnal nucleation. However, contrary results were found for daytime NPF at the same place, emphasizing the difference between day and night processes (Sogacheva *et al.*, 2005).

Very low NO_x concentrations can be observed at Bilos, as shown in **Figure 2** and **3**. During the entire campaign period, NO and NO_2 mean concentrations were 0.04 and 1.4 ppb respectively, confirming the very rural character of the site. The influence of some tracers of urban air masses was also investigated. BTEX (*i.e.* Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes) signal evolution monitored by PTR-TOF-MS confirmed the weak influence of anthropogenic combustion processes at Bilos, the nearest urban area being the city of Bordeaux, 50 km away from the site. These results support the idea that NPF at Bilos being mostly influenced by local parameters. Yet, influence of sea spray inputs from the Atlantic Ocean cannot be excluded due to its proximity (23 km), but elucidating its influence was beyond the scope of this first paper. **Figure 3** highlights that RH was lower during NPF, while solar radiation and temperature were higher, suggesting higher oxidant as well as biogenic precursor concentration levels. The sum of monoterpene concentration was higher during NPF, confirming the elevated biogenic precursor levels observed during nights where NPF occurs. This is consistent with high temperatures and stratification measured during NPF, as BVOC emissions from maritime pines are temperature dependent (Blanch *et al.*, 2012; Simon *et al.*, 1994).

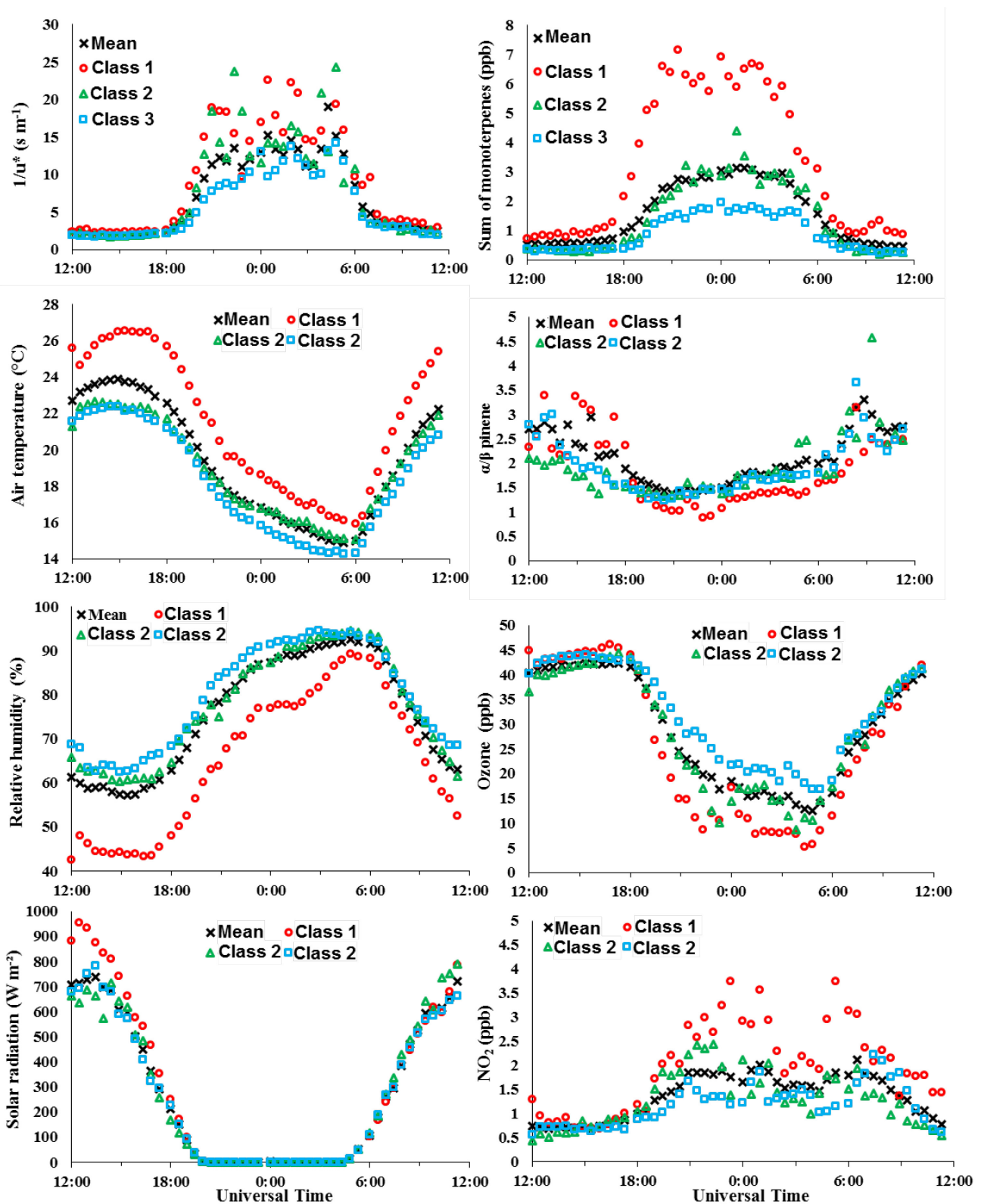


Figure 3: Daily mean concentrations of meteorological parameters, sum of monoterpenes, α/β pinene ratio, ozone and NO_x for each class of day. This classification allows to identify favouring conditions for nighttime NPF.

Different observations have been reported by Sellegri *et al.* (2005) in a boreal forest, where monoterpene concentration was anti-correlated with NPF. Russell *et al.* (2007) have observed some correlations between monoterpene concentrations and NPF only during daytime, although nocturnal events were reported. Correlations between monoterpene levels and nocturnal NPF were only highlighted in Tumberumba (Australia) by Ortega *et al.* (2012). Such results support that monoterpenes are good candidates to induce NPF at rural sites, their ability to create new particles being demonstrated in many laboratory studies (Hallquist *et al.*, 2009 and references therein; Kirkby *et al.*, 2016; Tröstl *et al.*, 2016).

During most nights where NPF occurred, ozone concentrations reached levels as low as the analyzer detection limit (< 1 ppb). Interestingly, slightly higher concentrations of ozone can be seen during the hours just before NPF, as shown in **Figure 3**. Such a difference between day and night, and very low nighttime ozone concentrations may indicate that a high consumption of ozone occurred during NPF. In addition, a strong anti-correlation between ozone and monoterpene levels can be seen at Bilos site. This anti-correlation may be the result of a nocturnal reactivity between ozone and BVOCs, indicating an ozone dominated reactivity during dark hours. Furthermore, a change in the α -/ β -pinene ratio values between light and dark hours can be seen for class 1 days as illustrated by **Figures 2** and **3**. This may be correlated with the monoterpene reactivity, as their reaction rate constants with most atmospheric oxidants differ (Atkinson and Arey, 2003). β -pinene reaction rate constants with ozone and OH are $2.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $7.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, whereas α -pinene rate constants with the same oxidants are $8.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $5.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectively (Atkinson and Arey, 2003). Nitrate radicals may also react faster with α -pinene than β -pinene. Hence, the decrease in α/β -pinene ratio observed here may indicate that BVOC reactivity is changing from OH to ozone and/or NO_3 dominated oxidation.

All the results obtained during this campaign provide numerous indicators that monoterpene oxidation may contribute to nocturnal NPF. Indeed, only low volatile oxidation products analysis in both gaseous and particulate phases will demonstrate their contribution to NPF. In field studies, low volatile products from BVOC oxidation have been shown to be involved in growth stage of NPF, and little in the early stages of nucleation (Ehn *et al.*, 2014; Riccobono *et al.*, 2014). As daytime processes cannot be applied here, it raises the question of what triggers nocturnal NPF in the Landes forest. This cannot be entirely solved based on the only present study. Further results from another field campaign conducted in summer 2015 will provide new highlights to achieve this goal. Particularly, markers from α - and β -pinene oxidation, *e.g.* pinic acid or 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (Camredon *et al.*, 2010; Claeys *et al.*, 2009), will be investigated in a future study in the Landes forest. Nevertheless,

the results presented in this work already demonstrate strong differences between daytime and nighttime NPF. Consistently with other studies on nocturnal NPF, such phenomenon appears to be local, and may suggest a weak influence of larger scale parameters such as air mass origin (Junninen *et al.*, 2008; Kecorius *et al.*, 2015; Ortega *et al.*, 2012; Wiedensohler *et al.*, 1997). However, as the Landes forest covers 1 million ha in southern Europe, nocturnal NPF may occur simultaneously all over the forest cover, creating a large regional source of atmospheric particles. This hypothesis may be confirmed by a multi-site measurement campaign, providing simultaneous measurements in different sites in the Landes forest. The possibility that similar phenomenon takes place in analogous forests needs to be scrutinized, demonstrating the importance to conduct studies on different ecosystems in different locations world-wide, to improve the characterization of biosphere-atmosphere processes.

4 Conclusions

In this study, a field campaign dealing with NPF was carried out in the Landes forest (south west of France) for the first time. The measurement campaign took place at Bilos (an ICOS site), during summer 2014. The aim of the study was to evaluate NPF occurrence and frequency, the parameters governing NPF, and to evaluate correlations between NPF and BVOC levels measured in the forest. Particle number size distribution as well as meteorological, physical and chemical measurements were conducted simultaneously.

No daytime NPF events were reported during this campaign, but frequent nocturnal episodes of NPF were observed (26.7 % of nights). Nocturnal NPF was observed at sunrise, about 1 to 2 hours after temperature and ozone concentration dropped down, and relative humidity, $1/U^*$ and monoterpene concentrations increased. Especially, NPF occurred during more stratified atmospheric conditions, with high temperatures and low relative humidity. A strong decrease of ozone concentration during nighttime NPF was reported, associated with high monoterpene concentration levels. Results obtained in this study strongly suggest an important contribution of the oxidation products of monoterpenes to NPF. Evaluation of chemical composition of both gas and particulate phases during the campaign will be carried out to confirm the role of BVOC oxidation products to NPF. This study already shows that nocturnal NPF is a significant source of atmospheric aerosols over the Landes forest, which needs to be broadly investigated, to improve our knowledge of nighttime NPF to be included in future modeling studies in relation to air quality and climate change.

Acknowledgements

The research was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME), the CNRS-INSU LEFE-CHAT and the NEEDS programs and the PEPS IDEX

Bordeaux. The authors want to acknowledge the Bilos ICOS team for meteorological data and site availability, and CHROMATOTEC for the loan of the GC-FID during the campaign. We also thank D. Garrigou (INRA ISPA) for its great help during the field campaign, especially the installation and the maintenance of instruments.

References

- Andreae, M.O., 2013. The aerosol nucleation puzzle. *Science* 339, 911–912. doi:10.1126/science.1233798.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1.
- Aydin, Y.M., Yaman, B., Koca, H., Dasdemir, O., Kara, M., Altiok, H., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Odabasi, M., Elbir, T., 2014. Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Sci. Total Environ.* 490, 239–253. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.132.
- Blanch, J.-S., Sampedro, L., Llusà, J., Moreira, X., Zas, R., Peñuelas, J., 2012. Effects of phosphorus availability and genetic variation of leaf terpene content and emission rate in *Pinus pinaster* seedlings susceptible and resistant to the pine weevil, *Hylobius abietis*: Phosphorus deficiency and genetically determined terpenes in *P. pinaster*. *Plant Biol.* 14, 66–72. doi:10.1111/j.1438-8677.2011.00492.x.
- Bouvier-Brown, N.C., Goldstein, A.H., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J., 2009. In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes, and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: implications for gas- and particle-phase chemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5505–5518. doi:10.5194/acp-9-5505-2009.
- Camredon, M., Hamilton, J.F., Alam, M.S., Wyche K.P., N., Carr, T., White, I.R., Monks, P.S., Rickard, A.R., Bloss, W.J., 2010. Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark α -pinene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2893–2917. doi:10.5194/acp-10-2893-2010.
- Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Gomes, P.A., Matos, J.S., Nunes, T.V., 2003. Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *Sci. Total Environ.* 313, 49–60. doi:10.1016/S0048-9697(03)00250-X.
- Chandra, I., Kim, S., Seto, T., Otani, Y., Takami, A., Yoshino, A., Iri, S., Park, K., Takamura, T., Kaneyasu, N., Hatakeyama, S., 2016. New particle formation under the influence of the long-range transport of air pollutants in East Asia. *Atmos. Environ.* 141, 30–40. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.040.
- Claeys, M., Iinuma, Y., Szmigielski, R., Surratt, J.D., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Böge, O., Sierau, B., Gomez-Gonzalez, Y., Vermeylen, R., others, 2009. Terpenylic acid and related compounds from the oxidation of α -pinene: Implications for new particle formation and growth above forests. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6976–6982.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E.J., 2005. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Boreal Environ. Res.* 10, 323–336. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Eerdekens, G., Yassaa, N., Sinha, V., Aalto, P.P., Aufmhoff, H., Arnold, F., Fiedler, V., Kulmala, M., Williams, J., 2009. VOC measurements within a boreal forest during spring 2005: on the occurrence of elevated monoterpene concentrations during night time intense particle concentration events. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8331–8350. doi:10.5194/acp-9-8331-2009.
- Ehn, M., Thornton, J.A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurtén, T., Nielsen, L.B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H.G., Canagaratna, M., Maso, M.D.,

- Berndt, T., Petäjä, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Wildt, J., Mentel, T.F., 2014a. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature* 506, 476–479. doi:10.1038/nature13032.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., Georges, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G.B., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- Junninen, H., Hulkkonen, M., Riipinen, I., Nieminen, T., Hirsikko, A., Suni, T., Boy, M., Lee, S.-H., Vana, M., Tammet, H., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2008. Observations on nocturnal growth of atmospheric clusters. *Tellus B* 60, 365–371. doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00356.x.
- Kanawade, V.P., Shika, S., Pöhlker, C., Rose, D., Suman, M.N.S., Gadhavi, H., Kumar, A., Nagendra, S.M.S., Ravikrishna, R., Yu, H., Sahu, L.K., Jayaraman, A., Andreae, M.O., Pöschl, U., Gunthe, S.S., 2014. Infrequent occurrence of new particle formation at a semi-rural location, Gadanki, in tropical Southern India. *Atmos. Environ.* 94, 264–273. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.046.
- Kazil, J., Stier, P., Zhang, K., Quaas, J., Kinne, S., O'Donnell, D., Rast, S., Esch, M., Ferrachat, S., Lohmann, U., Feichter, J., 2010. Aerosol nucleation and its role for clouds and Earth's radiative forcing in the aerosol-climate model ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10733–10752. doi:10.5194/acp-10-10733-2010.
- Kecorius, S., Zhang, S., Wang, Z., Gröns, J., Ma, N., Wu, Z., Ran, L., Hu, M., Wang, P., Ulevičius, V., others, 2015. Nocturnal aerosol particle formation in the North China Plain. *Lith. J. Phys.* 55, 44–53. doi:10.3952/physics.v55i1.3057.
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *J. Atmos. Chem.* 33, 23–88. doi:10.1023/A:1006127516791.
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I.K., Wagner, R., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Chen, X., Craven, J., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Hakala, J., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Molteni, U., Onnela, A., Peräkylä, O., Piel, F., Petäjä, T., Praplan, A.P., Pringle, K., Rap, A., Richards, N.A.D., Riipinen, I., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Scott, C.E., Seinfeld, J.H., Sipilä, M., Steiner, G., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Virtanen, A., Vogel, A.L., Wagner, A.C., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Zhang, X., Hansel, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Kulmala, M., Carslaw, K.S., Curtius, J., 2016. Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature* 533, 521–526. doi:10.1038/nature17953.
- Kulmala, M., 2003. How particles nucleate and grow. *Science* 302, 1000–1001. doi:10.1126/science.1090848.
- Kulmala, M., Maso, M., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Väkevää, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K., O'dowd, C.D., 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus B* 53, 479–490. doi:10.1034/j.1600-0889.2001.530411.x.

- Kulmala, M., Petäjä, T., Ehn, M., Thornton, J., Sipilä, M., Worsnop, D.R., Kerminen, V.-M., 2014. Chemistry of Atmospheric Nucleation: On the Recent Advances on Precursor Characterization and Atmospheric Cluster Composition in Connection with Atmospheric New Particle Formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65, 21–37. doi:10.1146/annurev-physchem-040412-110014.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143–176. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Lee, S.-H., Young, L.-H., Benson, D.R., Suni, T., Kulmala, M., Junninen, H., Campos, T.L., Rogers, D.C., Jensen, J., 2008. Observations of nighttime new particle formation in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 113. doi:10.1029/2007JD009351.
- Lehtipalo, K., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Berndt, T., Kajos, M.K., Worsnop, D.R., Petäjä, T., Kulmala, M., 2011. Observations of Nano-CN in the Nocturnal Boreal Forest. *Aerosol Sci. Technol.* 45, 499–509. doi:10.1080/02786826.2010.547537.
- Manninen, H.E., Nieminen, T., Asmi, E., Gagné, S., Häkkinen, S., Lehtipalo, K., Aalto, P., Vana, M., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kiss, G., Hoffer, A., Törő, N., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Brinkenberg, M., Kouvarakis, G.N., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., O'Dowd, C., Ceburnis, D., Arneth, A., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Tarozzi, L., Decesari, S., Facchini, M.C., Birmili, W., Sonntag, A., Wiedensohler, A., Boulon, J., Sellegri, K., Laj, P., Gysel, M., Bukowiecki, N., Weingartner, E., Wehrle, G., Laaksonen, A., Hamed, A., Joutsensaari, J., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2010. EUCAARI ion spectrometer measurements at 12 European sites – analysis of new particle formation events. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7907–7927. doi:10.5194/acp-10-7907-2010.
- Merikanto, J., Spracklen, D.V., Mann, G.W., Pickering, S.J., Carslaw, K.S., 2009. Impact of nucleation on global CCN. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8601–8616. doi:10.5194/acp-9-8601-2009.
- Moreaux, V., Lamaud, E., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B.E., Loustau, D., 2011. Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth. *Tree Physiol.* 31, 903–921. doi:10.1093/treephys/tpr048.
- Ortega, I.K., Suni, T., Boy, M., Grönholm, T., Manninen, H.E., Nieminen, T., Ehn, M., Junninen, H., Hakola, H., Hellén, H., Valmari, T., Arvela, H., Zegelin, S., Hughes, D., Kitchen, M., Cleugh, H., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., 2012. New insights into nocturnal nucleation. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4297–4312. doi:10.5194/acp-12-4297-2012.
- Pietikäinen, J.-P., Mikkonen, S., Hamed, A., Hienola, A.I., Birmili, W., Kulmala, M., Laaksonen, A., 2014. Analysis of nucleation events in the European boundary layer using the regional aerosol-climate model REMO-HAM with a solar radiation-driven OH-proxy. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 8915–8961. doi:10.5194/acpd-14-8915-2014.
- Pio, C.A., Valente, A.A., 1998. Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forests. *Atmos. Environ.* 32, 683–691. doi:10.1016/S1352-2310(97)00327-0.
- Riba, M.-L., Tathy, J.P., Tsiropoulos, N., Monsarrat, B., Torres, L., 1987. Diurnal variation in the concentration of α - and β - pinene in the Landes forest (France). *Atmos. Environ.* 21, 191–193. doi:10.1034/j.1600-0889.2001.530411.x.

- Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C.E., Dommen, J., Ortega, I.K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E.M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kurten, A., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petaja, T., Praplan, A.P., Santos, F.D., Schallhart, S., Seinfeld, J.H., Sipila, M., Spracklen, D.V., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K.S., Curtius, J., Donahue, N.M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., 2014. Oxidation products of biogenic emissions contribute to nucleation of atmospheric particles. *Science* 344, 717–721. doi:10.1126/science.1243527.
- Russell, L.M., Mensah, A.A., Fischer, E.V., Sive, B.C., Varner, R.K., Keene, W.C., Stutz, J., Pszenny, A.A.P., 2007. Nanoparticle growth following photochemical α - and β -pinene oxidation at Appledore Island during International Consortium for Research on Transport and Transformation/Chemistry of Halogens at the Isles of Shoals 2004. *J. Geophys. Res.* 112. doi:10.1029/2006JD007736.
- Sellegrì, K., Hanke, M., Umann, B., Arnold, F., Kulmala, M., 2005. Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 373–384. doi:10.5194/acp-5-373-2005.
- Simon, V., Clement, B., Riba, M.-L., Torres, L., 1994. The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine. *J. Geophys. Res.* 99, 16501–16510. doi:10.1029/94JD00785.
- Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2005. Probability of nucleation events and aerosol particle concentration in different air mass types arriving at Hyytiälä, Southern Finland, based on back trajectories analysis. *Boreal Environ. Res.* 10, 479–491. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Sorribas, M., Adame, J.A., Olmo, F.J., Vilaplana, J.M., Gil-Ojeda, M., Alados-Arboledas, L., 2015. A long-term study of new particle formation in a coastal environment: Meteorology, gas phase and solar radiation implications. *Sci. Total Environ.* 511, 723–737. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.12.011.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
- Svenningsson, B., Arneth, A., Hayward, S., Holst, T., Massling, A., Swietlicki, E., Hirsikko, A., Junninen, H., Riipinen, I., Vana, M., Maso, M.D., Hussein, T., Kulmala, M., 2008. Aerosol particle formation events and analysis of high growth rates observed above a subarctic wetland–forest mosaic. *Tellus B* 60, 353–364. doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00351.x.
- Tillmann, R., Hallquist, M., Jonsson, Å. M., Kiendler-Scharr, A., Saathoff, H., Iinuma, Y., Mentel, T.F., 2010. Influence of relative humidity and temperature on the production of pinonaldehyde and OH radicals from the ozonolysis of alpha-pinene. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7057–7072. doi:10.5194/acp-10-7057-2010.
- Tröstl, J., Chuang, W.K., Gordon, H., Heinritzi, M., Yan, C., Molteni, U., Ahlm, L., Frege, C., Bianchi, F., Wagner, R., Simon, M., Lehtipalo, K., Williamson, C., Craven, J.S., Duplissy, J., Adamov, A., Almeida, J., Bernhammer, A.-K., Breitenlechner, M., Brilke, S., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Gysel, M., Hansel, A., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lawler, M., Leiminger, M., Mathot, S., Möhler, O., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Piel, F.M., Miettinen, P., Rissanen, M.P.,

- Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Sengupta, K., Sipilä, M., Smith, J.N., Steiner, G., Tomè, A., Virtanen, A., Wagner, A.C., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Carslaw, K.S., Curtius, J., Dommen, J., Kirkby, J., Kulmala, M., Riipinen, I., Worsnop, D.R., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2016. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature* 533, 527–531. doi:10.1038/nature18271.
- Vehkamäki, H., Maso, M.D., Hussein, T., Flanagan, R., Hyvärinen, A., Lauros, J., Merikanto, P., Mönkkönen, M., Pihlatie, K., Salminen, K., others, 2004. Atmospheric particle formation events at Värriö measurement station in Finnish Lapland 1998–2002. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2015–2023. doi:10.5194/acp-4-2015-2004, 2004.
- Wiedensohler, A., Hanson, H.C., Orsini, D., Wendisch, M., Wagner, F., Bower, K.N., Choulaton, T.W., Wells, M., Parkin, M., Acker, K., Wieprecht, W., Facchini, M.C., Lind, J.A., Fuzzi, S., Arends, B.G., Kulmala, M., 1997. Night time formation and occurrence of new particles associated with orographic clouds. *Atmos. Environ.* 59, 2545–2559. doi:10.1016/S1352-2310(96)00299-3.
- Wonaschütz, A., Demattio, A., Wagner, R., Burkart, J., Zíková, N., Vodička, P., Ludwig, W., Steiner, G., Schwarz, J., Hitzemberger, R., 2015. Seasonality of new particle formation in Vienna, Austria – Influence of air mass origin and aerosol chemical composition. *Atmos. Environ.* 118, 118–126. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.07.035.
- Yu, F., Luo, G., Pryor, S.C., Pillai, P.R., Lee, S.H., Ortega, J., Schwab, J.J., Hallar, A.G., Leaitch, W.R., Aneja, V.P., Smith, J.N., Walker, J.T., Hogrefe, O., Demerjian, K.L., 2015. Spring and summer contrast in new particle formation over nine forest areas in North America. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15, 21271–21298. doi:10.5194/acpd-15-21271-2015.

Article 2

V.3) Article 2

In canopy biogenic volatile organic compounds (BVOCs) reactivity: a link with new particle formation?

Authors: J. Kammer^{a,b,c,d}, E. Perraudin^{a,b}, P.-M. Flaud^{a,b}, E. Lamaud^{c,d}, J.M. Bonnefond^{c,d},
and E. Villenave^{a,b,*}

To be submitted to Atmospheric Environment

Affiliations and addresses:

a University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex

b CNRS, EPOC, UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex

c INRA, UMR 1391 ISPA, F-33140 Villenave d'Ornon, France

d Bordeaux Sciences Agro, UMR 1391 ISPA, F-33170 Gradignan, France

***Corresponding author:**

Eric Villenave

Mail: eric.villenave@u-bordeaux.fr

Tel: +33 5 40006350

Abstract

Atmospheric particles are a major player in both air quality and changing climate. Formation of secondary particles in the atmosphere has been observed over numerous environment, and assumed to provide up to half of the atmospheric cloud condensation nuclei (CCN) at a global scale. However, high uncertainties are still remaining in the description of mechanisms involved in new particle formation (NPF). Especially, evidence of the implication of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in NPF from field studies is still missing. To investigate this question, a field measurement campaign has been set up during July 2015 in the French Landes forest (south west of France). Frequent NPF was observed during nighttime and twice during daytime, reaching a frequency rate of ~55%. Very high monoterpene concentrations (dominated by α - and β -pinene emissions) were recorded during the campaign, due to the high temperatures and drought. Pinonaldehyde and nopinone, the main products of α - and β -pinene ozonolysis, were recorded demonstrating in-canopy reactivity of monoterpenes with ozone. Pinonaldehyde and nopinone levels increased at night, like monoterpene concentrations. This increase took place a few times before NPF started, strongly suggesting that ozone reaction with monoterpenes further generated low volatile products involved in NPF. This finding is also supported by the SOA traditional biogenic tracers, *e.g.* pinic and pinonic acid, observed in the particulate phase. The role of BVOC in NPF is thus highlighted, as well as the importance of nighttime NPF. Our results should be considered in future modelling studies to better evaluate biogenic aerosol formation and its related chemistry.

Keywords

New Particle Formation, Biogenic Volatile Organic Compounds, Biogenic Aerosol, Landes Forest, Reactivity, Oxidation products

1 Introduction

Forest ecosystems are key components of our environment representing around 30% of the Earth land surface (FAO, 2015). Also, forests represent a large source of Volatile Organic Compounds (VOCs). It is widely recognized that 90% of VOCs are globally emitted by biogenic sources, isoprene and monoterpenes being the most important emitted biogenic VOCs (BVOCs) in the atmosphere (Guenther *et al.*, 1995; Sindelarova *et al.*, 2014). Once oxidized in the atmosphere, their products have sufficient low volatility to partition between the gas and the particle phases. Through this process, forests act as a source of secondary organic aerosols (SOAs), which play a crucial role in air quality and climate change (Hallquist *et al.*, 2009; IPCC, 2013; Kazil *et al.*, 2010; Pope and Dockery, 2006).

New Particle Formation (NPF) is a process traducing the secondary formation of atmospheric particles (Dal Maso *et al.*, 2005). Currently, NPF process is estimated to contribute around half of the global Cloud Condensation Nuclei (CCN) at a global scale (Merikanto *et al.*, 2009). Even if NPF was observed in a large number of locations worldwide, strong uncertainties around processes governing NPF are remaining. Until recently, it was accepted that NPF could not occur without the involvement of sulfuric acid in the first steps of NPF, *i.e.* nucleation step (Andreae, 2013; Kulmala, 2003; Kulmala *et al.*, 2013; Nallathamby *et al.*, 2014). Sulfuric acid is generated from SO₂ reaction with OH radicals in the presence of water. Due to its very low vapour pressure, sulfuric acid may easily form clusters, by self-combination or by clustering with other molecules, *e.g.* water or oxygenated molecules (Elm *et al.*, 2014; Kulmala, 2003; Neitola *et al.*, 2015; Praplan *et al.*, 2015; Riccobono *et al.*, 2014). Thus, BVOCs oxidation products from multi oxidation steps could promote nucleation, and are also recognized to be involved in the growth stage of NPF (Ehn *et al.*, 2014; Kulmala *et al.*, 2013; Praplan *et al.*, 2015; Riccobono *et al.*, 2014). Very recently, it was demonstrated from laboratory studies that NPF could be induced by the simple reaction of pure α -pinene ozonolysis (Kirkby *et al.*, 2016; Tröstl *et al.*, 2016). It was highlighted from the CLOUD chamber experiment that highly oxidized molecules can be rapidly formed, and induce NPF, thanks to the auto-oxidation mechanisms (Ehn *et al.*, 2014; Jokinen *et al.*, 2014). However, direct evidence for such processes in real atmosphere was only reported very recently in the free troposphere (Bianchi *et al.*, 2016). Consequently, identification of these processes still needs to be done in real atmosphere, especially at pristine locations. Consequently, new measurements in ecosystems poorly or not yet investigated are needed.

In this context, a first field measurement campaign took place in summer 2014 (Kammer *et al.*, 2017). This study evidenced frequent nocturnal NPF, together with high monoterpene concentrations. In the present study, results from a second field campaign conducted in July 2015 in the French Landes forest are presented. In this paper, the focus is made on the main emitted BVOCs on the measurement site, their reactivity and oxidation products, in regard to nocturnal NPF events. Finally, considering the recent findings, the link between in canopy BVOCs reactivity with atmospheric oxidant and NPF is discussed.

2 Methodology

2.1 Site description

As part of the LANDEX-episode zero project, an intensive field campaign was conducted from the 3rd to the 24th of July 2015, in the French Landes forest, located in the South West of France. The measurement site, located at Bilos (44°29'39.69"N, 0°57'21.75"W, and 37 m above sea level) in the northern part of the Landes forest, is a measurement site of the European Integrated Carbon Observation System (ICOS). The nearest urban area is Bordeaux and surroundings, at 40 km northeast, and the Atlantic Ocean is 23 km west of the site. The measurement area is a maritime pine (*pinus pinaster Ait.*) stand sowed in 2004, with an understorey mostly composed of gorse (*ulex europae*), grass (*molinia caerulea*) and heather (*calluna vulgaris*). Tree height was around 8 m, over a sandy hydromorphic podzol. A more complete description of Bilos site can be found in the works of Moreaux *et al.* (2011). The local climate is oceanic, due to the proximity of the Atlantic Ocean, and, as a consequence, winds are frequently originated from west-north west.

2.2 Field measurements

Meteorological measurements have been performed on a mast during the entire campaign, at 15 m above ground level (a.g.l.). Thus, air temperature and relative humidity (HMP 155, VAISALA HUMICAP), wind speed and direction (Windsonic 1, Campbell scientific), global and net solar radiations (CMP22 et CNR4, Campbell scientific) and rain were continuously measured at a half hourly scale. To complete these meteorological measurements, air mass backward trajectories have been computed using the NOAA HYPLIT model (Stein *et al.*, 2015). Besides, eddy covariance fluxes of momentum, heat, water vapour and CO₂ were measured at 15 m a.g.l., in order to evaluate the physiological state of the ecosystem. The details of the eddy covariance methods have been fully described elsewhere (Aubinet *et al.*, 2000; Burba and Anderson, 2010).

A mobile laboratory truck, located in the centre of the area, was used for physico-chemical measurements with air tubing devoted to aerosol and gas sampling being located at 4 m a.g.l., at canopy level. During the campaign, ozone concentrations were monitored through a UV absorbance analyser (APOA 370, HORIBA), and nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) levels were recorded thanks to a chemiluminescent analyser (APNA 370, HORIBA). Sulphur dioxide (SO_2) measurements have been performed by a UV fluorescence monitor (API 100 E, Teledyne). A scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3080), combining a differential mobility analyser (DMA, TSI model 3081) and an optical counter (CPC, TSI model 3772), allowed to characterize particle size distribution every 10 minutes. Sample flow and sheath flow were set respectively to 0.5 L min^{-1} and 5 L min^{-1} to ensure a 1:10 ratio in the DMA to obtain the best size resolution. In these flow conditions, particle size distribution and concentration were measured for particles having an electric mobility diameter comprised between 10.9 nm and 487 nm.

Then, a proton transfer reaction - time of flight - mass spectrometry (PTR-TOF-MS, Kore Technology) was used to study the composition of the gaseous phase, especially the concentration and evolution of BVOCs and their related oxidation products. This instrument is based on proton transfer reaction from H_3O^+ to the analytes, a soft ionisation which prevents from strong fragmentation. Basically, the air mass composition could thus be analysed by recording the temporal evolution of the MH^+ ions. During the campaign, the PTR-TOF-MS was operated at 600 V drift voltage and 1.3 mbar reactor pressure, ensuring an E/N ratio around 130 Td ($1 \text{ Townsend} = 10^{-17} \text{ V.cm}^{-2}$) with E being the electric field strength in the reactor and N the gas number density. According to previous studies, this E/N ratio allows only low ion fragmentation in the mass spectrometer (Pang, 2015; Tani *et al.*, 2003). PTR-TOF-MS blanks and calibrations were daily ensured using a pure α -pinene solution, which vapour pressure was diluted in N_2 flow, regulated by a mass flow controller (Millipore, Coastal Instruments). For non-calibrated compounds, calibration coefficients deduced from α -pinene were applied to take into account the day to day sensibility variation of the instrument. Then, each signals were normalized by their maximum count number. As all monoterpenes are $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ isomers, the PTR-TOF-MS is only able to measure their total concentrations. To complete PTR-TOF-MS measurements, a gas chromatograph with a flame ionisation detector (GC-FID, airmoVOC, Chromatotec) was used to monitor the speciated monoterpenes. The GC-FID sampled air at 0.11 L min^{-1} , and concentrated VOCs on cold air trap composed of adsorbent Tenax TA (20–35 mesh, Chrompack). The desorbed VOCs to analyse were then separated thanks to a Chrompack Sil 8CB low bleed capillary column, and finally detected with the FID. A complete

description of the GC-FID can be found elsewhere (Staudt and Lhoutellier, 2011). The GC-FID was only available during the last five days of the campaign.

The chemical composition of particles at Bilos was investigated using high performance liquid chromatography to analyse the particles collected during the campaign. Briefly, a high volume sampler ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) was used to collect PM_{2.5} (particles with an aerodynamical diameter smaller than $2.5 \text{ }\mu\text{m}$) onto quartz fiber filters ($\text{Ø}=150 \text{ mm}$). Particles were extracted in a mixed acetonitrile/water solution (70/30) with an ultrasonic bath during 30 minutes. Then, extracted particles were analyzed using liquid chromatography coupled to quadrupole time of flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS, Agilent technology), equipped with a C₁₈ column (Zorbax Eclipse XDB₈). In this study, pinic and pinonic acids were used as external standards.

3 Results and discussion

3.1 Meteorological conditions

Meteorological conditions at Bilos site during the field campaign are presented in **Figure 1**. During the campaign, meteorological conditions were very dry and hot compared to previous years, and more notably to July 2014 (Kammer *et al.*, 2017). As monoterpene emissions from maritime pine are exponentially related to air temperature, we could expect very high monoterpene concentrations (Aydin *et al.*, 2014; Pio and Valente, 1998; Simon *et al.*, 1994). The air temperature frequently overpassed $30 \text{ }^\circ\text{C}$ during the day, and was hardly ever below $15 \text{ }^\circ\text{C}$ at night. Such high temperatures are reported to induce a thermic stress on trees (Laothawornkitkul *et al.*, 2009). A consequence of this thermic stress could be an increase of BVOC emissions, or the emission of stress induced compounds as Green Leaf Volatiles (GLV). One particularity of the site is that almost every night, relative humidity increased to reach its maxima (*i.e.* 100%). Only few millimeters of rainfall have been previously recorded between the 5th and the 22nd July, and no rainfall had been observed since the middle of June 2015. As a result, a very weak water vapour flux was observed during the campaign, whereas the sensible heat flux was very high (**Figure 1**). The Bowen ratio, being the ratio between the sensible heat flux and the water vapour flux, is a powerful tool to evaluate the hydric stress level. During drought, the water vapour fluxes decreased whereas the heat fluxes increased (by compensation to conserve the energy balance), making the Bowen ratio particularly elevated. Indeed, the measurement campaign was characterized by a Bowen ratio reaching values about 10, which is very high for a forest stand (Gu *et al.*, 2006). Thus, a stress induced by drought coupled to a thermic stress occurred during the campaign, which could also encourage strong and specific monoterpene emissions (Kesselmeier and Staudt, 1999;

Laothawornkitkul *et al.*, 2009; Loreto *et al.*, 1998; Peñuelas and Staudt, 2010). Considering the high level of solar radiations, strong photochemistry was also expected to take place during the campaign. Wind directions indicated that air masses were mostly coming from west-northwest (**Figure 1**), which was confirmed by backward air mass trajectories. Air masses were thus mostly influenced by the Atlantic Ocean. It is important to emphasize that these meteorological conditions were hotter and dryer than during the same period in 2014, as reported in Kammer *et al.* (2017). The different conditions between 2014 and 2015 gave us the opportunity to study the effect of drought/thermic stress on BVOC levels and NPF in the Landes forest.

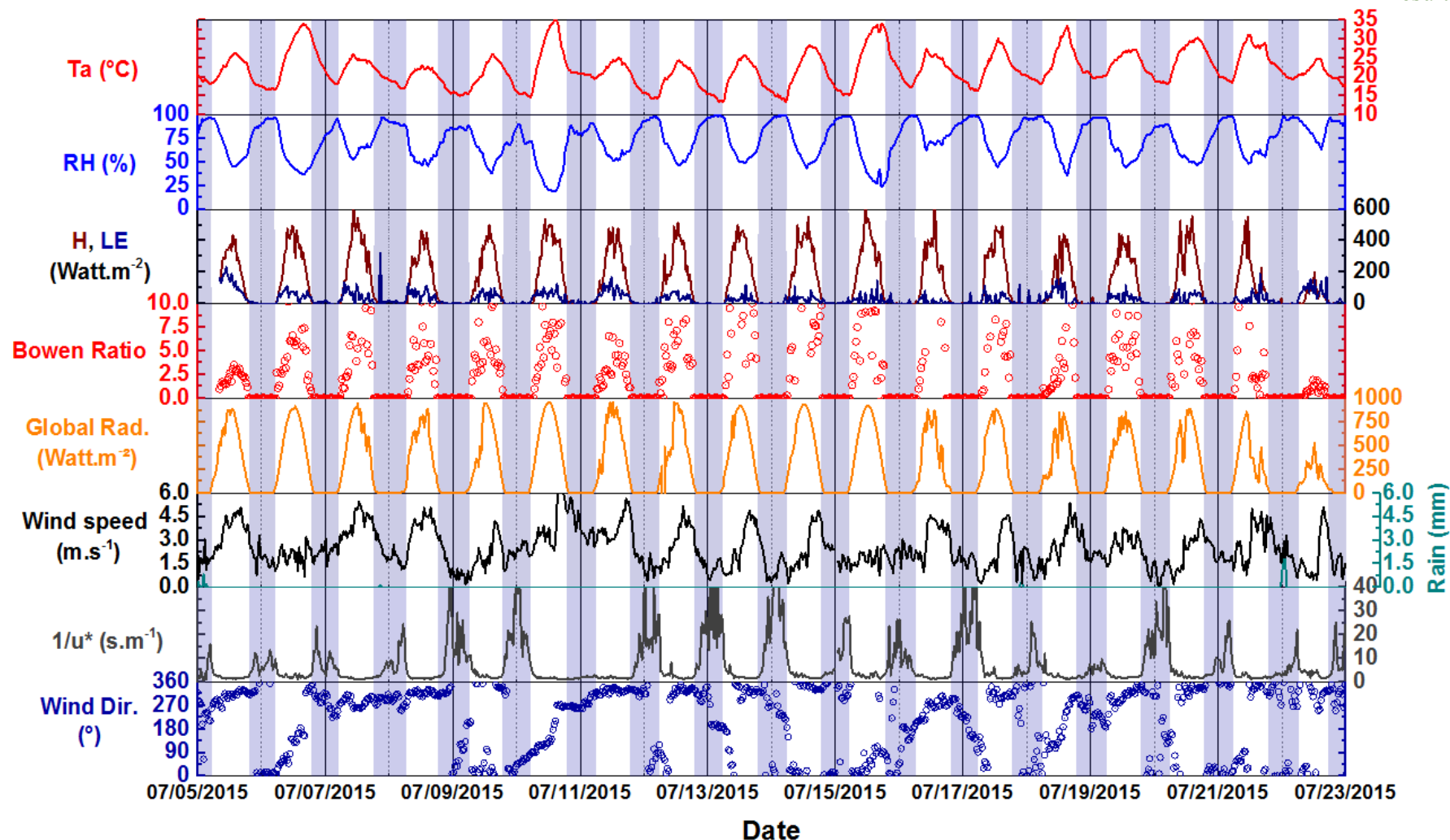


Figure 1: Temporal evolution of air temperature (T_a) in $^{\circ}\text{C}$, relative humidity (RH) in %, sensible and latent heat fluxes (H and LE) in Watt.m^{-2} , Bowen ratio (unitless), global radiation (Global Rad.) in Watt.m^{-2} , wind speed in m.s^{-1} , the inverse of the friction velocity ($1/u^*$), in s.m^{-1} and the wind direction (Wind.dir.) in $^{\circ}$. The blue shaded areas denote the nighttime periods (defined as time when global radiation was below 50 Watt.m^{-2})

3.2 New Particle Formation (NPF)

NPF have been frequently observed during the field campaign, mostly during the night, although a few events (only 2) were also recorded during daytime (**Table 1**). NPF were defined by an increase of particle concentration in the nucleation mode followed by a subsequent growth as defined by Dal Maso *et al.*, (2005). 12 NPF events were reported during the campaign among the 22 days available, reaching a high frequency rate ($\sim 55\%$) of NPF. All the observed NPF events are listed in **Table 1**, with some associated parameters at the start of each event. This frequency rate appears fairly high, compared to other studies in forested areas (Kulmala *et al.*, 2004). In comparison, the NPF frequency rate was only around 25% in 2014 (Kammer *et al.*, 2017). This could be a consequence of the meteorological conditions and the hydric/thermic stress, which could promote more BVOC emissions. The effect of the hydric/thermic stress will be discussed below. Let us note that some nights, a clear growth of preexisting particles can be identified instead of NPF. For example, during the night between 09 and 10 July, no NPF occurred but a clear growth of “pre-existing” particles was observed. This condensation of low volatile vapors is so a competing process which can inhibit nocturnal NPF at Bilos.

During two nights (NPF 8 and 12 in **Table 1**), “multi-NPF” were observed. These nights, NPF clearly started but was interrupted a short time later, then another NPF immediately started. Similar behaviour on particle size distribution were previously reported during daytime by Cusack *et al.*, (2013), but no clear explanation was given in their study. In our case, it seems that NPF events were interrupted by small wind bursts. During the campaign, wind directions were mostly from North-North West (**Figure 1**). Wind directions and air mass back trajectories were always consistent when NPF started (**Table 1**). However, the influence of air mass origin on NPF rate was excluded as a previous study demonstrated that NPF occurred whatever the origin of the air mass (Kammer *et al.*, 2017). Moreover, nighttime NPF took place once nocturnal boundary layer was stabilized. Nocturnal NPF were thus very likely influenced by local processes, limiting the impact of transported compounds and air mass origin. During the campaign, NPF were always recorded along (i) high relative humidity ($RH \geq 75\%$), (ii) temperatures higher than $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (iii) $1/u^*$ (where u^* is the friction velocity) over 2.3 s m^{-1} indicating a strong vertical stratification, whereas this parameter was usually below 2 s m^{-1} during the day where turbulence occurred.

Table 1: NPF events start and end time, relative humidity (RH) in %, temperature (T) in °C, invert of friction velocity ($1/u^*$) in $m.s^{-1}$, ozone concentration (O_3) in ppb, wind direction (WD) in ° and condensation sink (CS) in s^{-1} at the start of the event, air mass origin (O: oceanic, C: continental and O/C: mixed Oceanic/Continental).

NPF #	Start time (UT)	End time (UT)	RH (%)	T (°C)	$1/u^*$ (s/m)	O_3 (ppb)	WD (°)	Air mass origin
1	07/05/2015 20:30	07/06/2015 03:00	77.2	19.8	4.2	21.8	317	O
2	07/06/2015 04:00	07/06/2015 16:30	96	16.9	11.0	15.5	3	O/C
3	07/08/2015 20:30	07/09/2015 04:00	70	18.9	3.3	29.5	320	O
4	07/11/2015 20:30	07/12/2015 04:30	76	18.9	4.1	24.8	328	O
5	07/12/2015 19:30	07/13/2015 06:50	74.4	19.8	3.4	24.6	329	O
6	07/13/2015 20:20	07/14/2015 06:30	81.3	18.6	4.2	19.4	320	O
7	07/15/2015 18:40	07/16/2015 03:00	29	32.6	3.4	45.0	82	O/C
8-a	07/16/2015 19:30	07/16/2015 22:00	80	22.0	2.3	20.2	282	O
8-b	07/16/2015 21:00	07/16/2015 22:40	86	20.7	15.0	11.8	294	O
8-c	07/16/2015 22:30	07/17/2015 01:00	91	19.9	13.5	14	258	O
9	07/17/2015 21:30	07/18/2015 04:00	85.7	21.1	5.1	10.6	257	O
10	07/19/2015 20:00	07/20/2015 06:30	78.7	23.1	6.5	23.3	329	O
11	07/22/2015 05:45	07/22/2015 13:30	93	20.3	22.0	3.1	266	O
12-a	07/22/2015 18:40	07/22/2015 21:00	94	19.8	3.8	17.5	349	O
12-b	07/22/2015 22:00	07/23/2015 05:00	93	19.1	4.9	13.9	321	O

3.3 Monoterpene concentrations

The sum of monoterpene concentration is represented in **Figure 2**. A strong diurnal cycle was observed, with higher concentrations during the night, as previously reported in the Landes forest (Simon *et al.*, 1994, Kammer *et al.*, 2017). The diurnal cycle observed was typical from forests where BVOCs emissions are temperature dependent, as explained by Bouvier-Brown *et al.* (2009). Monoterpene emissions from maritime pines are driven by temperature, as they diffuse through the plant tissues (*e.g.* the cuticle) from resin pools (Aydin *et al.*, 2014; Blanch *et al.*, 2012; Kesselmeier and Staudt, 1999). Thus, maritime pines emit monoterpenes during both day and night. But during the night, the height of the boundary layer is strongly reduced, concentrating emissions in the thin stable nocturnal boundary layer. Besides, oxidant levels were expected to be lower during the night (ozone and OH concentrations being directly linked to solar radiations), increasing monoterpene lifetimes. As a consequence, monoterpene concentrations were higher during the night than during the day, despite weaker emissions due to lower temperature. However, the respective contributions of the chemical destruction and the physical dilution of emissions in the daytime mixed layer could not be assessed at this stage, since it requires advanced modelling works. Nocturnal monoterpene concentrations were extremely high, frequently reaching around 20 ppb. The highest values was reached on the night between July 19th and 20th, where the sum of monoterpene concentrations overpassed 35 ppb (**Figure 2**). The concentrations during this campaign were really higher (about twice) than during the 2014 field campaign (Kammer *et al.*, 2017). These higher concentrations were assumed to be the result of the meteorological conditions during July 2015, and the effect of the thermic/hydric stress. According to GC-FID measurements, monoterpenes were dominated by α - and β -pinene, contributing for 58% and 36% respectively. These results were similar to previous studies conducted in the Landes forest (Kammer *et al.*, 2017; Riba *et al.*, 1987; Simon *et al.*, 1994). Alpha- and β -pinene have been extensively reported as good SOA precursors for a long time (Hallquist *et al.*, 2009 and references therein). Moreover, monoterpene concentrations were higher during 2015 field campaign comparing to 2014, and NPF frequency rate too. This result support the hypothesis that monoterpenes were involved in NPF, as previously suggested by Kammer *et al.* (2017).

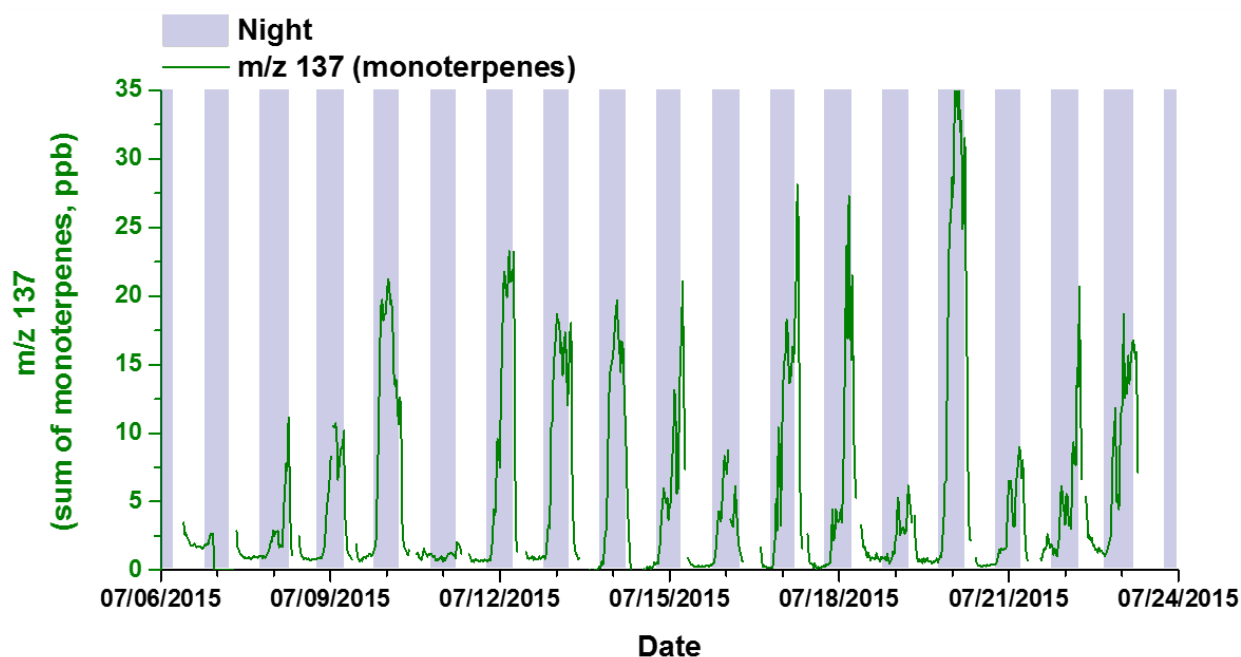


Figure 2: Evolution of the sum of monoterpene concentrations (in ppb) during the measurement field campaign (July 2015). The blue shaded areas denote the nighttime periods (defined as time when global radiation was below 50 Watt m^{-2}). Missing data are due to calibrations and blanks.

3.4 Monoterpene/ O_3 reactivity

A clear anti-correlation was observed between total monoterpene and ozone concentrations, as shown on **Figure 3-a**, consistently with previous observation on the same site during summer 2014. Interestingly, when the ozone concentration was very low, monoterpene concentration was at its highest. The monoterpene concentration increased every night, as reported on **Figure 2**, when no ozone production was assumed (because of its dependence on solar radiation), nor ozone advection from higher layers of the atmosphere (because of the nocturnal stratified boundary layer). A consumption of ozone by reaction with monoterpenes in the early night could thus be expected, explaining the ozone drop to levels close to zero. Interestingly, when ozone reached values close to 0 (**Figure 3-a**), monoterpene concentrations were at least of 5 ppb. The ozone reactivity at the start of the night (or in the afternoon) was also strengthened by the change in the ratio between α - and β -pinene (**Figure 3-b**).

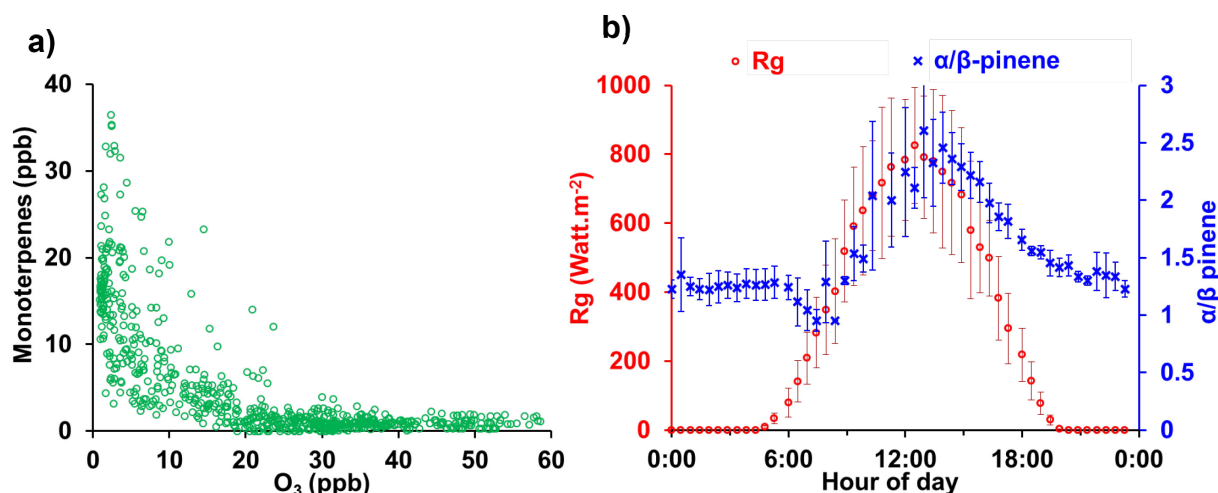


Figure 3: a) Anti-correlation between ozone and monoterpene concentrations during the field campaign (July 2015) b) Mean diurnal evolution of the ratio α/β -pinene and the global radiation during the campaign. The error bars represent the standard deviation of the ratio.

As monoterpene emissions come from the diffusion of resin stored in pools, the ratio between α - and β -pinene in the maritime pine emissions is supposed to be constant (Simon *et al.*, 1994). Hence, the change in the α/β -pinene ratio can mostly be assigned to changes in oxidation processes, as the reactivity of α - and β -pinene with the atmospheric oxidants differs (see **Table 2**). Thus, the daily evolution of the α/β -pinene ratio should provide an interesting tool to evaluate which oxidation processes mostly occur. If OH photooxidation is the dominant process, β -pinene concentration decreases faster than that of α -pinene, because of its larger kinetic rate constant with OH (**Table 2**). As a consequence, when OH oxidation is prevalent, the α/β -pinene ratio increases. In the morning, this ratio was measured to increase meaning that the oxidation was more and more dominated by OH radical (**Figure 3-b**). Immediately after the solar radiation started to decrease, *i.e.* in the early afternoon, the ratio α/β -pinene was found to drop. This decrease reflected that the dominating oxidation process was changing. Alpha-pinene reaction rate constant with ozone is known to be larger than that for β -pinene (**Table 2**). In the case where ozone initiated oxidation is the dominant process for monoterpene consumption, α -pinene concentration is expected to decrease regarding β -pinene concentration, conversely to the OH oxidation process. The α/β -pinene ratio was found to drop from the afternoon to the middle of the night, simultaneously to the global radiation. Thus, the hypothesis of reactions taking place between ozone and monoterpenes in the afternoon/evening is reinforced. To check this hypothesis, the presence (or absence) of monoterpene ozonolysis products in the gas phase was studied using a PTR-TOF-MS.

Table 2: Chemical kinetic rate constants of reactions of α - and β -pinene with the main atmospheric oxidants OH, O₃ and NO₃

	rate constant (at 298K in cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		
	OH	O ₃	NO ₃
α -pinene	5.33×10^{-11}	8.1×10^{-17}	5.83×10^{-12}
β -pinene	7.05×10^{-11}	2.24×10^{-17}	2.81×10^{-11}

From Atkinson and Arey (2003)

3.5 BVOC oxidation product concentrations and diurnal dynamic profiles

Many VOCs, both from biogenic and anthropogenic origins, have been detected by PTR-TOF-MS. Among them, several ions were assigned to biogenic oxidation products. Thanks to the high mass resolution of the PTR-TOF-MS, and knowing the high amounts of α - and β -pinene at Bilos site, m/z 139.21 could be attributed to nopinone (C₉H₁₄O) and m/z 169.24 to pinonaldehyde (C₁₀H₁₆O₂), as frequently reported in the literature (Bourtsoukidis *et al.*, 2014; de Gouw and Warneke, 2007; Park *et al.*, 2013, 2014; Rantala *et al.*, 2014; Ruuskanen *et al.*, 2011, 2011). Relevant signals were also observed at m/z 135.23 and m/z 155.26, but their attribution was more difficult. The m/z 135.23 ion was interesting because it was attributed to compounds with the raw formula C₁₀H₁₄. Among several hydrocarbons, m/z 135.23 ion may account for *p*-cymene, which has been reported as a secondary product of α -pinene oxidation by Gratien *et al.* (2011). Even if *p*-cymene has not been reported in terpene emissions in the few studies about maritime pines, some works have reported emissions of *p*-cymene from different species (see for example, Bäck *et al.*, 2012). *p*-cymene could thus be emitted by plants or also arise from OH pinene oxidation. The PTR-TOF-MS high mass resolution also allowed to assign the molecular formula [C₁₀H₁₄OH⁺] to m/z 151.23 ion. While some studies attributed this mass to a significant pinonaldehyde fragment, other studies proposed that primary oxidized compounds, *i.e.* camphor, could be the major contributor to the signal at m/z 151.23 (de Gouw and Warneke, 2007; Park *et al.*, 2014; Rantala *et al.*, 2014). Thus, both primary and secondary oxygenated VOCs (OVOCs) may contribute to this ion. Finally, PTR-

TOF-MS signal recorded at m/z 155.26 has been identified as $C_{10}H_{18}O$ compounds. Several isomers can also potentially contribute to this signal, but primary OVOC_s such as linalool or 1,8-cineol have already been reported at m/z 155.26 elsewhere (Bourtsoukidis *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013; Rantala *et al.*, 2014). However, contribution of secondary compounds cannot be excluded. The presence of these monoterpene oxidation products confirm that monoterpenes were oxidized on Bilos site. Especially, pinonaldehyde and nopinone are known to be exclusively formed from the ozonolysis of α - and β -pinene, respectively, confirming the high reactivity between ozone and monoterpenes.

The temporal evolution of all compounds is represented on **Figure 4**. Because standards for these compounds were not available at the laboratory, these compounds could not be calibrated nor quantified and hence their signals have been normalized to their maximum to allow for the presentation of temporal evolution and diurnal dynamics. Interestingly, all oxidation products followed the same global diurnal cycle, similar to that of monoterpenes. Their concentrations started to increase with the sunset, then were found to decrease when the first solar rays appeared. As oxidation product levels were maximal at night, it is greatly suspected that monoterpene oxidation products contributed to nocturnal NPF. Although these products are quite volatile and thus are not expected to contribute significantly to NPF, they were the proof of strong reactivity between ozone and monoterpenes.

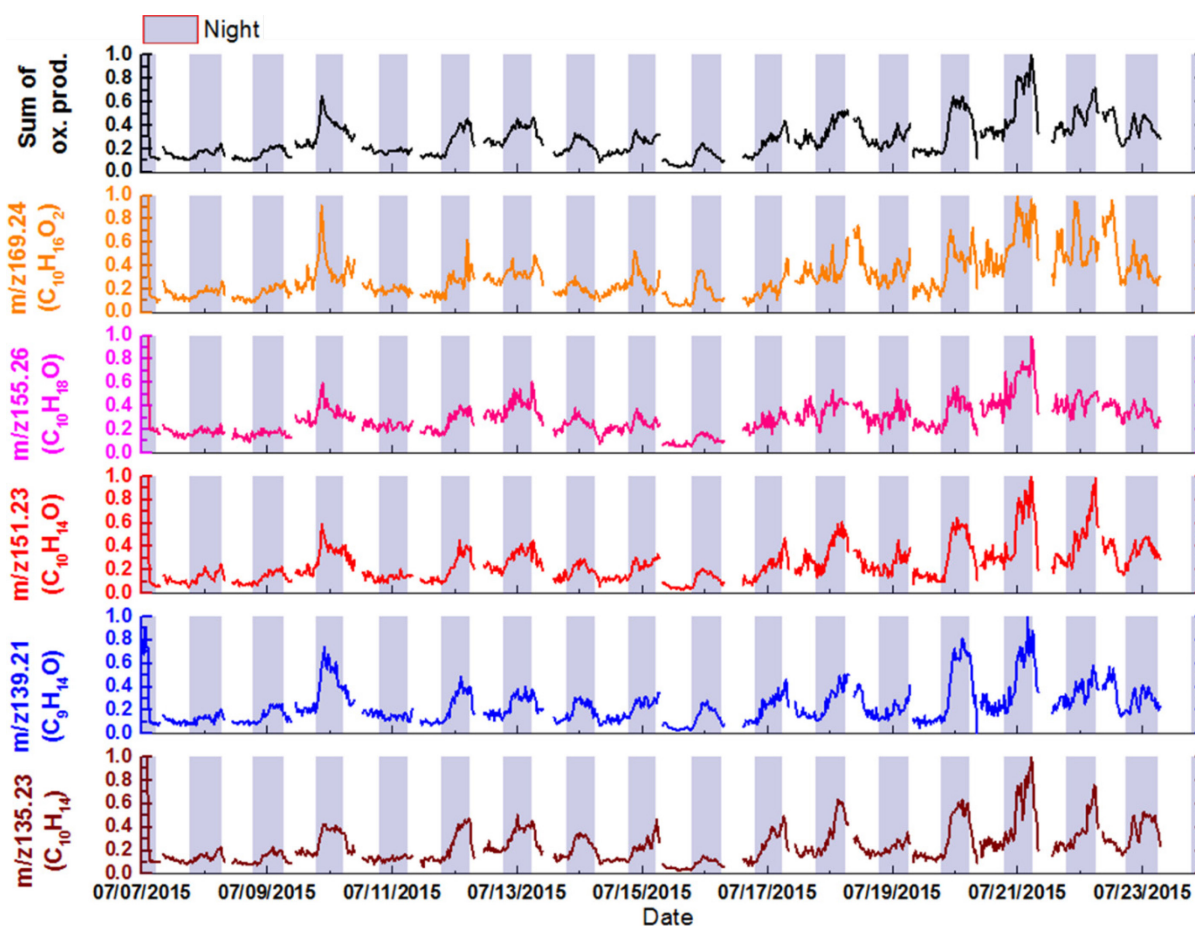


Figure 4: Half hourly evolution of m/z 135 ($C_{10}H_{14}$), m/z 139 ($C_9H_{14}O$, nopinone), m/z 151 ($C_{10}H_{14}O$), m/z 155 ($C_{10}H_{18}O$), m/z 169 ($C_{10}H_{16}O_2$, pinonaldehyde) and the sum of them. Intensities vary between 0 and 1 because signals (number of counts) have been normalized to their maximum. Missing data are due to calibrations and blanks of the instrument. Again, the blue shaded areas denote the nighttime periods (defined as time when global radiation was below 50 Watt m^{-2}).

3.6 Nighttime reactivity of BVOC oxidation products

To observe and interpret more precisely the different behaviours of oxidation products, we focused on a shorter period, and only on m/z 139,21 and m/z 169,24, corresponding to nopinone and pinonaldehyde (**Figure 5**). To the best of our knowledge, direct comparison of diurnal behaviours of nopinone and pinonaldehyde from on-line field measurements have not been previously reported. The study of both compounds is of particular interest as they are directly linked to α -pinene (pinonaldehyde) and β -pinene (nopinone) ozonolysis, and a strong reactivity between ozone and these two dominating monoterpenes was suspected. The **Figure 5** shows the temporal evolution of nopinone, pinonaldehyde, monoterpenes and ozone during 6 nights, from July 9th to 15th, which are representative to what occurred during the entire

campaign. Despite some noisy signals, it appeared that during the 6 nights, pinonaldehyde increased first faster than nopinone, reached its maximum within a few hours and then decreased throughout the night. At the end of the night, a new increase was observed on pinonaldehyde signal, which finally recovered its daily level in the morning (**Figure 5**). The nocturnal dynamics of nopinone was observed to be simpler. Nopinone level started to increase at the sunset and decreased in the morning as turbulence reappeared (**Figure 5**). Thus, there was a strong difference between the nocturnal behaviour of these two compounds, as a probable result of their different properties. The yields of pinonaldehyde and nopinone from ozonolysis of α - and β -pinene are highly dependent on the meteorological and physico-chemical conditions (Lee *et al.*, 2006). Moreover, the range of formation yields for both products are quite similar and very large (**Table 3**). Thus, the formation yield did not directly allow to elucidate the faster increase of pinonaldehyde, but the higher kinetic reaction rate of α -pinene ozonolysis compared to β -pinene could at least partially explain this phenomenon. The second difference between the two products nighttime profiles was the decrease of pinonaldehyde during the night, not (or less) observable for nopinone, indicating a more important sink for pinonaldehyde than for nopinone (**Figure 5**). This more pronounced sink could be due to the faster reactions of pinonaldehyde with atmospheric oxidants. The reaction of pinonaldehyde with ozone is known to be very slow, and could not likely be responsible of such a decrease (**Table 3**). NO_3 initiated reaction would have required significant concentrations of NO_3 , which were unlikely because of the very low NO_x levels measured during the campaign.

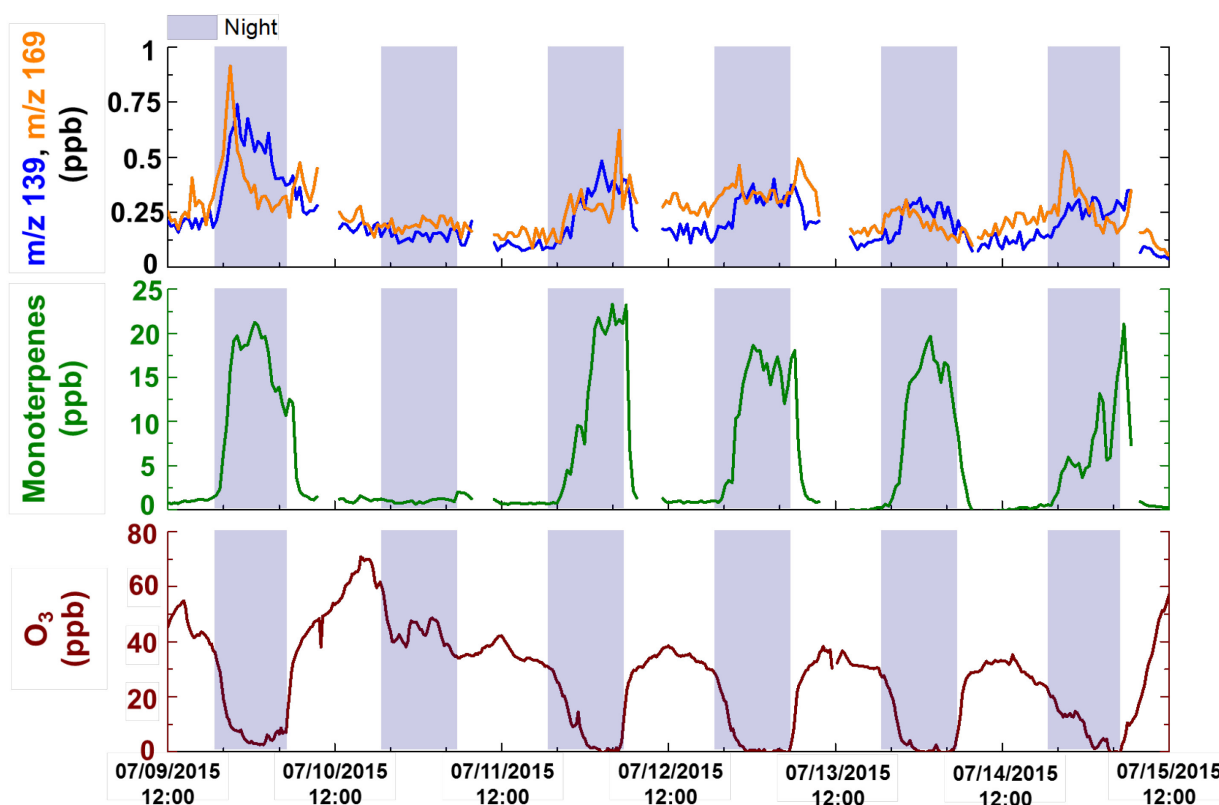


Figure 5: Half hourly evolution of m/z 139,21 ($C_9H_{14}O$, nopinone), m/z 169,24 ($C_{10}H_{16}O_2$, pinonaldehyde), monoterpenes and ozone concentrations. Nopinone and pinonaldehyde levels vary between 0 and 1 because signals (number of counts) have been normalized to their maximum. Again, the blue shaded areas denote the nighttime periods (defined as time when global radiation was below 50 Watt m^{-2}).

Monoterpene ozonolysis is known to produce OH radicals with yields up to 1 (Aschmann *et al.*, 2002; Atkinson and Arey, 2003; Fick *et al.*, 2002; Forester and Wells, 2011; Rickard *et al.*, 1999). Moreover, Faloon *et al.* (2001) have reported unexpected high OH concentrations over a deciduous forest during nighttime. Thus, there is a possibility that pinonaldehyde decrease was due to its reaction with OH radicals. Obviously, future OH measurements on Bilos site are yet required to deeply investigate this question. Another hypothesis to explain the different behaviours of the two oxidation products may be their condensation on the particle phase, as their vapour pressures differ from one order of magnitude (**Table 3**), pinonaldehyde being 10 times less volatile than nopinone. However, Kavouras *et al.* (1999) have shown that these two oxidation products were mostly present in the gaseous phase, highlighting that the gas/particle partitioning might only slowly impact their concentration. Lastly, heterogeneous reactions (as for example reactions with amines) could not be excluded from this discussion, and may play an important role in the fate of both precursors (Duporte *et al.*, 2016). The investigation of such reactions is beyond the scope of this study and should be considered in the further campaigns

at Bilos. If the exact processes responsible for the nocturnal NPF could not be elucidated yet, the time profiles of monoterpenes, as well as of their oxidation products, strongly suggest that their intra-canopy reactivity may be implicated in NPF at the Bilos site.

Table 3: Formation yields of nopinone and pinonaldehyde from α - and β -pinene ozonolysis, kinetic rate constants with the main atmospheric oxidants OH, O₃ and NO₃ and vapour pressures (Torr).

	Compounds	
	Nopinone	Pinonaldehyde
Formation yield from ozonolysis	16-40 ^a	6-53 ^a
k _{OH} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	(1.7 ± 1.0) × 10 ⁻¹¹ ^b	(8.7 ± 1.7) × 10 ⁻¹¹ ^c
k _{O₃} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	< 5 × 10 ⁻²¹ ^b	(8.9 ± 1.4) × 10 ⁻²⁰ ^b
k _{NO₃} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	1.1 × 10 ⁻¹⁵ ^b	(2.4 ± 0.4) × 10 ⁻¹⁴ ^c
P _{vap} at 298K (Torr)	0.4	0.038 ^c

^a Lee *et al.* (2006) and references therein ^b Calogirou *et al.* (1999) ^c Hallquist *et al.* (2009)

3.7 Contribution of BVOC oxidation products to NPF

These results raise the question of the link between the in-canopy reactivity of monoterpenes and the nocturnal NPF events observed. As NPF started at night when monoterpene oxidation products increased, their correlation need to be investigated. The **Figure 6** presents two following nights where NPF occurred, as a typical example of what was observed during the campaign. At night, the sum of monoterpene concentrations started to increase about 1-2 hours before NPF took place. Nopinone and pinonaldehyde also increased a short time (about 1-2 hours) before NPF took place, as shown on **Figure 6-b**. NPF occurred about 2 hours after oxidation product increased, probably providing enough time for condensable vapours to reach their saturation limit. This time lag was quite short and may suggest a fast oxidation process. Auto-oxidation process has shown to be able to produce highly oxidized molecules (HOMs) which then can nucleate (Jokinen *et al.*, 2014; Kirkby *et al.*, 2016; Tröstl *et al.*, 2016). Hence, simultaneously to nopinone and pinonaldehyde production, HOMs could be produced by fast auto-oxidation process and trigger nucleation (Jokinen *et al.*, 2014). Moreover, as most of NPF events occurred during nighttime at Bilos site, it was not expected that sulfuric acid was involved, emphasizing again the role of BVOCs. Considering recent findings about nucleation and NPF from pure ozonolysis, and high monoterpene concentrations at our site, it is also possible that ozonolysis of monoterpenes contribute highly or totally to nocturnal NPF (Bianchi *et al.*, 2016; Kirkby *et al.*, 2016; Tröstl *et al.*, 2016). However, the occurrence of such mechanisms at Bilos site still needs to be demonstrated.

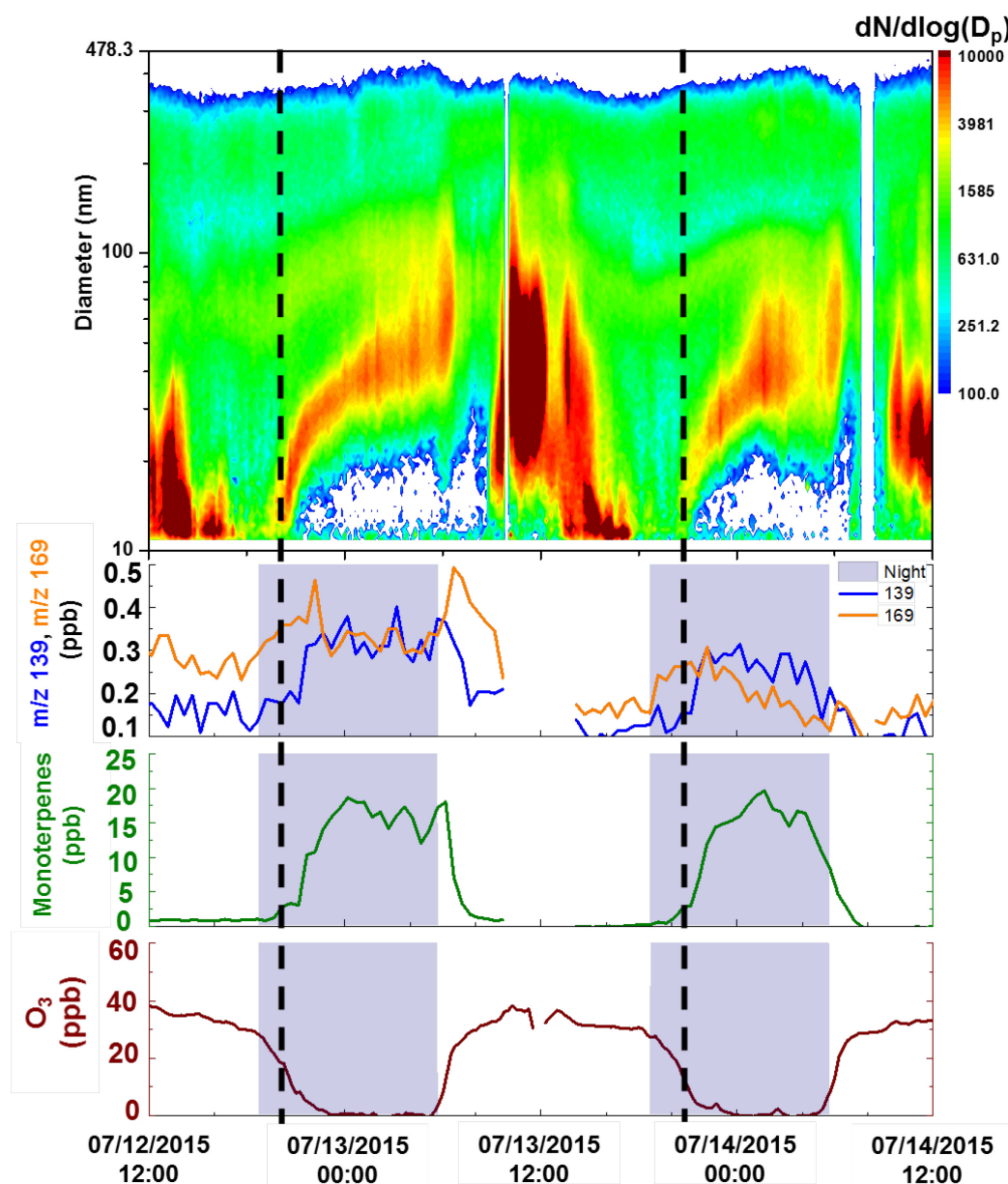


Figure 6: Size distribution of particles between 10 nm and 478.3 nm, during two typical NPF events observed at Bilos in July 2015. On lower panels the half hourly evolution of m/z 139.21 ($C_9H_{14}O$, nopinone) and m/z 169.24 ($C_{10}H_{16}O_2$, pinonaldehyde) normalized signals, monoterpene and ozone concentrations are represented. The intensities of oxidation products are between 0 and 1 because signals (number of counts) have been normalized to their maximum. Blue shaded areas denote the nighttime periods (defined as time when global radiation was below $50 \text{ Watt}\cdot\text{m}^{-2}$).

3.8 Molecular tracers of BVOCs oxidation in the particle phase

To definitely validate our hypothesis about the contribution of BVOCs to the nocturnal NPF, SOA tracers from α - and β -pinene were investigated in the particulate phase. It was recognized that pinic and pinonic acid are good tracers for SOAs formed from α - and β -pinene ozonolysis (Claeys *et al.*, 2009; Faiola *et al.*, 2014; Hallquist *et al.*, 2009; Jaoui *et al.*, 2005; Kristensen *et al.*, 2016; Nozière *et al.*, 2011; Yasmeen *et al.*, 2011). Pinic and pinonic acids were detected and externally quantified in all samples. Both pinic and pinonic acids were found in large quantities in the particles collected at Bilos site ($>25 \text{ ng.m}^{-3}$ by mean for the sum of the two compounds), in every 24 hours filters collected in July 2015. A lot of biogenic SOA tracers were found in the particles collected at Bilos, but the detail chemical composition of particle is not presented here as it will be the subject of a future publication. The oxidation products from the ozonolysis of α - and β -pinene were evidenced to be also present in the particle phase, and the hypothesis of the link between in-canopy monoterpene reactivity and NPF was consolidated. But, if there is only few doubts that monoterpene reactivity and NPF are linked, it is required to determine more specially to which extent monoterpene oxidation products are involved in nucleation and/or aerosol growth. New measurement campaigns have to be conducted in the Landes forest to completely characterize the NPF and related processes.

4 Conclusion

An intensive field measurement campaign was conducted in the French Landes forest, at Bilos measurement station. Frequent NPF were recorded, essentially occurring during nighttime. The meteorological conditions were dry and hot, generating a thermic and/or hydric stress. As a result, monoterpene concentrations, dominated by α - and β -pinene, reached very high levels almost every night, frequently over 20 ppb. A strong anti-correlation between ozone and monoterpene concentrations was highlighted, suggesting efficient chemical reactivity. This hypothesis was reinforced by the mean diurnal variation of the ratio between α - and β -pinene. Products from the ozonolysis of α - and β -pinene, namely pinonaldehyde and nopinone, were measured in the gaseous phase (by PTR-TOF-MS). The diurnal profiles of these two oxidation products confirm the high reactivity between α - and β -pinene and ozone in the evening. Furthermore, pinonaldehyde and nopinone presented different diurnal profiles, due to their different properties and possibly indicating a secondary source of OH radicals from

monoterpene ozonolysis during the night. Further work will be necessary to address this issue. Particle phase analysis (using liquid chromatography) confirmed the presence of monoterpene oxidation products in the aerosol. Finally, it was shown that NPF frequency rate was higher during 2015 field campaign compared to a previous preliminary study performed in 2014. Total monoterpene concentration was higher during 2015 as a consequence of the pronounced hydric/thermic stress. Monoterpene ozonolysis was shown to very likely contribute to nocturnal NPF at our site. Thus, the higher frequency rate in 2015 field campaign may be considered as a direct consequence of the hydric/thermic stress, which promotes strong BVOC emissions. Considering that the number of hydric stress period will continue to increase due to the global warming, our results show that NPF should be more and more important at Bilos site. These results raise the question of the impact of the climate change on the future air quality, and emphasizes the necessity to deal with both problematics as a common issue.

Acknowledgements

The research was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME), the CNRS-INSU LEFE-CHAT and the NEEDS programs, and the PEPS IDEX Bordeaux. The authors want to acknowledge the Bilos ICOS team for meteorological data and site availability, and Michael Staudt (CEFE-CNRS) for the loan of its GC-FID during the campaign. We also thank D. Garrigou (INRA ISPA) for its great help during the field campaign, especially in the installation and the maintenance of instruments.

References

- Andreae, M.O., 2013. The aerosol nucleation puzzle. *Science* 339, 911–912. doi:10.1126/science.1233798.
- Aschmann, S., Arey, J., Atkinson, R., 2002. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Atmos. Environ.* 36, 4347–4355. doi:10.1016/S1352-2310(02)00355-2.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1.
- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, Üllar, Moncrieff, J., Foken, T., Kowalski, A.S., Martin, P.H., Berbigier, P., Bernhofer, C., Clement, R., Elbers, J., Granier, A., Grunwald, T., Morgenstern, K., Pilegaard, K., Rebmann, C., Snijders, W., Valentini, R., Vesala, T., 2000. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The EUROFLUX methodology. *Adv. Ecol. Res.* 30, 113–175. doi:10.1016/S0065-2504(08)60018-5.
- Aydin, Y.M., Yaman, B., Koca, H., Dasedemir, O., Kara, M., Altiok, H., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Odabasi, M., Elbir, T., 2014. Biogenic volatile organic compound

- (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Sci. Total Environ.* 490, 239–253. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.132.
- Bäck, J., Aalto, J., Henriksson, M., Hakola, H., He, Q., Boy, M., 2012. Chemodiversity of a Scots pine stand and implications for terpene air concentrations. *Biogeosciences* 9, 689–702. doi:10.5194/bg-9-689-2012.
- Bianchi, F., Trostl, J., Junninen, H., Frege, C., Henne, S., Hoyle, C.R., Molteni, U., Herrmann, E., Adamov, A., Bukowiecki, N., Chen, X., Duplissy, J., Gysel, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Kurten, A., Manninen, H.E., Munch, S., Perakyla, O., Petaja, T., Rondo, L., Williamson, C., Weingartner, E., Curtius, J., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Dommen, J., Baltensperger, U., 2016. New particle formation in the free troposphere: A question of chemistry and timing. *Science* 352, 1109–1112. doi:10.1126/science.aad5456.
- Blanch, J.-S., Sampedro, L., Llusà, J., Moreira, X., Zas, R., Peñuelas, J., 2012. Effects of phosphorus availability and genetic variation of leaf terpene content and emission rate in *Pinus pinaster* seedlings susceptible and resistant to the pine weevil, *Hylobius abietis*: Phosphorus deficiency and genetically determined terpenes in *P. pinaster*. *Plant Biol.* 14, 66–72. doi:10.1111/j.1438-8677.2011.00492.x.
- Bourtsoukidis, E., Williams, J., Kesselmeier, J., Jacobi, S., Bonn, B., 2014. From emissions to ambient mixing ratios: online seasonal field measurements of volatile organic compounds over a Norway spruce-dominated forest in central Germany. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 6495–6510. doi:10.5194/acp-14-6495-2014.
- Bouvier-Brown, N.C., Goldstein, A.H., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J., 2009. In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes, and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: implications for gas- and particle-phase chemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5505–5518. doi:10.5194/acp-9-5505-2009.
- Burba, G., Anderson, D., 2010. A brief practical guide to eddy covariance flux measurements: principles and workflow examples for scientific and industrial applications. Li-Cor Biosciences.
- Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D., 1999. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmos. Environ.* 33, 1423–1439. doi:10.1016/S1352-2310(98)00277-5.
- Claeys, M., Iinuma, Y., Szmigielski, R., Surratt, J.D., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Boge, O., Sierau, B., Gomez-Gonzalez, Y., Vermeylen, R., others, 2009. Terpenylic acid and related compounds from the oxidation of α -pinene: Implications for new particle formation and growth above forests. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6976–6982.
- Cusack, M., Alastuey, A., Querol, X., 2013. Case studies of new particle formation and evaporation processes in the western Mediterranean regional background. *Atmos. Environ.* 81, 651–659. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.025.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E.J., 2005. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Boreal Environ. Res.* 10, 323–336. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.

- de Gouw, J., Warneke, C., 2007. Measurements of volatile organic compounds in the Earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* 26, 223–257. doi:10.1002/mas.20119.
- Duporté, G., Parshintsev, J., Barreira, L.M.F., Hartonen, K., Kulmala, M., Riekkola, M.-L., 2016. Nitrogen-containing low volatile compounds from pinonaldehyde-dimethylamine reaction in the atmosphere: a laboratory and field study. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4693–4700. doi:10.1021/acs.est.6b00270.
- Ehn, M., Thornton, J.A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurtén, T., Nielsen, L.B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H.G., Canagaratna, M., Maso, M.D., Berndt, T., Petäjä, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Wildt, J., Mentel, T.F., 2014. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature* 506, 476–479. doi:10.1038/nature13032.
- Elm, J., Kurtén, T., Bilde, M., Mikkelsen, K.V., 2014. Molecular interaction of pinic acid with sulfuric acid - exploring the thermodynamic landscape of cluster growth. *J. Phys. Chem. A* 118, 7892–7900. doi:10.1021/jp503736s.
- Faiola, C.L., Wen, M., VanReken, T.M., 2014. Chemical characterization of biogenic SOA generated from plant emissions under baseline and stressed conditions: inter- and intra-species variability for six coniferous species. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 7, 3629–3646. doi: 10.5194/acp-15-3629-2015.
- Faloona, I., Tan, D., Brune, W., Hurst, J., Barket Jr, D., Couch, T.L., Shepson, P., Apel, E., Riemer, D., Thornberry, T., Carroll, M.A., Sillman, S., Keeler, G.J., Sagady, J., Hooper, D., Paterson, K., 2001. Nighttime observations of anomalous high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy. *J. Geophys. Res.* 106, 24, 315–24,333.
- Food and Agricultural Organization, 2010. Global Forest Resources Assessment 2010, FAO Forestry Paper 163, Rome.
- Fick, J., Pommer, L., Andersson, B., Nilson, C., 2002. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Atmos. Environ.* 36, 3299–3308. doi:10.1016/S1352-2310(02)00291-1.
- Forester, C.D., Wells, J.R., 2011. Hydroxyl radical yields from reactions of terpene mixtures with ozone: Hydroxyl radical yields from reactions of terpene mixtures with ozone. *Indoor Air* 21, 400–409. doi:10.1111/j.1600-0668.2011.00718.x.
- Gratien, A., Johnson, S.N., Ezell, M.J., Dawson, M.L., Bennett, R., Finlayson-Pitts, B.J., 2011. Surprising formation of p-Cymene in the oxidation of α -pinene in air by the atmospheric oxidants OH, O₃, and NO₃. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2755–2760. doi:10.1021/es103632b.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100. doi:10.1029/94JD02950.

- Gu, L., Meyers, T., Pallardy, S.G., Hanson, P.J., Yang, B., Heuer, M., Hosman, K.P., Riggs, J.S., Sluss, D., Wullschlegel, S.D., 2006. Direct and indirect effects of atmospheric conditions and soil moisture on surface energy partitioning revealed by a prolonged drought at a temperate forest site. *J. Geophys. Res.* 111. doi:10.1029/2006JD007161.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., Georges, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G.B., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- IPCC, 2013. Working group 1 contribution to the fifth assessment report - Climate change 2013- The physical science basis. Cambridge University.
- Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2005. Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5661–5673. doi:10.1021/es048111b.
- Jokinen, T., Sipilä, M., Richters, S., Kerminen, V.-M., Paasonen, P., Stratmann, F., Worsnop, D., Kulmala, M., Ehn, M., Herrmann, H., Berndt, T., 2014. Rapid autoxidation forms highly oxidized RO₂ radicals in the atmosphere. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 14596–14600. doi:10.1002/anie.201408566.
- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P.-M., Lamaud, E., Bonnefond J.M., Villenave E., 2017. Nighttime new particle formation over the Landes forest. To be submitted to *Atmos. Environ.*
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E.G., 1999. Formation and gas/particle partitioning of monoterpene photo-oxidation products over forests. *Nature* 26, 55–58.
- Kazil, J., Stier, P., Zhang, K., Quaas, J., Kinne, S., O'Donnell, D., Rast, S., Esch, M., Ferrachat, S., Lohmann, U., Feichter, J., 2010. Aerosol nucleation and its role for clouds and Earth's radiative forcing in the aerosol-climate model ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10733–10752. doi:10.5194/acp-10-10733-2010.
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.* 33, 23–88. doi:10.1023/A:1006127516791.
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I.K., Wagner, R., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Chen, X., Craven, J., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Hakala, J., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Molteni, U., Onnela, A., Peräkylä, O., Piel, F., Petäjä, T., Praplan, A.P., Pringle, K., Rap, A., Richards, N.A.D., Riipinen, I., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Scott, C.E., Seinfeld, J.H., Sipilä, M., Steiner, G., Stozhkov, Y., Stratmann, F.,

- Tomé, A., Virtanen, A., Vogel, A.L., Wagner, A.C., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Zhang, X., Hansel, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Kulmala, M., Carslaw, K.S., Curtius, J., 2016. Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature* 533, 521–526. doi:10.1038/nature17953.
- Kristensen, K., Bilde, M., Aalto, P.P., Petäjä, T., Glasius, M., 2016. Denuder/filter sampling of organic acids and organosulfates at urban and boreal forest sites: Gas/particle distribution and possible sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 130, 36–53. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.10.046.
- Kulmala, M., 2003. How particles nucleate and grow. *Science* 302, 1000–1001. doi:10.1126/science.1090848.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petaja, T., Sipila, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Jarvinen, E., Aijala, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkila, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Back, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurten, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science* 339, 943–946. doi:10.1126/science.1227385.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143–176. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol.* 183, 27–51. doi:10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x.
- Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *J. Geophys. Res.* 111. doi:10.1029/2005JD006437.
- Loreto, F., Förster, A., Dürr, M., Csiky, O., Seuffert, G., 1998. On the monoterpene emission under heat stress and on the increased thermotolerance of leaves of *Quercus ilex* L. fumigated with selected monoterpenes. *Plant Cell Environ.* 21, 101–107.
- Merikanto, J., Spracklen, D.V., Mann, G.W., Pickering, S.J., Carslaw, K.S., 2009. Impact of nucleation on global CCN. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8601–8616. doi:10.5194/acp-9-8601-2009.
- Moreaux, V., Lamaud, E., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B.E., Loustau, D., 2011. Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth. *Tree Physiol.* 31, 903–921. doi:10.1093/treephys/tpr048.

- Nallathamby, P.D., Hopke, P.K., Rossner, A., Dhaniyala, S., Marzocca, P., Petaja, T., Barthelmie, R.J., Pryor, S.C., 2014. Particle nucleation in a forested environment. *Atmos. Pollut. Res.* 5. doi:10.5094/APR.2014.090.
- Neitola, K., Brus, D., Makkonen, U., Sipilä, M., Mauldin III, R.L., Sarnela, N., Jokinen, T., Lihavainen, H., Kulmala, M., 2015. Total sulfate vs. sulfuric acid monomer concentrations in nucleation studies. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 3429–3443. doi:10.5194/acp-15-3429-2015.
- Nozière, B., González, N.J.D., Borg-Karlson, A.-K., Pei, Y., Redeby, J.P., Krejci, R., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Anthonsen, T., 2011. Atmospheric chemistry in stereo: A new look at secondary organic aerosols from isoprene. *Geophys. Res. Lett.* 38, n/a–n/a. doi:10.1029/2011GL047323.
- Pang, X., 2015. Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency. *J. Environ. Sci.* 32, 196–206. doi:10.1016/j.jes.2015.01.013.
- Park, J.-H., Fares, S., Weber, R., Goldstein, A.H., 2014. Biogenic volatile organic compound emissions during BEARPEX 2009 measured by eddy covariance and flux–gradient similarity methods. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 231–244. doi:10.5194/acp-14-231-2014.
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., Holzinger, R., 2013. Eddy covariance emission and deposition flux measurements using proton transfer reaction - time of flight - mass spectrometry (PTR-TOF-MS): comparison with PTR-MS measured vertical gradients and fluxes. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1439–1456. doi:10.5194/acp-13-1439-2013.
- Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. BVOCs and global change. *Trends Plant Sci.* 15, 133–144. doi:10.1016/j.tplants.2009.12.005.
- Pio, C.A., Valente, A.A., 1998. Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forests. *Atmos. Environ.* 32, 683–691. doi:10.1016/S1352-2310(97)00327-0.
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742.
- Praplan, A.P., Schobesberger, S., Bianchi, F., Rissanen, M.P., Ehn, M., Jokinen, T., Junninen, H., Adamov, A., Amorim, A., Dommen, J., Duplissy, J., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Krapf, M., Kürten, A., Lehtipalo, K., Riccobono, F., Rondo, L., Sarnela, N., Simon, M., Tomé, A., Tröstl, J., Winkler, P.M., Williamson, C., Ye, P., Curtius, J., Baltensperger, U., Donahue, N.M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., 2015. Elemental composition and clustering behaviour of α -pinene oxidation products for different oxidation conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4145–4159. doi:10.5194/acp-15-4145-2015.
- Rantala, P., Taipale, R., Aalto, J., Kajos, M.K., Patokoski, J., Ruuskanen, T.M., Rinne, J., 2014. Continuous flux measurements of VOCs using PTR-MS—reliability and feasibility of disjunct-eddy-covariance, surface-layer-gradient, and surface-layer-profile methods. *Boreal Environ. Res.* 19, 87–107.

- Riba, M.-L., Tathy, J.P., Tsiropoulos, N., Monsarrat, B., Torres, L., 1987. Diurnal variation in the concentration of α - and β - pinene in the Landes forest (France). *Atmos. Environ.* 21, 191–193. doi:10.1034/j.1600-0889.2001.530411.x.
- Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C.E., Dommen, J., Ortega, I.K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E.M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kurten, A., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petaja, T., Praplan, A.P., Santos, F.D., Schallhart, S., Seinfeld, J.H., Sipila, M., Spracklen, D.V., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K.S., Curtius, J., Donahue, N.M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., 2014. Oxidation products of biogenic emissions contribute to nucleation of atmospheric particles. *Science* 344, 717–721. doi:10.1126/science.1243527.
- Rickard, A.R., Johnson, D., McGill, C.D., Marston, G., 1999. OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes. *J. Phys. Chem. A* 103, 7656–7664. doi:10.1021/jp9916992.
- Ruuskanen, T.M., Müller, M., Schnitzhofer, R., Karl, T., Graus, M., Bamberger, I., Hörtnagl, L., Brilli, F., Wohlfahrt, G., Hansel, A., 2011. Eddy covariance VOC emission and deposition fluxes above grassland using PTR-TOF. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 611–625. doi:10.5194/acp-11-611-2011.
- Simon, V., Clement, B., Riba, M.-L., Torres, L., 1994. The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine. *J. Geophys. Res.* 99, 16501–16510. doi:10.1029/94JD00785.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global dataset of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 10725–10788. doi:10.5194/acpd-14-10725-2014.
- Staudt, M., Lhoutellier, L., 2011. Monoterpene and sesquiterpene emissions from *Quercus coccifera* exhibit interacting responses to light and temperature. *Biogeosciences* 8, 2757–2771. doi:10.5194/bg-8-2757-2011.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
- Tani, A., Hayward, S., Hewitt, C.N., 2003. Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *Int. J. Mass Spectrom.* 223, 561–578.
- Tröstl, J., Chuang, W.K., Gordon, H., Heinritzi, M., Yan, C., Molteni, U., Ahlm, L., Frege, C., Bianchi, F., Wagner, R., Simon, M., Lehtipalo, K., Williamson, C., Craven, J.S., Duplissy, J., Adamov, A., Almeida, J., Bernhammer, A.-K., Breitenlechner, M., Brilke, S., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Gysel, M., Hansel, A., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kim,

- J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lawler, M., Leiminger, M., Mathot, S., Möhler, O., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Piel, F.M., Miettinen, P., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Sengupta, K., Sipilä, M., Smith, J.N., Steiner, G., Tomè, A., Virtanen, A., Wagner, A.C., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Carslaw, K.S., Curtius, J., Dommen, J., Kirkby, J., Kulmala, M., Riipinen, I., Worsnop, D.R., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2016. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature* 533, 527–531. doi:10.1038/nature18271.
- Yasmeen, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Gomez-Gonzalez, Y., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2011. Mass spectrometric characterization of isomeric terpenoic acids from the oxidation of α -pinene, β -pinene, d-limonene, and delta-3-carene in fine forest aerosol. *J. Mass Spectrom.* 46, 425–442. doi:10.1002/jms.1911.

Article 3

V.4) Article 3

Characterization and modelling of ozone fluxes in water-stress conditions associated with strong BVOCs reactivity

Authors: J. Kammer^{a,b,c,d}, E. Lamaud^{a,b,*}, J.M. Bonnefond^{a,b}, D. Garrigou^{a,b}, P.-M. Flaud^{c,d}, E. Perraudin^{c,d} and E. Villenave^{c,d}

To be submitted to science of the total environment

Affiliations and addresses:

^a INRA, UMR 1391 ISPA, F-33140 Villenave d'Ornon, France

^b Bordeaux Sciences Agro, UMR 1391 ISPA, F-33170 Gradignan, France

^c University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex, France

^d CNRS, EPOC, UMR 5805 CNRS, 33405 Talence Cedex, France

***Corresponding author:**

Eric Lamaud

Mail: lamaud@bordeaux.inra.fr

Tel: +33 557 122 414

Abstract

Ozone fluxes have been computed using the eddy covariance method over a maritime pine stand and were partitioned between stomatal, soil and cuticular deposition pathways using a physical model. Most of the time, the physical model allowed to reproduce well the ozone deposition fluxes. However, during September 2014 and summer 2015, the model was not able to fit the observed fluxes. Both periods were characterized by a strong hydric stress, and strong BVOCs reactivity was also previously highlighted in July 2015. Ozone deposition fluxes were extremely reduced during both periods, reaching values close to zero and even negative around midday. A logical explanation for this observation has found to be an ozone production below the measurement level, responsible for a positive fluxes that balance the physical deposition. To improve our model, we developed an ozone production module based on a terpene emission algorithm and an OH concentration proxy. Including this new parametrization, the model was able to satisfyingly reproduce the very low or negative ozone flux values observed around midday. The detailed chemical reactions possibly involved in the ozone production at our site are discussed. These results evidenced for the first time an observation of an ozone production from eddy covariance measurements over a forest.

Keywords

Ozone fluxes, eddy covariance, ozone production, maritime pine

1 Introduction

Tropospheric ozone (O_3) is a greenhouse gas, the third contributor to global warming, after CO_2 and CH_4 , with (0.4 ± 0.2) $Watt\ m^{-2}$ (IPCC, 2013). O_3 is also a secondary pollutant, resulting from photochemical reactions in the atmosphere (Seinfeld and Pandis, 2006). As a result of increasing NO_x and anthropogenic volatile organic compound (VOC) emissions, O_3 levels drastically increased during the industrial era to become a hot point of air pollution. The impact of O_3 on humans and plants has been demonstrated in several studies (Ashmore, 2005; Curtis *et al.*, 2006; Kampa and Castanas, 2008; Selin *et al.*, 2009). Plant exposition to high O_3 concentrations is known to reduce plant photosynthesis and to induce visible injuries due to needle or leaf necrosis (Gottardini *et al.*, 2014; Karnosky *et al.*, 2007; Wittig *et al.*, 2007).

One of the key processes driving O_3 concentration is its dry deposition. Over ecosystems, O_3 deposits through three pathways. The first one is stomatal deposition, *i.e.* the penetration of O_3 inside plants *via* stomata, followed by reaction with their internal components (Anav *et al.*, 2012; Fares *et al.*, 2013; Fowler *et al.*, 2001; Lamaud *et al.*, 2002). O_3 also deposits onto cuticles due to the development of water films at needle or leaf surfaces (Altimir *et al.*, 2006; Lamaud *et al.*, 2002; Potier *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2002). Lastly, soil also acts as a sink for O_3 , depending on its composition and the ability of turbulent transfer to drive O_3 through the canopy to the ground (Fowler *et al.*, 2001; Lamaud *et al.*, 2009; Stella *et al.*, 2012).

Several studies also report that fast O_3 reactions with atmospheric compounds may affect O_3 fluxes (Fares *et al.*, 2012; Goldstein *et al.*, 2004; Kurpius and Goldstein, 2003; Lamaud *et al.*, 2009; Plake *et al.*, 2015; Wolfe *et al.*, 2011). In forests, O_3 is known to react with biogenic volatile organic compounds (BVOCs) emitted by plants (Atkinson and Arey, 2003), which may result in a negative O_3 flux if the chemical timescale is shorter than the residence time of O_3 inside the canopy. Goldstein *et al.* (2004) showed that the O_3 deposition flux over a ponderosa pine forest was strongly affected by very reactive BVOCs (VR-BVOCs) emissions resulting from a thinning. Fares *et al.* (2012) estimated that emissions of β -caryophyllene, a very reactive sesquiterpene, can account for 10 to 26% of O_3 flux over an orange orchard. Thus, BVOCs ozonolysis linked to secondary organic aerosol (SOA) formation (Eerdekens *et al.*, 2009; Hallquist *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2012) may induce significant O_3 negative fluxes.

In a previous study by our groups (Kammer *et al.*, 2017b) on a maritime pine forest, frequent SOA formation was observed in water stress conditions, associated to in-canopy monoterpene ozonolysis. Therefore, it must be wondered whether the observed O_3 reactivity affects O_3 fluxes. To study this issue, O_3 flux measurements will be confronted to a deposition model

including only stomatal, cuticular and soil pathways, in order to highlight differences between modelled and measured fluxes which might be the consequences of O₃ reactivity with BVOCs.

2 Methodology

2.1 Site description and field measurements

The measurement site (Bilos; **Figure 1**) is located in the South-West of France, in the Landes forest (44°29'39.69"N, 0°57'21.75"W, and 37 m above sea level). The site is a maritime pine (*pinus pinaster Ait*) stand sowed in 2004, with an understorey dominated by gorse (*ulex europae*), heather (*calluna vulgaris*) and grass (*molinia caerulea*), on a sandy soil. A complete description of the site, which is part of the ICOS (Integrated Carbon Observation System) monitoring program, is proposed by Moreaux *et al.* (2011). Field measurement campaigns presented in this work were conducted in 2014 (from day of year 157 to 287) and 2015 (from day of year 107 to 287). During those campaigns, meteorological parameters and turbulent fluxes were monitored at the same level (15 m) on two different masts (**Figure 1.b**). Air temperature and relative humidity (HMP 155, VAISALA HUMICAP), global and net radiations (CMP22 and CNR4, Campbell scientific), wind speed and direction (wind sonic, Gill instruments) and rainfall were routinely measured. Turbulent fluxes of momentum, sensible heat, water vapour, CO₂ and ozone were determined by the eddy covariance method, fully described elsewhere (Aubinet *et al.*, 2000; Baldocchi, 2014; Burba and Anderson, 2010). The experimental device included a 3 dimension sonic anemometer (R3, Gill instruments) to measure vertical and horizontal wind speed fluctuations as well as virtual temperature fluctuations. CO₂ and water vapour fluctuations were measured by an open path infrared gas analyser (LI-7500, LI-COR), and a fast ozone sensor (FOS, NOAA), based on the chemiluminescent reaction of ozone with coumarin, was used to measure ozone fluctuations. Raw data were recorded at 20 Hz frequency thanks to a data logger, and the EdiRe software (University of Edinburgh) was used to perform eddy covariance calculations, after classical corrections (lag time removing, detrending of scalars, one sector planar fit to correct for the sonic anemometer tilt, etc.), giving half-hourly values for all fluxes (Aubinet *et al.*, 2000). Finally,

CO₂ and H₂O fluxes were corrected for air density fluctuations, as recommended by Webb *et al.* (1980).

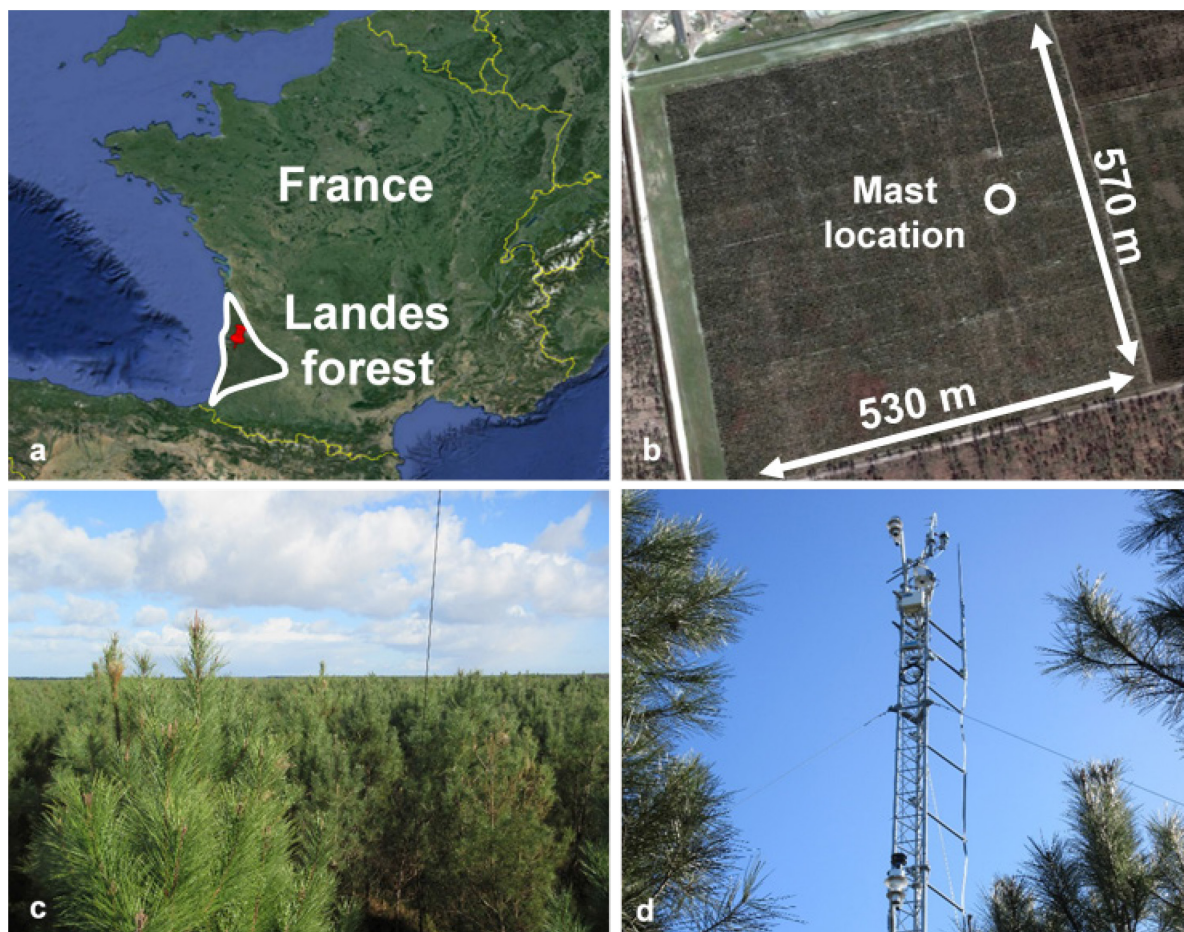


Figure 1: a) Localization of the measurement site b) Mast position in the measurement pine stand c) Picture of the top of the trees around 8 m above ground level d) Picture of the mast equipped for eddy covariance measurements at 15 m above ground level.

2.2 Description of the model for partitioning of ozone fluxes

From the ozone (O_3) flux (F_{O_3} in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) and the O_3 concentration ($C_{O_3}(z_{ref})$ in mol m^{-3}), the O_3 deposition velocity at measurement height ($V_{d O_3}(z_{ref})$ in m.s^{-1}) is computed as:

$$V_{d O_3}(z_{ref}) = \frac{-F_{O_3}}{C_{O_3}(z_{ref})} \quad (\text{eq-1})$$

Then, the global canopy conductance ($g_{c O_3}$ in m s^{-1} , which is the inverse of the canopy resistance $R_{c O_3}$ in s m^{-1}) is determined as:

$$g_{c O_3} = \frac{1}{R_{c O_3}} = \frac{1}{V_{d O_3}(z_{ref})^{-1} - R_a} \quad (\text{eq-2})$$

R_a (in s m^{-1}) is the aerodynamic resistance of the air layer between the measurement height and the deposition surface, computed following Baldocchi and Meyers (1991) as:

$$R_a = \frac{u(z_{ref})}{(u^*)^2} \quad (\text{eq-3})$$

where $u(z_{ref})$ is the wind speed (in m s^{-1}) at the measurement height and u^* (in m s^{-1}) is the friction velocity above the canopy.

In order to determine which amount of ozone deposits through stomata, cuticles and soil, the global canopy conductance $g_{c O_3}$ is partitioned between those three pathways using the big-leaf model initially developed by Lamaud *et al.* (2009) and modified as described below.

In the model, the global canopy conductance ($g_{c O_3}$) is expressed as the sum of the soil conductance (g_{soil}) and the conductance of the vegetation layer (g_{veg}), the latter being the combination of the stomatal (g_{stom}) and cuticular (g_{cut}) conductances:

$$g_{c O_3} = g_{soil} + g_{veg} = g_{soil} + \frac{1}{R_{b veg} + \frac{1}{g_{stom} + g_{cut}}} \quad (\text{eq-4})$$

where $R_{b veg}$ (in s m^{-1}) is the resistance of the quasi-laminar boundary layer close to the vegetation, expressed as $\frac{6.5}{u^*}$ (Baldocchi and Meyers, 1991).

The soil resistance R_{soil} (*i.e* the inverse of g_{soil}) is the sum of three resistances: (i) the resistance of the vegetation layer to the ozone transfer towards the soil (R_{ac} in s m^{-1}), (ii) the resistance of the quasi-laminar boundary layer close to the soil ($R_{b soil}$ in s m^{-1}) and (iii) the intrinsic resistance of the soil to ozone deposition (R_{ig} in s m^{-1}):

$$g_{soil} = \frac{1}{R_{soil}} = \frac{1}{R_{ac} + R_{b soil} + R_{ig}} = \frac{1}{\frac{A}{u^*} + R_{ig}} \quad (\text{eq-5})$$

where A (unitless) is a constant depending on the vegetation structure.

In the model of Lamaud *et al.* (2009), the cuticular conductance (g_{cut}) is expressed as:

$$g_{cut} = \frac{1}{R_{cut}} = \frac{u^* \cdot f(RH)}{R_{cut0}} \quad (\text{eq-6.a})$$

$$\text{with } f(RH) = 1 \quad \text{if } RH < RH_0 \quad (\text{eq-6.b})$$

$$\text{and } f(RH) = e^{k \cdot (RH - RH_0)} \quad \text{if } RH > RH_0 \quad (\text{eq-6.c})$$

where R_{cut0} (unitless) is a constant depending on vegetation type, RH is the relative humidity (in %), RH_0 is a threshold value of RH set to 60% and $k = 0.045$ is an exponential factor (Lamaud *et al.*, 2009).

In order to dissociate the effect of u^* , which controls the ozone transfer through the vegetation layer, and the effect of RH , which affects the resistance of the cuticular surface to ozone deposition, **eq-6a** was reformulated as:

$$R_{cut} = \frac{1}{g_{cut}} = R'_{ac} + R_{il} \quad (\text{eq-7})$$

where R'_{ac} (in s m^{-1}) is the resistance to ozone penetration into the canopy and R_{il} (in s m^{-1}) is the intrinsic cuticular resistance, which are expressed as:

$$R'_{ac} = \frac{A'}{u^*} \quad (\text{eq-8})$$

$$R_{il} = \frac{R_{cut0}}{f(RH)} \quad (\text{eq-9})$$

where A' (unitless) is a constant depending on the vegetation structure.

In **eq-5**, the intrinsic soil resistance R_{ig} , which depends on soil type, was set to 500 s m^{-1} for the sandy soil of the Bilos site (Stella *et al.*, 2012a). All other constants in **eq-5** to **eq-9** were obtained for this site from the calibration of the non-stomatal model on nocturnal data. Thus, A was set to 1000, A' to 120 and R_{cut0} to 350 (all unitless).

In the model of Lamaud *et al.* (2009), the stomatal conductance (g_{stom}) is expressed as:

$$g_{stom} = \alpha \cdot GPP \quad (\text{eq-10})$$

where GPP (in $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) is the gross primary production, obtained from CO_2 flux measurements (Kowalski *et al.*, 2004, 2003), and α (in $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$) is a constant depending on vegetation type.

However, in order to take into account the effect of the water vapour saturation deficit (δ) on the stomatal conductance, which is particularly strong for the maritime pine (Loustau *et al.*, 1996; Stella *et al.*, 2009), **eq-10** was reformulated as:

$$g_{stom} = \frac{\alpha'}{\delta} \cdot GPP \quad (\text{eq-11})$$

where δ (kg m^{-3}) is the water vapour saturation deficit and α' (in kg mol^{-1}) is a constant depending on vegetation type, which was set to 0.55 kg mol^{-1} for the Bilos site.

3 Results

3.1 General conditions of the 2014 and 2015 field campaigns

The Bilos site is traditionally subject to periods of hydric stress which are supposed to induce an increase in monoterpene emissions. As recently demonstrated by Kammer *et al.* (2017b), such strong emissions of BVOCs lead to more frequent new particle formation (NPF) than in the absence of hydric stress (Kammer *et al.*, 2017a). Therefore, it is important to characterize the hydric conditions which prevailed during the campaigns of 2014 and 2015. For that purpose, we represented in **Figure 2** the evolution of the Bowen ratio (*i.e.* the ratio between sensible and latent heat fluxes) during those campaigns. It can be seen that both periods were marked by a strong hydric stress (resulting in an increase in the Bowen ratio), but at different seasons (autumn 2014 and summer 2015). Furthermore, the period of stress was longer in 2015 and, taking place in summer, coincided with air temperatures frequently higher than 30°C , which may also induce thermic stress (Laothawornkitkul *et al.*, 2009). This is during this period that very high monoterpene concentrations and a high frequency of NPF were observed by Kammer *et al.* (2017b). A study the effects of those extreme conditions on the ozone fluxes is proposed in sections 3.3 and 3.4, and section 3.2 presents the ozone fluxes outside the influence of any hydric/thermic stress.

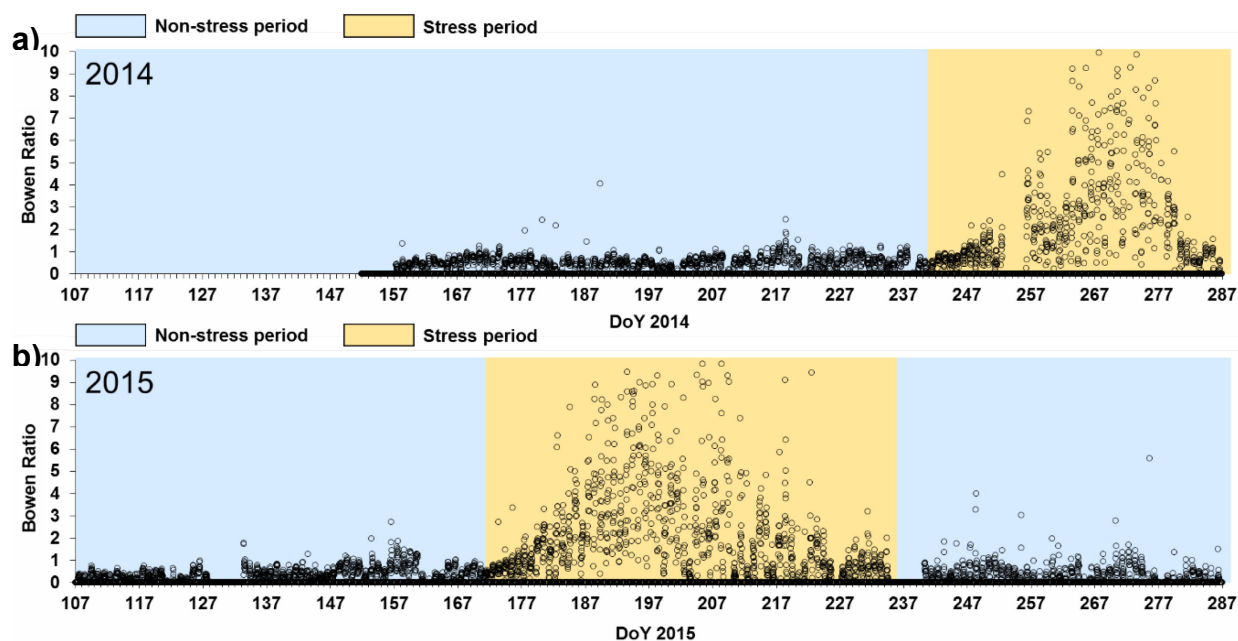


Figure 2: Evolution of the Bowen ratio from day of year (DoY) 107 to 287 in **a)** 2014 and **b)** 2015. The yellow font defines the periods of stress.

3.2 Validation of the model for partitioning of ozone fluxes

We first tested the model on periods where the ecosystem was not subject to any (hydric or thermic) stress. In this case, we can hypothesize that the ozone fluxes only result from the three mechanisms described in section 2.2, without any need to take into account chemical processes linked to BVOC reactivity. Results presented in **Figure 3** (August 2014) and **Figure 4** (April 2015) show the validity of this hypothesis, since the model is able to fairly reproduce the observed global canopy conductance (g_{cO_3} , **Figures 3.a** and **4.a**), whatever the meteorological conditions (**Figures 3.c-3.d** and **4.c-4d**), and whatever the season (summer 2014 or spring 2015) provided that the Bowen ratio remains low (see the corresponding periods in **Figure 2**).

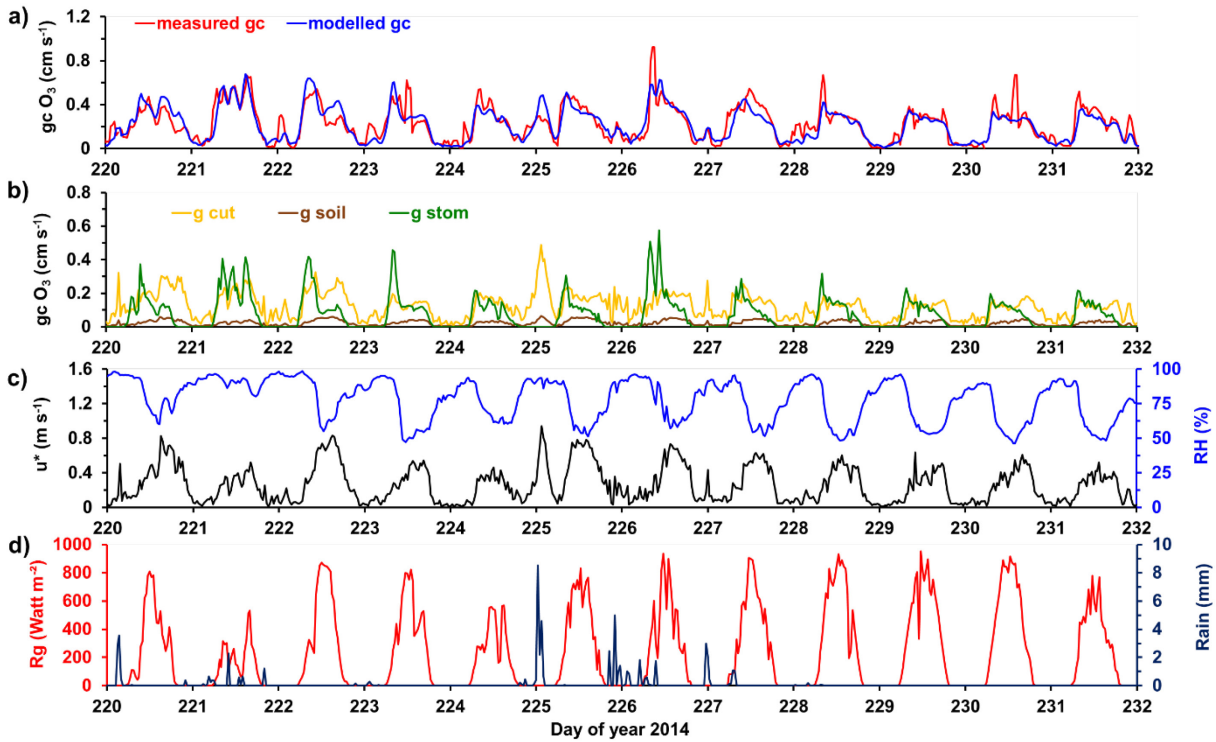


Figure 3: Time series of **a)** measured and modelled global canopy conductance for ozone, **b)** modelled stomatal (g_{stom}), cuticular (g_{cut}) and soil (g_{soil}) conductances, **c)** friction velocity (u^*) and relative humidity (RH), **d)** global radiation (Rg) and rainfall, for 12 days of summer 2014, in the absence of stress.

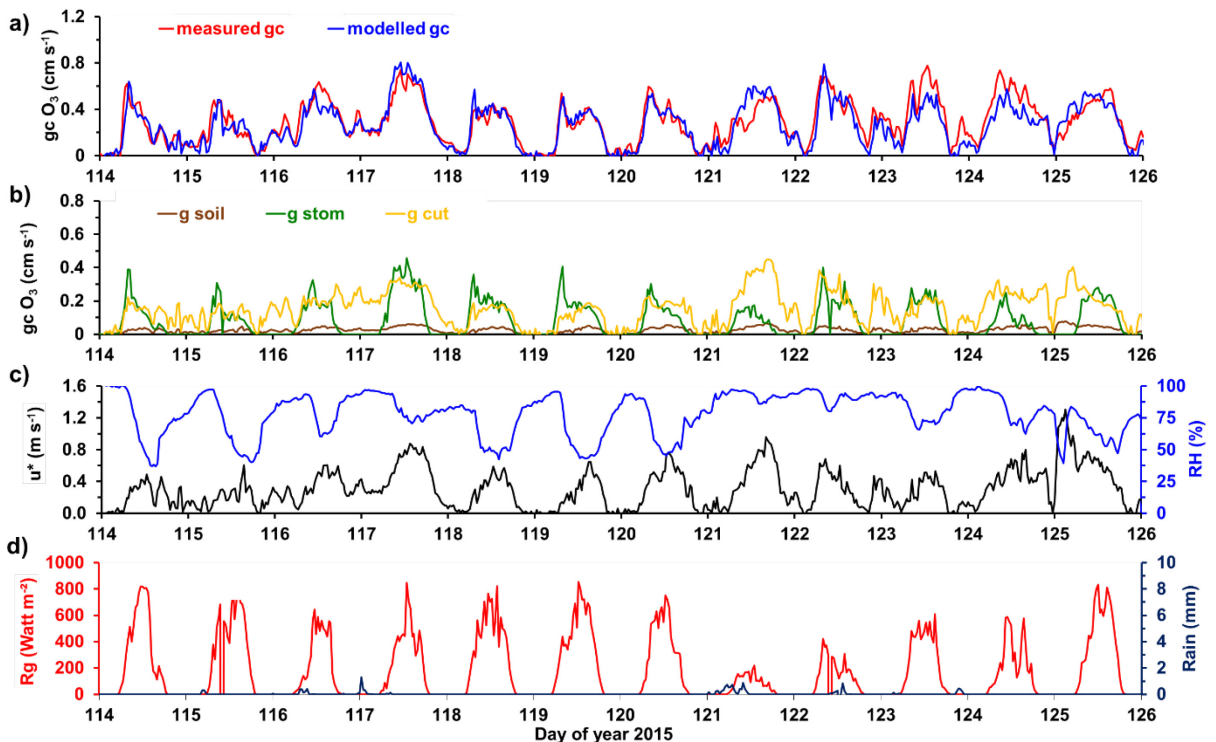


Figure 4: Time series of **a)** measured and modelled global canopy conductance for ozone, **b)** modelled stomatal (g_{stom}), cuticular (g_{cut}) and soil (g_{soil}) conductances, **c)** friction velocity (u^*) and relative humidity (RH), **d)** global radiation (Rg) and rainfall, for 12 days of spring 2015, in the absence of stress.

It can be seen that the dynamics of g_{CO_3} essentially result from the combination of the stomatal (g_{stom}) and cuticular (g_{cut}) conductances, as the soil conductance (g_{soil}) is much lower (**Figures 3.b** and **4.b**). The combined effect of g_{stom} and g_{cut} is particularly evident on the 2015 data set, where both terms are strongly variable due to the alternation of dry and wet conditions, but it is also visible on the 2014 data set, notably from DOY 224 to 227.

As the g_{CO_3} model is clearly able to reproduce observed data in the absence of stress, it will be used in the following part to detect, during the periods of stress of autumn 2014 and summer 2015, potential anomalies in g_{CO_3} which could be associated to BVOC reactivity.

3.3 Analysis of ozone fluxes in stress conditions

Time series of measured and modelled g_{CO_3} , in stress conditions, are presented in **Figure 5.a** (September 2014) and **Figure 6.a** (July 2015). As previously, the partition of g_{CO_3} between g_{stom} , g_{cut} and g_{soil} is presented in **Figures 5.b** and **6.b**, and the meteorological conditions are proposed in **Figures 5.c-5.d** and **6.c-6.d**.

Comparison with **Figures 3** and **4** reveals that hydric stress leads to a strong reduction in g_{stom} , which explains the reduction that can be observed in both measured and modelled g_{CO_3} . This is in agreement with previous results concerning the effect of intensive hydric stress on stomatal exchanges of forest canopies (Picon *et al.*, 1996; Ripullone *et al.*, 2007), and notably on ozone stomatal exchanges (Gerosa *et al.*, 2009; Panek *et al.*, 2002). Furthermore, as the diurnal cycle of g_{stom} is the main reason for the one of g_{CO_3} (which is clearly visible in **Figures 3** and **4**), the latter is much less marked under stress conditions. Again, this is visible in time series of both measured and modelled g_{CO_3} . In the mornings of DOY 199 and 203 of 2015, measured g_{CO_3} exhibits a peculiar pattern, presenting high values during several hours. Since both mornings follow a short rainy event, this is likely to be due to a specific behaviour of the stomatal conductance. Indeed, during this water stress period, which takes place at a time when the trees seek to store carbon for their growth, it is probable that they take advantage of these rainfalls to reactivate their stomatal activity. However at this step, our modelled g_{stom} (**Figure 6.b**) is unable to reproduce this peculiar behaviour.

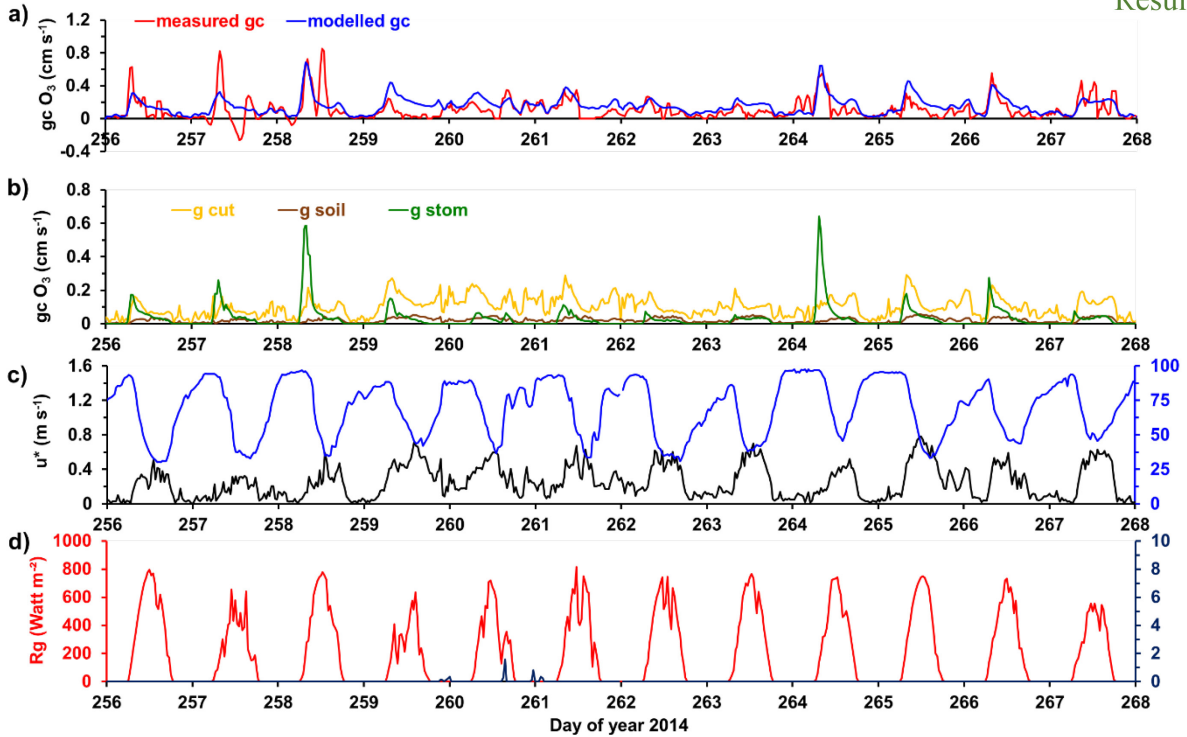


Figure 5: Time series of **a)** measured and modelled global canopy conductance for ozone, **b)** modelled stomatal (g_{stom}), cuticular (g_{cut}) and soil (g_{soil}) conductances, **c)** friction velocity (u^*) and relative humidity (RH), **d)** global radiation (Rg) and rainfall, for 12 days of late summer and autumn 2014, in stress conditions.

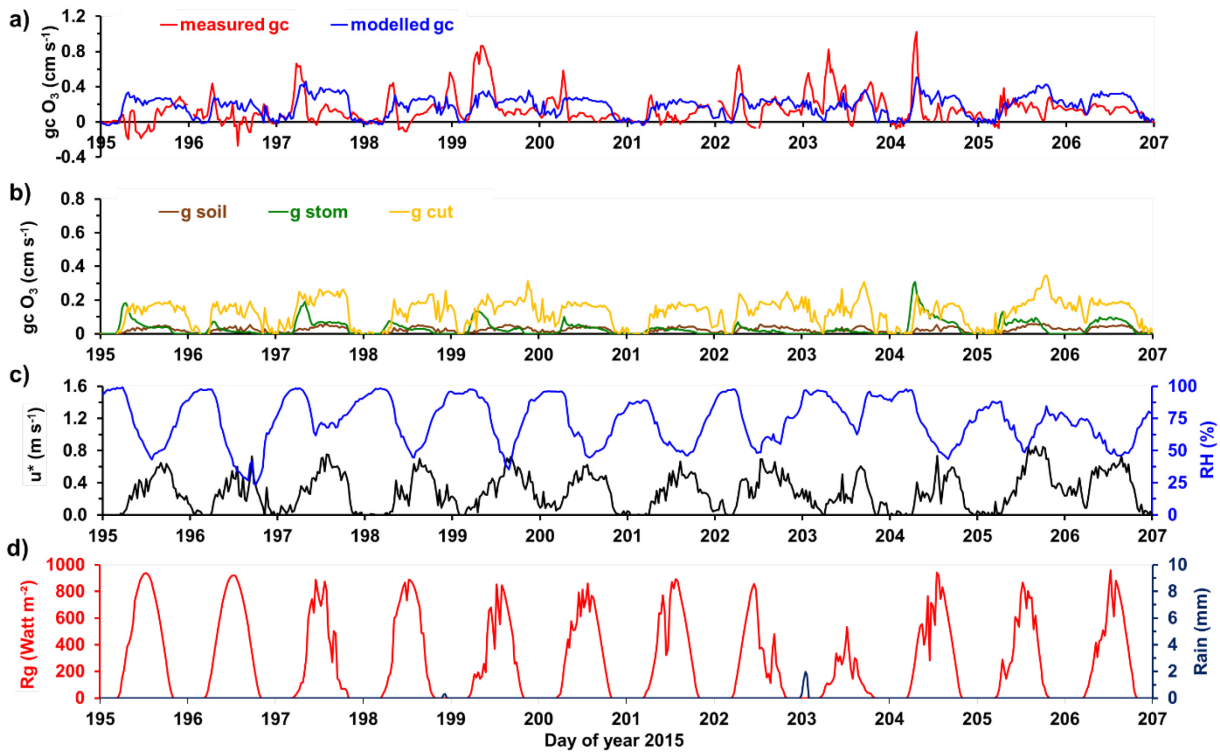


Figure 6: Time series of **a)** measured and modelled global canopy conductance for ozone, **b)** modelled stomatal (g_{stom}), cuticular (g_{cut}) and soil (g_{soil}) conductances, **c)** friction velocity (u^*) and relative humidity (RH), **d)** global radiation (Rg) and rainfall, for 12 days of summer 2015, in stress conditions.

In a more systematical way, the dynamics of measured g_{CO_3} exhibit a specific feature which is not reproduced by the model. Indeed, on most days, g_{CO_3} starts to increase at sunrise, but surprisingly decreases a short time later to reach values close to zero, or even negative, around midday, before increasing again later in the afternoon. DOY 197 of 2015 is a perfect example of this particular behaviour, which cannot be explained by the model (**Figure 5.a**). We could hypothesize that the overestimation of the model appearing in **Figures 5.a** and **6.a** results from an overestimation of g_{cut} (**Figures 5.b** and **6.b**). However, the good agreement between measured and modelled g_{CO_3} on nocturnal data shows that the parameterization of g_{cut} (**eq-8** and **eq-9**) remains valid under stress conditions. Furthermore, no changes in the parameterization of the various components of the model (g_{stom} , g_{cut} and g_{soil}) would allow to account for the negative values of g_{CO_3} which are frequently observed at midday (DOY 256, 257, 260, 261, 263 and 267 in 2014; DOY 195, 196, 198, 202 and 203 in 2015).

A logical explanation of the observed phenomena would be the existence of a positive ozone flux, of opposite sign to the negative flux corresponding to O_3 deposition. This positive flux would hence reflect O_3 production below the flux measurement level, inside or just above the canopy, subsequently transferred by turbulent processes to the upper part of the atmospheric surface layer. The possible existence of positive ozone fluxes linked to O_3 production has recently been suggested by Launiainen *et al.* (2013) and Plake *et al.* (2015). In maritime pine forests, which are strong monoterpene emitters (Aydin *et al.*, 2014; Kesselmeier and Staudt, 1999; Riba *et al.*, 1987; Simon *et al.*, 1994), O_3 production is likely to result from monoterpene photo-oxidation by OH radicals (Atkinson and Arey, 2003; Curci *et al.*, 2009; Derognat *et al.*, 2003; Seinfeld and Pandis, 2006). This is the hypothesis that drove our attempt to model O_3 production, and hence O_3 positive fluxes, at Bilos site.

3.3 Modelling of ozone fluxes including an O₃ production term

As OH concentrations were not measured during the 2014 and 2015 campaigns, solar radiation (R_g) was used to simulate a realistic proxy of OH concentration ($[OH]$ in molecules cm^{-3}), in order to model O₃ production, as in Launiainen *et al.* (2013), with a simple pseudo first order reaction rate related to R_g . The amount of monoterpenes (MT in mol m^{-2}), emitted by the ecosystem on the half-hourly time step of O₃ flux computation, was simulated as an exponential function of air temperature (T_a), based on the studies by Simon *et al.* (1994) in the Landes forest. Therefore, the O₃ production flux (in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) is defined as:

$$F_{O_3 \text{ production}} = k_{O_3 \text{ production}} \cdot [OH] \cdot MT = k_{O_3 \text{ production}} \cdot f_1(R_g) \cdot f_2(T_a) \quad (\text{eq-12})$$

where $k_{O_3 \text{ production}}$ ($6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is an appearing reaction rate constant for the ozone production (taken here as the mean reaction rate constant for OH with α - and β -pinene as they are reported as the main monoterpenes emitted by the maritime pine) and $f_1(R_g)$ and $f_2(T_a)$ are expressed as:

$$f_1(R_g) = a \cdot R_g \quad (\text{eq-12.a})$$

$$f_2(T_a) = e^{b+c \cdot T_a} \quad (\text{eq-12.b})$$

where a was set to $3 \times 10^3 \text{ mol } ^\circ \text{ Watt}^{-1}$, b to 7.3 (unitless) and c to $0.06 \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$ from the calibration of the model on the 2014 data set. This reaction should not have a yield of 1 as the eq-12 suggests, but the real is implicitly taken into account in the empiric coefficients.

Consequently, the total ozone flux (in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) is expressed as:

$$F_{O_3} = F_{O_3 \text{ deposition}} + F_{O_3 \text{ production}} \quad (\text{eq-13})$$

where the positive flux $F_{O_3 \text{ production}}$ comes from **eq-12** and the negative flux $F_{O_3 \text{ deposition}}$ (in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) is computed from the modelled g_{CO_3} (**eq-4**) by inverting **eq-2** then **eq-1**.

Ozone flux model outputs are confronted to measured O₃ fluxes in **Figures 7.a** (2014) and **8.a** (2015), and the two components of the model ($F_{O_3 \text{ deposition}}$ and O_3) are represented in **Figures 7.b** and **8.b**, along with the measured O₃ flux. Note that all O₃ fluxes are plotted with a negative sign, in order to retain the convention from **Figures 3** to **6** concerning the direction of vertical transfers. Hence, positive values of $-F_{O_3}$, like positive values of g_{CO_3} , correspond to a transfer from the atmosphere to the canopy. Lastly, global radiation and temperature, the two

meteorological parameters driving the O₃ production model, are represented in **Figures 7.c** and **8.c**, and **Figures 7.d** and **8.d**, respectively.

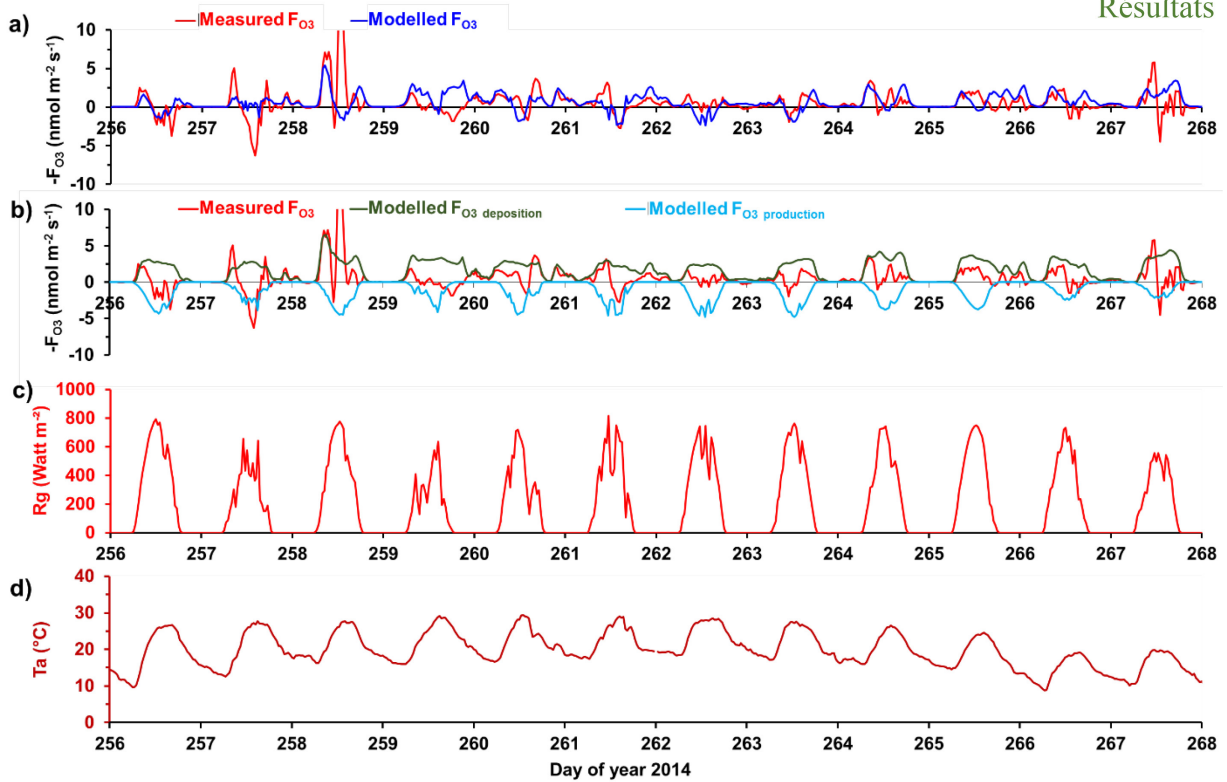


Figure 7: Time series of **a)** measured and modelled F_{O_3} , **b)** measured F_{O_3} , modelled F_{O_3} deposition and modelled F_{O_3} production, **c)** global radiation (R_g), **d)** air temperature (T_a), for 12 days of late summer and autumn 2014, in stress conditions

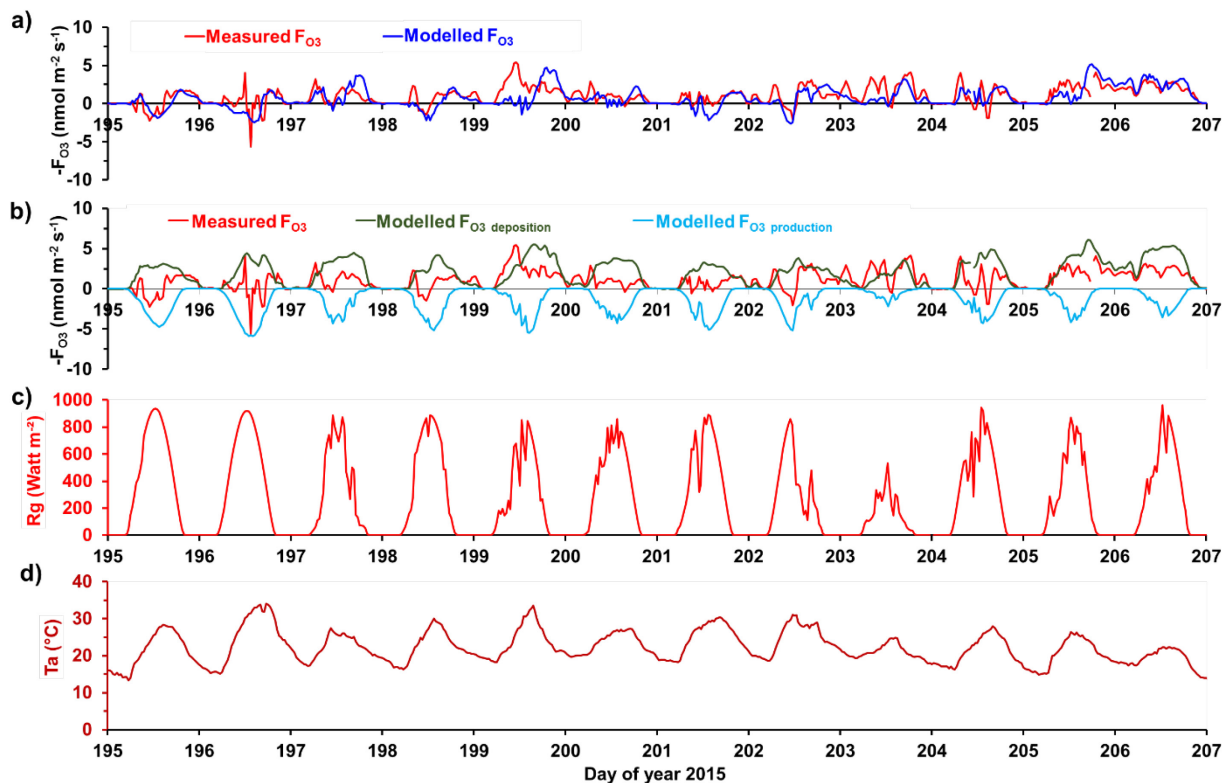


Figure 8: Time series of **a)** measured and modelled F_{O_3} , **b)** measured F_{O_3} , modelled F_{O_3} deposition and modelled F_{O_3} production, **c)** global radiation (R_g), **d)** air temperature (T_a), for 12 days of summer 2015, in stress conditions.

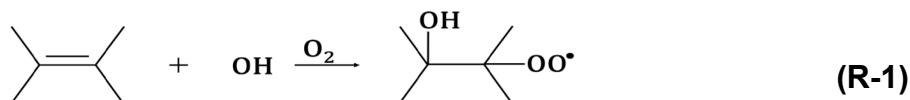
It can be seen that the introduction of the O_3 production term, which is of the same order of magnitude as the O_3 deposition term (**Figures 7.b** and **8.b**), allows to fairly well reproduce the dynamics of the measured O_3 flux. In particular, the inclusion of the O_3 production term allows to model the midday drop mentioned in section **3.3**, visible notably on DOY 197 and 198 of 2015 (**Figure 8.a**), that the previous model (*i.e.* $F_{O_3 \text{ deposition}}$ in **Figure 8.b**) was unable to simulate. Let us emphasize that the simulation of the 2015 campaign still uses the values of coefficients a , b and c (**eq-12.a** and **12.b**) established from the 2014 data set. Therefore, the good agreement between the modelled and measured O_3 fluxes in 2015 shows the robustness of the new model. Concerning the 2015 data set, let us note that the discrepancies appearing in the mornings of DOY 199 and 203 do not reflect a default of the O_3 production model. As explained in section **3.3**, they are likely to result from a specific behaviour of the stomatal conductance after short rainy events occurring in the midst of a strong water stress period.

4 Discussion

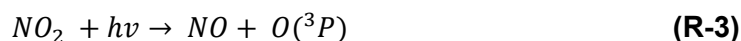
A previous study by our groups highlighted frequent new particle formation associated with strong monoterpene ozonolysis during July 2015 (Kammer *et al.*, 2017b). From this period, no additional negative O_3 fluxes were observed, contrary to what was expected based on previous studies on BVOCs reactivity and ozone fluxes (Fares *et al.*, 2010, 2012; Goldstein *et al.*, 2004; Kurpius and Goldstein, 2003). The absence of additional ozone uptake means that VR BVOCs ozonolysis was not a major process contributing to the new particle formation observed at Bilos in July 2015. But the involvement of only weak amounts of VR BVOCs (*i.e.* few ppt) cannot be completely rejected.

On the contrary, an O_3 production was highlighted during both water stress periods (late summer/autumn 2014 and summer 2015). To the best of our knowledge, no observation of an ozone production from eddy-covariance fluxes was previously reported in the literature. The observed O_3 production fluxes were well reproduced when both solar radiation and temperature were taken into account. The strong influence of solar radiation on O_3 fluxes suggests that the process involved is either a direct photolysis, or a more complex process initiated by photochemical reactions. The temperature could promote an increase of the emissions of involved compounds such as BVOCs. Over all, it should be emphasized that this production is very fast as it strongly affects eddy covariance fluxes. In this context, we hypothesized that the photochemical reaction of monoterpenes with OH radicals can be responsible for the observed ozone production. If this ozone production cannot be directly linked to the nocturnal new particle formation, it may be seen as a marker of a strong photochemical period.

Such photooxidation of BVOCs could be very relevant because it implies a source of oxygenated VOCs that may contribute to SOA formation (Hallquist *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2006). Thanks to atmospheric chamber studies, the O₃ formation from BVOC photooxidation is a well-known process (Atkinson and Arey, 2003; Seinfeld and Pandis, 2006; Yasmeen *et al.*, 2011). The fast reaction between OH radicals and alkenes mostly occurs through OH addition on the double bond and produces, in the presence of oxygen, peroxy radicals according to the following reaction:

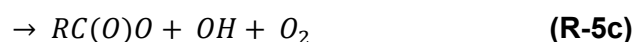
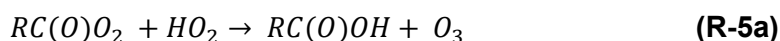


Then, the reaction between peroxy radicals (RO₂) and NO is known to produce significant amount NO₂, subsequently photolysed to generate O₃ (Atkinson and Arey, 2003; Seinfeld and Pandis, 2006):



This chemical mechanism is recognized to influence O₃ concentrations at regional and larger scales, notably by disrupting the Leighton cycle (Curci *et al.*, 2009; Derognat *et al.*, 2003; Kuhlmann *et al.*, 2004; Solmon *et al.*, 2004). On the opposite, our results showed a fast local production, and NO_x levels were low at our site (only few ppb, see Kammer *et al.* (2017a and 2017b)). This means that chemical mechanisms responsible for the O₃ production at Bilos site were different.

There is a possibility that in canopy conditions at our site encourage specific reactions pathways, maybe involving peroxy radicals. The self-recombination of peroxy radicals, or for example their reaction with hydroperoxyl radicals, can also produce ozone when the VOC precursor is an aldehyde (Tyndall *et al.*, 2001):



The branching ratio for these pathways are assumed to be around 0.2, 0.4 and 0.4 respectively, but are highly uncertain and depend notably on the VOC structure. Another

possibility is that different BVOCs have been emitted in large quantities, because the influence of the water stress could promote specific BVOC emissions (Laothawornkitkul *et al.*, 2009; Peñuelas and Staudt, 2010). For example, the Green Leaf Volatiles (GLV), a family of oxygenated compounds, are recognized as markers for stress conditions (Brilli *et al.*, 2011). Oxygenated BVOCs can also react fastly with OH radicals and form ozone through a complex mechanism (Mellouki *et al.*, 2015). However, their ability to form O₃ is not clearly understood and highly depend on their structure (Tyndall *et al.*, 2001).

Our results showed that the deposition O₃ fluxes were greatly reduced in summer 2015 (**Figure 6a**) comparing to the previous summer in 2014 (**Figure 3a**). This result means that during water stressed summer, the role of the forest as an ozone sink is strongly reduced, and may even be cancelled mostly due to the ozone production. As a consequence of global warming, summers are going to be dryer and hotter, and drought episodes will be more frequent especially in the region of the South West of Europe (IPCC, 2013). In the future, water stressed summer, like 2015, will be very usual. Considering our results, we can expect that the forest will not act as a sink for ozone, and, in worst cases become a source of ozone. Chemistry-transport model will greatly help to investigate this question.

4 Conclusions and perspectives

O₃ eddy covariance measurements have been performed over a maritime pine stand and partitioned into stomatal, cuticular and soil pathways in 2014 and 2015. The aim of the study was to characterize O₃ fluxes in a water stress period where BVOC reactivity was strong. For that purpose, outputs of the physical model were compared with eddy covariance measurements, because differences between modelled and measured O₃ fluxes may be interpreted as the consequences of chemical processes associated to BVOC reactivity.

From this study, we can conclude that no additional negative O₃ fluxes have been observed at Bilos site, in relation with monoterpene ozonolysis linked to new particle formation. However, a significant source of O₃ under the measurement level, inside or above the canopy, was highlighted during water stress periods, both in late summer/autumn 2014 and summer 2015. Such an O₃ source has never been evidenced before using eddy covariance measurements. We hypothesized a photochemical source of O₃, based on monoterpene reaction with OH radicals. As a first approach, the O₃ source parametrization developed here enabled to reproduce satisfyingly the O₃ fluxes observed during the stress period.

The real chemical mechanisms involved in this ozone production have been discussed. As the well-known mechanisms implying the presence of NO_x do not seem to occur at our site,

different mechanisms have been proposed, based on peroxy radicals chemistry or stress induced BVOCs, such as the Green Leaf Volatiles for example.

Finally, to confirm that ozone production is due to BVOCs photooxidation, direct measurements of OH radicals as well as direct BVOC emissions from all the ecosystem components (pines, understory species and litter) are necessary. Also, the characterization of these emissions can help to determine whether oxygenated compounds are involved in the photochemical production of ozone. Measurements of peroxy radicals and hydroperoxyl radicals will also be of great interest to elucidate chemical reactions responsible for the ozone production.

Acknowledgements

The research was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME), the CNRS-INSU LEFE-CHAT and the NEEDS programs and the PEPS IDEX Bordeaux. The authors want to acknowledge the Bilos ICOS team (Christophe Chipeaux, Sebastien Lafont and Denis Loustau) for meteorological data and the help in the field experiments.

References

- Altimir, N., Kolari, P., Tuovinen, J.-P., Vesala, T., Bäck, J., Suni, T., Kulmala, M., Hari, P., 2006. Foliage surface ozone deposition: a role for surface moisture? *Biogeosciences Discussions* 2, 1739–1793. doi:10.5194/bg-3-209-2006.
- Anav, A., Menut, L., Khvorostyanov, D., Viovy, N., 2012. A comparison of two canopy conductance parameterizations to quantify the interactions between surface ozone and vegetation over Europe. *J. Geophys. Res.* 117. doi:10.1029/2012JG001976.
- Ashmore, M.R., 2005. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant, Cell & Environ.* 28, 949–964. doi:10.1111/j.1365-3040.2005.01341.x.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1.
- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, Üllar, Moncrieff, J., Foken, T., Kowalski, A.S., Martin, P.H., Berbigier, P., Bernhofer, C., Clement, R., Elbers, J., Granier, A., Grunwald, T., Morgenstern, K., Pilegaard, K., Rebmann, C., Snijders, W., Valentini, R., Vesala, T., 2000. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The EUROFLUX methodology. *Adv. Ecol. Res.* 30, 113–175. doi:10.1016/S0065-2504(08)60018-5.
- Aydin, Y.M., Yaman, B., Koca, H., Dasedemir, O., Kara, M., Altıok, H., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Odabasi, M., Elbir, T., 2014. Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Sci. Total Environ.* 490, 239–253. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.132.
- Baldocchi, D., 2014. Measuring fluxes of trace gases and energy between ecosystems and the atmosphere - the state and future of the eddy covariance method. *Glob. Chang. Biol.* 20, 3600–3609. doi:10.1111/gcb.12649.
- Baldocchi, D.D., Meyers, T.P., 1991. Trace gas exchange above the floor of a deciduous forest: 1. Evaporation and CO₂ efflux. *J. Geo. Res. Atmos.* 96, 7271–7285. doi:10.1029/91JD00269.
- Brilli, F., Ruuskanen, T.M., Schnitzhofer, R., Müller, M., Breitenlechner, M., Bittner, V., Wohlfahrt, G., Loreto, F., Hansel, A., 2011. Detection of plant volatiles after leaf

- wounding and darkening by proton transfer reaction “time-of-flight” mass spectrometry (PTR-TOF). *PLOS ONE* 6, e20419. doi:10.1371/journal.pone.0020419.
- Burba, G., Anderson, D., 2010. A brief practical guide to eddy covariance flux measurements: principles and workflow examples for scientific and industrial applications. Li-Cor Biosciences.
- Cieslik, S., 2009. Ozone fluxes over various plant ecosystem in Italy: A review. *Environ. Pollut.* 157, 1487–1496. doi:10.1016/j.envpol.2008.09.050.
- Curci, G., Beekmann, M., Vautard, R., Smiatek, G., Steinbrecher, R., Theloke, J., Friedrich, R., 2009. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. *Atmos. Environ.* 43, 1444–1455. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.02.070.
- Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E., Pan, Y., 2006. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environ. Int.* 32, 815–830. doi:10.1016/j.envint.2006.03.012.
- Derognat, C., Beekmann, M., Baeumle, M., Martin, D., Schmidt, H., 2003. Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region. *J. Geo. Res. Atmos.* 108. doi:10.1029/2001JD001421.
- Eerdekens, G., Yassaa, N., Sinha, V., Aalto, P.P., Aufmhoff, H., Arnold, F., Fiedler, V., Kulmala, M., Williams, J., 2009. VOC measurements within a boreal forest during spring 2005: on the occurrence of elevated monoterpene concentrations during night time intense particle concentration events. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8331–8350. doi:10.5194/acp-9-8331-2009.
- Fares, S., Matteucci, G., Scarascia Mugnozza, G., Morani, A., Calfapietra, C., Salvatori, E., Fusaro, L., Manes, F., Loreto, F., 2013. Testing of models of stomatal ozone fluxes with field measurements in a mixed Mediterranean forest. *Atmos. Environ.* 67, 242–251. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.007.
- Fares, S., McKay, M., Holzinger, R., Goldstein, A.H., 2010. Ozone fluxes in a *Pinus ponderosa* ecosystem are dominated by non-stomatal processes: Evidence from long-term continuous measurements. *Agri. For. Meteorol.* 150, 420–431. doi:10.1016/j.agrformet.2010.01.007.

- Fares, S., Weber, R., Park, J.-H., Gentner, D., Karlik, J., Goldstein, A.H., 2012. Ozone deposition to an orange orchard: Partitioning between stomatal and non-stomatal sinks. *Environ. Pollut.* 169, 258–266. doi:10.1016/j.envpol.2012.01.030.
- Fowler, D., Flechard, C., Cape, J.N., Storeton-West, R., Coyle, M., 2001. Measurements of ozone deposition to vegetation: quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components. *Water, Air, and Soil Pol.* 130, 63–74. doi:10.1023/A:1012243317471.
- Gerosa, G., Finco, A., Mereu, S., Vitale, M., Manes, F., Denti, A.B., 2009. Comparison of seasonal variations of ozone exposure and fluxes in a Mediterranean Holm oak forest between the exceptionally dry 2003 and the following year. *Environ. Pol.* 157, 1737–1744. doi:10.1016/j.envpol.2007.11.025.
- Goldstein, A.H., McKay, M., kurpius, M.R., Schade, G., Lee, A., Holzinger, R., Rasmussen, R.A., 2004. Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs. *Geophys. Res. Lett.* 31. doi:10.1029/2004GL021259.
- Gottardini, E., Cristofori, A., Cristofolini, F., Nali, C., Pellegrini, E., Bussotti, F., Ferretti, M., 2014. Chlorophyll-related indicators are linked to visible ozone symptoms: Evidence from a field study on native *Viburnum lantana* L. plants in northern Italy. *Ecol. Indic.* 39, 65–74. doi:10.1016/j.ecolind.2013.11.021.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., Georges, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G.B., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- IPCC, 2013. Working group 1 contribution to the fifth assesment report - Climate change 2013- The physical science basis.
- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P.-M., Lamaud, E., Bonnefond J.M., Villenave E., 2017a. Nighttime new particle formation over the Landes forest. To be submitted to *Atmos. Environ.*

- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P.-M., Lamaud, E., Bonnefond J.M., Villenave E., 2017b. In canopy biogenic volatile organic compounds (BVOCs) reactivity: a link with new particle formation? To be submitted to Atmos. Environ.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. Environ. Pol. 151, 362–367. doi:10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- Karnosky, D.F., Skelly, J.M., Percy, K.E., Chappelka, A.H., 2007. Perspectives regarding 50 years of research on effects of tropospheric ozone air pollution on US forests. Environ. Pol. 147, 489–506. doi:10.1016/j.envpol.2006.08.043.
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. J. Atmos. Chem. 33, 23–88. doi:10.1023/A:1006127516791.
- Kowalski, A.S., Loustau, D., Berbigier, P., Manca, G., Tedeschi, V., Borghetti, M., Valentini, R., Kolari, P., Berninger, F., Rannik, U., Hari, P., Rayment, M., Mencuccini, M., Moncrieff, J., Grace, J., 2004. Paired comparisons of carbon exchange between undisturbed and regenerating stands in four managed forests in Europe. Global Change Biology 10, 1707–1723. doi:10.1111/j.1365-2486.2004.00846.x.
- Kowalski, S., Sartore, M., Burlett, R., Berbigier, P., Loustau, D., 2003. The annual carbon budget of a French pine forest (*Pinus pinaster*) following harvest. Global Change Biology 9, 1051–1065.
- Kuhlmann, R. von, Lawrence, M.G., Pöschl, U., Crutzen, P.J., 2004. Sensitivities in global scale modeling of isoprene. Atmos. Chem. and Phys. 4, 1–17. doi:10.5194/acp-4-1-2004.
- Kurpius, M.R., Goldstein, A.H., 2003. Gas-phase chemistry dominates O₃ loss to a forest, implying a source of aerosols and hydroxyl radicals to the atmosphere. Geophys. Res. Lett. 30. doi:10.1029/2002GL016785.
- Lamaud, E., Carrara, A., Brunet, Y., Lopez, A., Druilhet, A., 2002. Ozone fluxes above and within a pine forest canopy in dry and wet conditions. Atmos. Environ. 36, 77–88. doi:10.1016/S1352-2310(01)00468-X.
- Lamaud, E., Loubet, B., Irvine, M., Stella, P., Personne, E., Cellier, P., 2009. Partitioning of ozone deposition over a developed maize crop between stomatal and non-stomatal uptakes, using eddy-covariance flux measurements and modelling. Agri. For. Meteorol. 149, 1385–1396. doi:10.1016/j.agrformet.2009.03.017.

- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist* 183, 27–51. doi:10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x.
- Launiainen, S., Katul, G.G., Grönholm, T., Vesala, T., 2013. Partitioning ozone fluxes between canopy and forest floor by measurements and a multi-layer model. *Agri. For. Meteorol.* 173, 85–99. doi:10.1016/j.agrformet.2012.12.009.
- Lee, A., Goldstein, A.H., Kroll, J.H., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *J. Geophys. Res.* 111. doi:10.1029/2006JD007050.
- Loustau, D., Berbigier, P., Roumagnac, P., Arruda-Pacheco, C., David, J.S., Ferreira, M.I., Pereira, J.S., Tavares, R., 1996. Transpiration of a 64-year-old maritime pine stand in Portugal. *Oecologia* 107, 33–42. doi:10.1007/BF00582232.
- Mellouki, A., Wallington, T.J., Chen, J., 2015. Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate. *Chem. Rev.* 115, 3984–4014. doi:10.1021/cr500549n.
- Moreaux, V., Lamaud, E., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B.E., Loustau, D., 2011. Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth. *Tree Physiol.* 31, 903–921. doi:10.1093/treephys/tpr048.
- Ortega, I.K., Suni, T., Boy, M., Grönholm, T., Manninen, H.E., Nieminen, T., Ehn, M., Junninen, H., Hakola, H., Hellén, H., Valmari, T., Arvela, H., Zegelin, S., Hughes, D., Kitchen, M., Cleugh, H., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., 2012. New insights into nocturnal nucleation. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4297–4312. doi:10.5194/acp-12-4297-2012.
- Panek, J.A., Kurpius, M.R., Goldstein, A.H., 2002. An evaluation of ozone exposure metrics for a seasonally drought-stressed ponderosa pine ecosystem. *Environ. Pol.* 117, 93–100. doi:10.1016/S0269-7491(01)00155-5.
- Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. BVOCs and global change. *Trends in Plant Science* 15, 133–144. doi:10.1016/j.tplants.2009.12.005.
- Picon, C., Guehl, J.M., Ferhi, A., 1996. Leaf gas exchange and carbon isotope composition responses to drought in a drought-avoiding (*Pinus pinaster*) and a drought-tolerant (*Quercus petraea*) species under present and elevated atmospheric CO₂

- concentrations. *Plant, Cell & Environ.* 19, 182–190. doi:10.1111/j.1365-3040.1996.tb00239.x.
- Plake, D., Sörgel, M., Stella, P., Held, A., Trebs, I., 2015. Influence of meteorology and anthropogenic pollution on chemical flux divergence of the NO–NO₂–O₃ triad above and within a natural grassland canopy. *Biogeosciences* 12, 945–959. doi:10.5194/bg-12-945-2015.
- Potier, E., Ogée, J., Jouanguy, J., Lamaud, E., Stella, P., Personne, E., Durand, B., Mascher, N., Loubet, B., 2015. Multilayer modelling of ozone fluxes on winter wheat reveals large deposition on wet senescing leaves. *Agri. For. Meteorol.* 211-212, 58–71. doi:10.1016/j.agrformet.2015.05.006.
- Riba, M.-L., Tathy, J.P., Tsiropoulos, N., Monsarrat, B., Torres, L., 1987. Diurnal variation in the concentration of α - and β - pinene in the Landes forest (France). *Atmos. Environ.* 21, 191–193. doi:10.1034/j.1600-0889.2001.530411.x.
- Ripullone, F., Guerrieri, M.R., Nole', A., Magnani, F., Borghetti, M., 2007. Stomatal conductance and leaf water potential responses to hydraulic conductance variation in *Pinus pinaster* seedlings. *Trees* 21, 371–378. doi:10.1007/s00468-007-0130-6.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed. ed. Wiley Interscience.
- Selin, N.E., Wu, S., Nam, K.M., Reilly, J.M., Paltsev, S., Prinn, R.G., Webster, M.D., 2009. Global health and economic impacts of future ozone pollution. *Environ. Res. Let.* 4, 044014. doi:10.1088/1748-9326/4/4/044014.
- Simon, V., Clement, B., Riba, M.-L., Torres, L., 1994. The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine. *J. Geophys. Res.* 99, 16501–16510. doi:10.1029/94JD00785.
- Solmon, F., Sarrat, C., Serça, D., Tulet, P., Rosset, R., 2004. Isoprene and monoterpenes biogenic emissions in France: modeling and impact during a regional pollution episode. *Atmos. Environ.* 38, 3853–3865. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.03.054.
- Stella, P., Lamaud, E., Brunet, Y., Bonnefond, J.-M., Loustau, D., Irvine, M., 2009. Simultaneous measurements of CO₂ and water exchanges over three agroecosystems in South-West France. *Biogeosciences* 6, 2957–2971.
- Stella, P., Personne, E., Lamaud, E., Loubet, B., Trebs, I., Cellier, P., 2012. Assessment of the total, stomatal, cuticular, and soil 2 year ozone budgets of an agricultural field with

- winter wheat and maize crops: Stomatal and non stomatal ozone budgets. *J. Geophys. Res. Biogeo.* 1120–1132. doi:10.1002/jgrg.20094.
- Tyndall, G.S., Cox, R.A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G.K., Pilling, M.J., Ravishankara, A.R., Wallington, T.J., 2001. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. *J. Geo. Res. D*, 12,157–12182.
- Webb, E.K., Pearman, G.I., Leuning, R., 1980. Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer. *Quart. J. R. Met. Soc.* 106, 85–100. doi:10.1002/qj.49709841707.
- Wittig, V.E., Ainsworth, E.A., Long, S.P., 2007. To what extent do current and projected increases in surface ozone affect photosynthesis and stomatal conductance of trees? A meta-analytic review of the last 3 decades of experiments. *Plant, Cell & Environ.* 30, 1150–1162. doi:10.1111/j.1365-3040.2007.01717.x.
- Wolfe, G.M., Thornton, J.A., McKay, M., Goldstein, A.H., 2011. Forest-atmosphere exchange of ozone: sensitivity to very reactive biogenic VOC emissions and implications for in-canopy photochemistry. *Atmos. Chem. and Phys.* 11, 7875–7891. doi:10.5194/acp-11-7875-2011.
- Yasmeen, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Gomez-Gonzalez, Y., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2011. Mass spectrometric characterization of isomeric terpenoic acids from the oxidation of α -pinene, β -pinene, d-limonene, and delta-3-carene in fine forest aerosol. *J. Mass. Spectrom.* 46, 425–442. doi:10.1002/jms.1911.
- Zhang, L., Brook, J.R., Vet, R., 2002. On ozone dry deposition—with emphasis on non-stomatal uptake and wet canopies. *Atmos. Environ.* 36, 4787–4799. doi:10.1016/S1352-2310(02)00567-8.

V.5) Formation et flux de particules

V.5.1) Objectifs et méthodologie

Il a été mis en évidence (*c.f.* articles 1 et 2, sections V.2 et V.3) que les épisodes de NPF observés en 2014 et 2015 sur le site de Bilos s'interrompent systématiquement au lever du soleil, avec la reprise de la turbulence. Ensuite, on n'observe généralement plus de NPF en phase diurne (à l'exception de 2 épisodes diurnes en 2015, seulement, sur une période de 3 semaines). Les mesures de granulométrie montrent que la concentration des particules issues des processus de NPF (nucléation puis grossissement), qui ont des diamètres de l'ordre de 50 à 100 nm, diminue fortement dès le lever du soleil. Cette observation interroge sur le devenir de ces particules qui, sous l'effet de la turbulence diurne, peuvent être déposées sur la végétation et le sol de l'écosystème, ou transférées vers de plus hautes altitudes dans l'atmosphère.

Afin de répondre à cette question, formulée dès l'issue de la campagne de l'été 2014, il a été décidé d'associer aux mesures de granulométrie (par SMPS), un dispositif de mesure de flux de particules par eddy-covariance, à l'aide du capteur rapide PPS PEGASOR (section III.3.4 et en particulier III.3.4.c). En vue de mettre en place ce nouveau dispositif, dans des conditions optimales, lors de la campagne prévue pour l'été 2015, des premiers tests de mesure des flux ont été effectués à la fin de l'été 2014, mais sans qu'il soit possible d'y associer des mesures par SMPS.

V.5.2) Résultats de la pré-campagne d'août-septembre 2014

Les résultats les plus marquants de cette pré-campagne sont présentés dans la **Figure 5.8**. La **Figure 5.8.a** montre la vitesse d'échange (flux normalisé par la concentration) des particules détectées par le PEGASOR (particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 7 nm et 3 μm). Les valeurs positives de cette vitesse d'échange (V_e) traduisent des flux ascendants, de l'écosystème vers l'atmosphère, tandis que les valeurs négatives traduisent des flux de dépôt de particules sur le couvert végétal. Ainsi, lors des 30, 31 août et 4 septembre on observe des flux majoritairement positifs durant la journée, tandis que les 1^{er}, 2 et 3 septembre, ceux-ci sont positifs le matin et négatifs l'après-midi. Durant la nuit, les flux sont constamment nuls, en raison des faibles niveaux de turbulence, dont attestent les faibles valeurs de la vitesse de frottement (u^* , **Figure 5.8.c**).

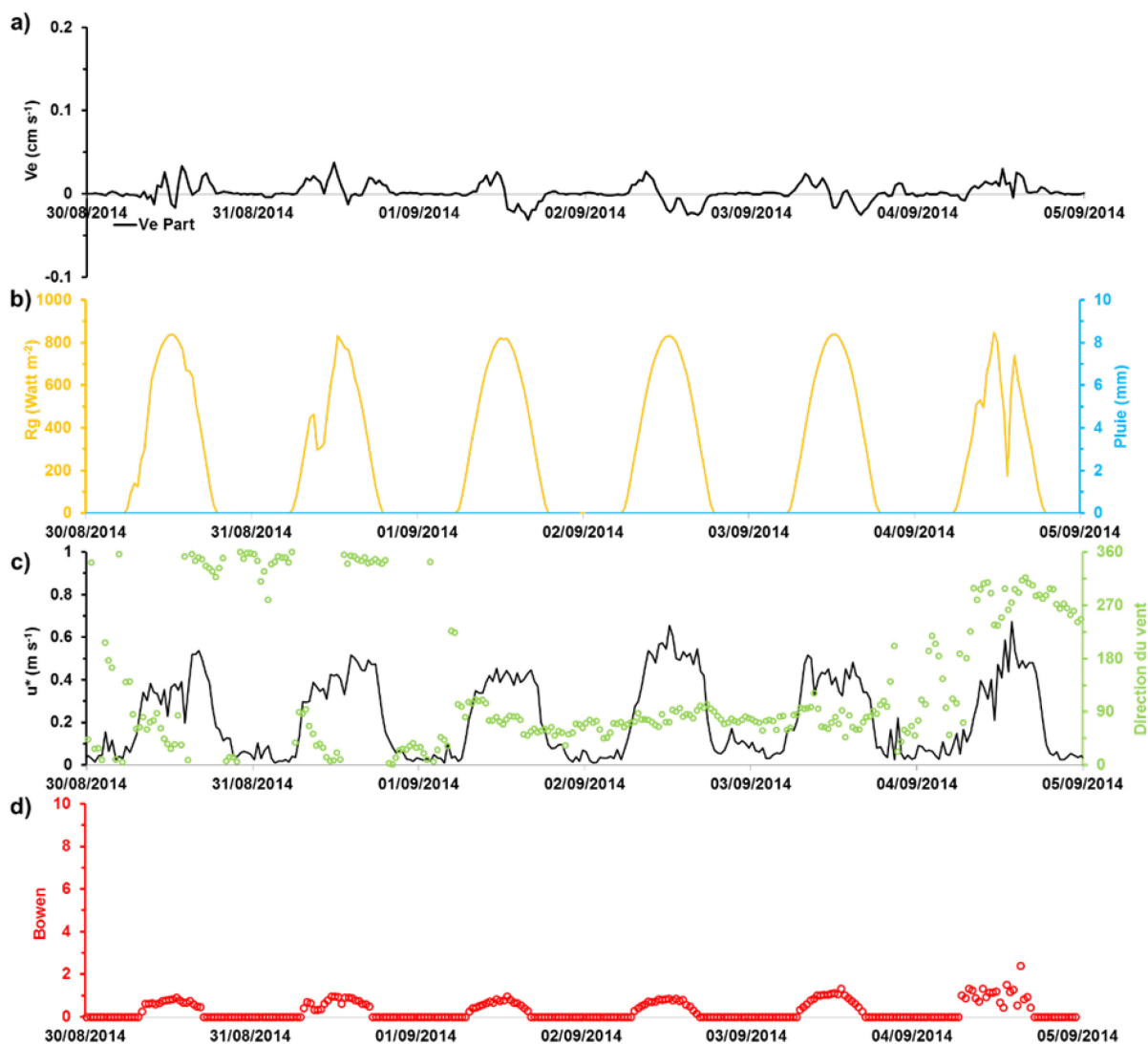


Figure 5-8 : Séries chronologiques **a)** de la vitesse d'échange (V_e en cm s^{-1}) des particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 7 nm et 3 μm , **b)** du rayonnement global (R_g en Watt m^{-2}) et de la pluie (en mm), **c)** de la vitesse de frottement (u^* en m s^{-1}) et de la direction du vent (en °) et **d)** du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux de chaleur latente) durant la pré-campagne d'août-septembre 2014. On notera que les échelles des figures **a)** et **d)** ont été fixées au regard des **Figures 5.10.a** et **5.10.d** afin de faciliter leur comparaison. On notera également l'absence de pluie dans la **Figure 5.8.b**.

Il est important de souligner que l'alternance des valeurs de flux (positifs le matin et négatifs l'après-midi) apparaît uniquement par vent d'Est bien établi (**Figure 5.8.c**), c'est-à-dire lorsque la masse d'air est d'origine continentale. On peut dès lors penser que deux processus de transfert sont alors en compétition, l'un correspondant à l'émission locale de particules par la forêt, l'autre au dépôt de particules d'origines régionales, plus oxydées lors de leur transport. Ceci a déjà été rapporté par Farmer *et al.* (2013), à partir d'observations sur une forêt de pins ponderosa.

Pour les autres directions de vent, ce sont les processus d'émission de particules par la forêt qui dominent toute la journée, dans des conditions météorologiques (fort rayonnement, absence de précipitations, faibles vitesses de vent durant la nuit, ...) similaires à celles identifiées comme favorisant la formation de nouvelles particules (articles 1 et 2). Néanmoins, en l'absence de mesures de granulométrie durant cette pré-campagne, il n'a pas été possible d'établir un lien entre formation nocturne et émission diurne de particules. C'est l'objet de la section suivante, qui présente les résultats de la campagne de juin-juillet 2015, associant mesures de flux et de granulométrie.

V.5.3) Résultats de la campagne de juin-juillet 2015

La première partie de la campagne de mesure, qui s'est déroulée en juin 2015 (**Figure 5.9**), a été marquée par des conditions météorologiques défavorables à la NPF. En effet, l'alternance rapide de journées ensoleillées et pluvieuses (**Figure 5.9.b**) n'a pas permis que s'établissent durablement les conditions dans lesquelles des processus de NPF avaient été observés durant l'été 2014 (**article 1**).

Ainsi, l'ensemble des mesures de granulométrie effectuées durant le mois de juin sont à l'image de celles présentées dans la **Figure 5.9.a**, qui ne montrent pas d'épisodes de NPF. Les mesures de flux de particules (**Figure 5.9.a**) ne font apparaître aucune tendance claire, ni dans le sens d'un flux positif, ni dans le sens d'un dépôt, contrairement à ce que nous avons pu observer durant la pré-campagne précédente.

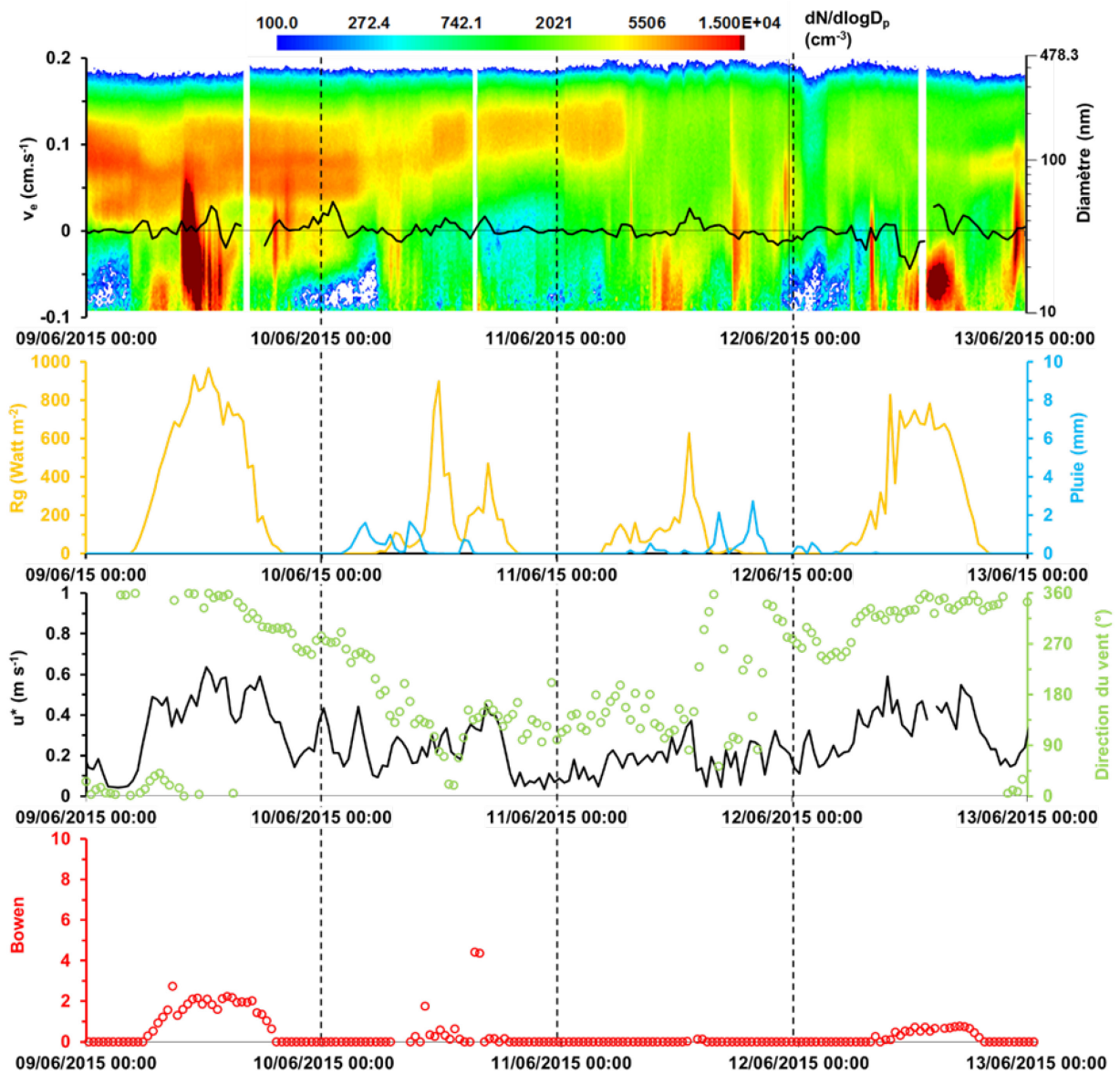


Figure 5-9 : Séries chronologiques **a)** de la vitesse d'échange (V_e en cm s^{-1}) des particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 7 nm et 3 μm , et de la distribution granulométrique des particules entre 10 nm et 478 nm, **b)** du rayonnement global (R_g en Watt m^{-2}) et de la pluie (en mm), **c)** de la vitesse de frottement (u^* en m s^{-1}) et de la direction du vent (en $^\circ$) et **d)** du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux de chaleur latente) en juin 2015. On notera là encore que les échelles des figures **a)** (pour V_e) et **d)** ont été fixées au regard des **Figures 5.10.a** et **5.10.d** afin de faciliter leur comparaison.

A l'opposé du mois de juin, le mois de juillet 2015 (**Figure 5.10**) a été caractérisé par un temps ensoleillé, chaud et sec, favorisant la NPF (**article 2**). Ceci est illustré par la **Figure 5.10.a** qui montre des épisodes de NPF significatifs observés lors de cette période. Comme nous l'avons déjà évoqué, ces épisodes nocturnes de NPF s'interrompent de façon systématique et quasi-instantanée au lever du jour (voir le rayonnement global sur la **Figure 5.10.b**), ce qui correspond précisément au moment où apparaît un flux positif de particules (**Figure 5.10.a**), dont l'intensité est d'ailleurs bien supérieure à celle observée fin août-début septembre 2014. En effet, les vitesses d'échange de particules, qui ne dépassaient pas $0,03 \text{ cm s}^{-1}$ lors de cette première pré-campagne, atteignent ici des valeurs de l'ordre de $0,1 \text{ cm s}^{-1}$ en milieu de journée. Ceci est peut-être la conséquence de rapports de Bowen plus élevés en juillet 2015 (**Figure 5.10.d**) qu'en août-septembre 2014 (**Figure 5.8.d**), traduisant un stress hydrique fort dans le premier cas et inexistant dans le second. Au vu des résultats obtenus (**articles 1 et 2**), nous pouvons affirmer que les conditions météorologiques et physico-chimiques étaient moins propice à la NPF fin août-début septembre 2014, malgré un temps ensoleillé, traduisant une source de particules moins intense en regard de juillet 2015.

En l'absence de mesures de granulométrie, les mesures de flux d'août-septembre 2014 restent difficiles à interpréter, mais celles obtenues en juillet 2015 montrent clairement le lien existant entre les NPF nocturnes et les flux positifs de particules qui y font suite dès le lever du jour. Ces résultats indiquent donc qu'une partie au moins des particules nouvellement formées durant la nuit au niveau de la forêt, est transférée vers l'atmosphère par la turbulence diurne. Si l'on ne peut exclure l'hypothèse qu'une fraction des particules formées a été déposée sur le couvert, il est clair que le rôle de source de particules joué par la forêt prédomine sur celui de puits.

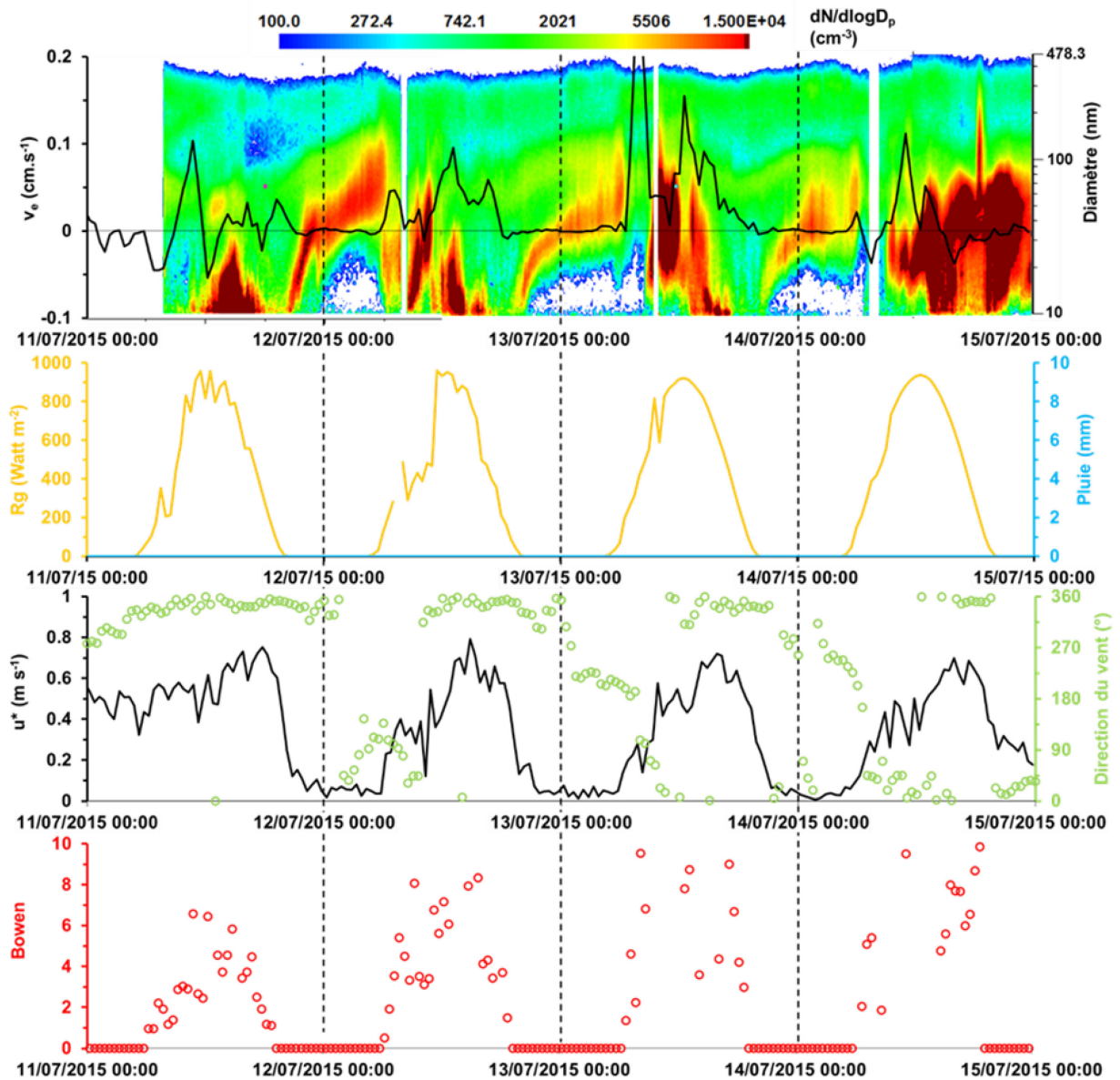


Figure 5-10 : Séries chronologiques **a)** de la vitesse d'échange (V_e en cm s^{-1}) des particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 7 nm et 3 μm , et de la distribution granulométrique des particules entre 10 nm et 478 nm, **b)** du rayonnement global (R_g en Watt m^{-2}) et de la pluie (en mm), **c)** de la vitesse de frottement (u^* en m s^{-1}) et de la direction du vent (en $^\circ$) et **d)** du rapport de Bowen (ratio du flux de chaleur sensible sur le flux de chaleur latente) en juillet 2015.

V.5.4) Conclusion

Le transfert vers l'atmosphère des particules formées durant la nuit est un résultat particulièrement important, car il signifie que celles-ci sont susceptibles d'être transportées et d'avoir *in fine* un impact sur la qualité de l'air et sur le climat. C'est un résultat tout à fait original par rapport aux études précédentes traitant de mesures de flux en lien avec la formation de nouvelles particules. En effet, jusqu'ici les épisodes de formation de particules, observés exclusivement en phase diurne, étaient corrélés avec une augmentation des flux de dépôt. Ceci a été montré à plusieurs reprises en forêt boréale (Buzorius *et al.*, 2000, 2001; Nilsson *et al.*, 2001; Ruuskanen *et al.*, 2007) et en milieu urbain (Conte *et al.*, 2015). Mais le fait d'observer que les particules nouvellement formées en phase diurne se déposent effectivement restait une hypothèse. Celle-ci a été confirmée récemment par Deventer *et al.* (2015), à partir de mesures de flux de particules par classe de taille sur une forêt d'épicéa, qui montrent clairement un dépôt important des particules les plus fines, juste après leur formation. Ceci traduit le fait que la formation diurne de particules s'effectue en majorité au-dessus du niveau de mesure des flux, sur l'ensemble de la couche limite atmosphérique, d'où elles se déposent ensuite vers la biosphère.

Les résultats obtenus ici montrent eux des flux allant de la biosphère vers l'atmosphère, suggérant que la formation nocturne de nouvelles particules dans la couche de surface stable, s'effectue en majorité en-dessous du niveau de mesure des flux et donc au sein même de l'écosystème ou dans les premiers mètres au-dessus.

Ces deux types de résultats ne sont pas contradictoires mais au contraire complémentaires. Les nôtres demanderont néanmoins à être confirmés à l'aide de mesures de flux avec ségrégation de taille (Deventer *et al.*, 2015) et/ou spéciation chimique (Farmer *et al.*, 2013), qui devraient permettre de préciser les mécanismes physico-chimiques impliqués dans la formation nocturne de particules et leur devenir.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Chapitre VI) Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'améliorer l'état de nos connaissances sur les processus de formation et du devenir de l'AOS, en lien avec la réactivité des COVB avec les oxydants de l'atmosphère et en particulier l'ozone, en utilisant le potentiel de l'écosystème landais en tant que source d'AOS biogénique. Pour répondre aux questions posées, le site de mesure sélectionné, situé sur la commune de Salles et intégré au réseau ICOS, a été préalablement caractérisé par une étude statistique météorologique complète (température, rayonnement, vitesse et direction du vent, calcul de rétrotrajectoires) sur 5 années. Ensuite, deux campagnes de terrain ont été menées en juin/juillet 2014 et au cours du mois de juillet 2015, pour lesquelles la caractérisation de l'atmosphère a été réalisée par la mesure des paramètres complémentaires physiques (flux de quantité de mouvement, de chaleurs sensible et latente, de CO₂, d'ozone et de particules, ainsi que la distribution granulométrique des particules) et chimiques (concentrations en NO_x, SO₂, O₃, COVB dont la spéciation des monoterpènes et leur produits d'oxydation, composition de la phase particulaire).

Grace aux résultats issus de ces campagnes de mesure, nous avons tout d'abord pu démontrer que la forêt des Landes constitue une source significative de particules fines pour l'atmosphère, au travers d'épisodes nocturnes de formation de nouvelles particules (NPF). Ce résultat est particulièrement original car les épisodes de NPF rapportés jusqu'ici dans la littérature étaient quasi-exclusivement observés le jour. La fréquence d'apparition de ces épisodes s'est avérée relativement élevée, que ce soit en 2014 (25%) ou en 2015 (55%). Les conditions météorologiques et physico-chimiques qui favorisent la NPF à Bilos ont été caractérisées : température, ensoleillement, et concentration en monoterpènes élevés, humidité relative et vitesse du vent faibles, ce qui traduit une stratification de la couche limite nocturne (caractérisée par une valeur de $1/u^*$ élevée).

Au cours de chacune des campagnes de terrain, nous avons pu observer que les concentrations en monoterpènes étaient maximales au cours de la nuit et largement dominées par l' α - et le β -pinène (à plus de 90%), atteignant des concentrations très élevées en regard de la littérature (jusqu'à 35 ppb). De plus, une anti-corrélation marquée entre les concentrations d'ozone et de monoterpènes a été observée, suggérant une réaction entre ces deux composés. Cette réactivité a pu être caractérisée notamment par l'étude de la variation du rapport entre α - et β -pinène, démontrant la prédominance de l'ozonolyse des monoterpènes, systématiquement à partir de l'après-midi jusqu'au lendemain matin. La mesure du pinonaldehyde et de la nopinone, produits majoritaires en phase gazeuse de

l'ozonolyse de l' α - et du β -pinène, a permis de confirmer la réaction entre ozone et monoterpènes sur le site de Bilos. De plus, les acides pinique et pinonique, traceurs d'AOS formés par l'oxydation de l' α - et du β -pinène, ont été identifiés en phase particulaire. Leur concentration s'élève à plus de 25 ng m⁻³, ce qui est parmi les valeurs les plus hautes rapportées dans la littérature. Enfin, la confrontation de ces résultats aux épisodes de NPF a démontré que l'ozonolyse de l' α - et du β -pinène contribue fortement aux NPF sur le site de Bilos. Nous pouvons dès lors affirmer que les émissions de monoterpènes de la forêt des Landes contribuent de manière importante à la formation de matière particulaire atmosphérique et donc à la formation d'AOS en forêt des Landes, et sont largement impliquées dans les processus de NPF.

La modélisation des flux d'ozone au-dessus de la canopée par partition entre ses trois termes principaux (dépôts stomatique, cuticulaire et au sol) reproduit bien le flux observé dans la plupart des cas. Une sous-estimation du dépôt aurait pu révéler un puits supplémentaire tel que des réactions avec certains COVB émis par le pin maritime, très réactifs avec l'ozone (comme certains sesquiterpènes) lors des épisodes de NPF, mais le bon accord entre flux d'ozone mesurés et modélisés renforce l'importance du rôle de l' α - et du β -pinène dans les épisodes de NPF. A l'inverse, dans certaines conditions (stress hydrique/thermique) une production d'ozone a pu être mise en évidence par la comparaison entre les sorties du modèle physique de dépôt développé dans ce travail et les mesures de flux d'ozone. Ce résultat constitue une première dans la mise en évidence de la formation d'ozone au-dessus des couverts forestiers à l'aide de mesures de flux par Eddy-covariance. La production d'ozone observée dépendant à la fois du rayonnement global et de la température a pu être modélisée à l'aide d'un algorithme d'émission de terpènes (dépendant de la température), et un substitut de la concentration en radical OH (basé sur le rayonnement global). Cette paramétrisation suggère donc que pendant la période de stress hydrique, la réactivité entre les radicaux OH et les monoterpènes engendre localement une production significative d'ozone. Une telle réactivité implique la formation de composés oxydés semi-volatils, et donc potentiellement la formation d'AOS.

L'analyse de la composition chimique de la phase particulaire a permis de caractériser la formation d'AOS dans la forêt des Landes. En effet, de nombreux traceurs moléculaires de l'oxydation des COVB ont été retrouvés dans les particules prélevées sur le site de mesure, tels que le MBTCA, les acides pinique et pinonique, et des dimères de ces produits d'oxydation comme l'ester pinylpinonique ou l'ester pinyldiaterpénylique. Ces produits d'oxydation en phase particulaire confirment donc que l'oxydation des COVB, et en particulier de l' α - et du β -

pinène avec l'ozone, génère des composés oxydés en phase gazeuse qui sont ensuite transférés vers la phase particulaire et contribuent à la formation d'AOS

La mesure du flux de particules par eddy-covariance a mis en évidence que les matins qui suivent les épisodes de NPF nocturnes étaient largement dominés par des flux positifs, qui traduisent un transfert depuis la canopée vers l'atmosphère. Ces flux positifs suggèrent que la formation nocturne de nouvelles particules, dans la couche de surface stable, s'effectue en majorité en-dessous du niveau de mesure des flux et donc à l'intérieur de l'écosystème ou dans les premiers mètres juste au-dessus. Nous avons alors fait l'hypothèse que les particules formées au cours des épisodes de NPF sont transférées dès la reprise de la turbulence, depuis la canopée vers les plus hautes couches de l'atmosphère. Ce résultat confirme le rôle de source de particules joué par la forêt des Landes.

Les résultats obtenus ici répondent ainsi à plusieurs objectifs prioritaires définis par l'ADEME concernant la recherche sur la qualité de l'air, identifiés dans la section II.3. En effet, ce travail de thèse a permis de mettre en évidence une nouvelle source de particules fines au travers des épisodes de NPF nocturnes. De plus, la forêt des Landes a montré que sa capacité à constituer un puits d'ozone pouvait être largement réduite dans des conditions de stress hydrique, à cause d'une source d'ozone proche du niveau de la canopée. Ces résultats rejoignent une des priorités de l'ADEME qui est d'améliorer la caractérisation des émissions de polluants et l'identification de nouveaux processus de formation de polluants secondaires. Ce travail a aussi permis de caractériser les précurseurs d'AOS émis par les pins maritimes, qui sont ici essentiellement l' α - et le β -pinène. Leur réactivité a notamment pu être évaluée par l'étude de la formation de plusieurs produits d'oxydation en phase gazeuse et de leur dynamique nocturne. Ces résultats permettent donc de mieux appréhender l'évolution en champ proche (dans la canopée dans notre cas) des précurseurs de polluants secondaires, comme recommandé par l'ADEME. Ces résultats s'insèrent ainsi dans la problématique de l'amélioration de la compréhension des processus d'origine biogénique à la pollution atmosphérique d'origine secondaire.

Nous pouvons ainsi confirmer par l'apport de ces résultats et de leur singularité que la forêt des Landes constitue réellement un « laboratoire à ciel ouvert » pour l'étude des AOS biogéniques, illustrant la significativité de mécanismes physico-chimiques non-pris en compte jusqu'ici par les modèles de chimie-transport de la qualité de l'air et du climat. Les perspectives qu'ouvre ce travail de thèse sont donc nombreuses. Elles se déclinent notamment à travers les projets LANDEX (LEFE-CHAT) rassemblant à un consortium de 14 laboratoires et CERVOLAND (PRIMEQUAL). Ces projets, ainsi que les futures études menées en forêt

landaise, permettront de compléter les résultats obtenus dans cette thèse, et répondre aux questions scientifiques que ce travail a soulevé.

En particulier, si l'ozonolyse de l' α - et du β -pinène forme de nombreux produits d'oxydation qui participent à la formation de nouvelles particules, il est actuellement impossible de déterminer si ces produits sont impliqués à la fois dans la nucléation et le grossissement, ou seulement dans une partie des processus impliqués dans les épisodes de formation de nouvelles particules. Pour cela, des mesures de la composition chimique de la phase particulaire en ligne devraient permettre d'identifier les voies de formation des nouvelles particules au cours de la nuit. De plus, des mesures de distribution granulométrique en nombre pour les diamètres les plus fins de l'aérosols et non mesurés avec le SMPS dans cette étude permettront de mieux caractériser les premières étapes de la NPF (*i.e.* la nucléation). L'utilisation d'un capteur de type NAIS (Neutral clusters and Air Ion Spectrometer) pourra ainsi être envisagée.

La mesure des émissions de COVB des pins maritimes mais aussi des espèces composant le sous-bois (ajonc européen, callune, fougère aigle et molinie) et de la litière sont indispensables pour renseigner l'origine des précurseurs d'AOS. De telles mesures sont prévues pour les futures campagnes menées dans le cadre du projet LANDEX, en collaboration avec les laboratoires CEFE (Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive) et IMBE (Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale)

Des mesures de radicaux, notamment des radicaux HO_x (OH et HO₂) sont également nécessaires afin de caractériser de manière complète les oxydants susceptibles de réagir avec les COVB précurseurs d'AOS. De même, des mesures de radicaux peroxydes semblent essentielles pour identifier les voies réactionnelles principales des monoterpènes au sein de la canopée, que ce soit avec le radical OH ou avec l'ozone.

Par ailleurs, des mesures de flux, en particulier d'ozone, à différents niveaux permettront de renseigner les mécanismes responsables de sa formation. Ces mesures permettront d'identifier si la production d'ozone se déroule seulement au niveau de la canopée, ou bien sur l'ensemble du couvert végétal ou encore dans la couche de surface située juste au-dessus de la canopée. Afin de confirmer l'hypothèse du transfert, dès la reprise de la turbulence, des particules formées dans la nuit vers l'atmosphère, des mesures de flux de particules par discrimination de taille (avec un impacteur électrique basse pression type ELPI+) et/ou de spéciation chimique (avec un spectromètre de masse à aérosols) seront aussi nécessaires.

Des campagnes de mesures simultanées sur plusieurs sites au sein de la forêt des Landes pourraient également fournir des informations essentielles quant à la formation et au devenir de l'AOS en forêt des Landes, selon une approche de type « Lagrangienne » qui inclurait une

mesure simultanée sur différents sites localisés le long d'un transect orienté selon la direction des vents dominants. Une combinaison de trois sites apparaît alors comme idéale : un premier site localisé sur le littoral permettrait de caractériser pleinement les apports atmosphériques de l'océan Atlantique. Ensuite, deux sites dont l'un pourrait être Bilos (à 23 km du littoral Atlantique) et un troisième encore plus éloigné de l'océan donnerait accès à une meilleure compréhension de l'évolution de l'aérosol au-dessus de la forêt des Landes, et la spatialisation de la NPF nocturne serait aussi renseignée par cette approche. En particulier, le vieillissement de l'aérosol (évolution de la composition chimique de l'aérosol sous l'exposition au rayonnement et aux oxydants de l'atmosphère) est une composante actuellement peu renseignée dans la modélisation de l'aérosol, et très peu étudiée sur le terrain. L'approche de type Lagrangienne proposée ici permettrait donc d'étudier le vieillissement de l'AOS au cours de son transport dans un site très homogène.

Finalement, les résultats de ces travaux ont pour vocation d'être intégrés dans les modèles de chimie atmosphérique. Ils présentent à la fois un intérêt pour la modélisation 0D détaillant les processus physico-chimiques impliqués, et un intérêt pour la modélisation à l'échelle régionale par des modèles de chimie-transport. Dans ce but, des travaux de modélisation sont envisagés en collaboration avec le LA (Laboratoire d'Aérodologie) et le LISA (Laboratoire interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques).

L'ensemble de ce travail permet donc de caractériser la forêt des Landes comme un écosystème simplifié qui regroupe un maximum de conditions physico-chimiques (très fortes concentrations en monoterpènes, ozone, présence de produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaire, faible influence anthropique, etc.) favorisant la formation d'AOS, démontrant tout son intérêt en tant qu'écosystème modèle pour l'étude *in situ* de la formation et du devenir de l'AOS d'origine biogénique.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- ADEME, 2012. Guide ADEME: se chauffer au bois.
- ADEME, 2015. Qualité de l'air - Orientations stratégiques de l'ADEME.
- Ait Mimoune, N., Ait Mimoune, D., Yataghene, A., 2013. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Pinus pinaster*. *J. Coast. Life Med.* 55–59. doi:10.12980/JCLM.1.20133D322.
- Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I.K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A.P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Downard, A., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurtén, T., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppä, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M.J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F.D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J.H., Simon, M., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Vrtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Yli-Juuti, T., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., Vehkamäki, H., Kirkby, J., 2013. Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature* 502, 359–363. doi:10.1038/nature12663.
- Altimir, N., Tuovinen, J.-P., Vesala, T., Kulmala, M., Hari, P., 2004. Measurements of ozone removal by Scots pine shoots: calibration of a stomatal uptake model including the non-stomatal component. *Atmos. Environ.* 38, 2387 – 2398. doi : 10.1016/j.atmosenv.2003.09.077.
- Anav, A., Menut, L., Khvorostyanov, D., Viovy, N., 2012. A comparison of two canopy conductance parameterizations to quantify the interactions between surface ozone and vegetation over Europe. *J. Geophys. Res.* 117. doi:10.1029/2012JG001976.
- Andreae, M.O., 2013. The aerosol nucleation puzzle. *Science* 339, 911–912. doi:10.1126/science.1233798.
- Aragão, L.E., 2012. Environmental science: The rainforest's water pump. *Nature* 489, 217–218.

- Arrabal, C., García-Vallejo, M.C., Cadahia, E., Cortijo, M., de Simón, B.F., 2012. Characterization of two chemotypes of *Pinus pinaster* by their terpene and acid patterns in needles. *Plant Syst. Evol.* 298, 511–522. doi:10.1007/s00606-011-0562-8.
- Aschmann, S., Arey, J., Atkinson, R., 2002. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Atmos. Environ.* 36, 4347–4355. doi:10.1016/S1352-2310(02)00355-2.
- Ashmore, M.R., 2005. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant Cell Environ.* 28, 949–964.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1.
- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, Üllar, Moncrieff, J., Foken, T., Kowalski, A.S., Martin, P.H., Berbigier, P., Bernhofer, C., Clement, R., Elbers, J., Granier, A., Grunwald, T., Morgenstern, K., Pilegaard, K., Rebmann, C., Snijders, W., Valentini, R., Vesala, T., 2000. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The EUROFLUX methodology. *Adv. Ecol. Res.* 30, 113–175. doi:10.1016/S0065-2504(08)60018-5.
- Aydin, Y.M., Yaman, B., Koca, H., Dasdemir, O., Kara, M., Altiok, H., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Odabasi, M., Elbir, T., 2014. Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Sci. Total Environ.* 490, 239–253. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.132.
- Baize, D., Girard, M.-C., 2008. Référentiel pédologique 2008.
- Baldocchi, D., 2014. Measuring fluxes of trace gases and energy between ecosystems and the atmosphere - the state and future of the eddy covariance method. *Glob. Change Biol.* 20, 3600–3609. doi:10.1111/gcb.12649.
- Baldocchi, D.D., Meyers, T.P., 1991. Trace gas exchange above the floor of a deciduous forest: 1. Evaporation and CO₂ efflux. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 96, 7271–7285. doi:10.1029/91JD00269.
- Bernard, F., 2010. Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques: Réactions avec OH, O₃ et NO₂. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- Birmili, W., Berresheim, H., Plass-Dülmer, C., Elste, T., Gilge, S., Wiedensohler, A., Uhrner, U., 2003. The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term

- study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 361–376.
- Blanch, J.-S., Sampedro, L., Llusà, J., Moreira, X., Zas, R., Peñuelas, J., 2012. Effects of phosphorus availability and genetic variation of leaf terpene content and emission rate in *Pinus pinaster* seedlings susceptible and resistant to the pine weevil, *Hylobius abietis*: Phosphorus deficiency and genetically determined terpenes in *P. pinaster*. *Plant Biol.* 14, 66–72. doi:10.1111/j.1438-8677.2011.00492.x.
- Boissard, C., Cao, X.-L., Juan, C.-Y., Hewitt, C.N., Gallagher, M., 2001. Seasonal variations in VOC emission rates from gorse (*Ulex europaeus*). *Atmos. Environ.* 35, 917–927.
- Bonn, B., Moortgat, G.K., 2002. New particle formation during α - and β -pinene oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *J. Atmos. Chem.* 2, 183–196. doi:10.5194/acp-2-183-2002.
- Bouvier-Brown, N.C., Goldstein, A.H., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J., 2009. In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes, and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: implications for gas- and particle-phase chemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5505–5518. doi:10.5194/acp-9-5505-2009.
- Boyd, C.M., Sanchez, J., Xu, L., Eugene, A.J., Nah, T., Tuet, W.Y., Guzman, M.I., Ng, N.L., 2015. Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from the β -pinene + NO₂ system: effect of humidity and peroxy radical fate. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15, 2679–2744. doi:10.5194/acpd-15-2679-2015.
- Brilli, F., Ruuskanen, T.M., Schnitzhofer, R., Müller, M., Breitenlechner, M., Bittner, V., Wohlfahrt, G., Loreto, F., Hansel, A., 2011. Detection of plant volatiles after leaf wounding and darkening by proton transfer reaction “time-of-flight” mass spectrometry (PTR-TOF). *PLoS ONE* 6, e20419. doi: 10.1371/journal.pone.0020419.
- Brown, S.S., Stutz, J., 2012. Nighttime radical observations and chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6405. doi:10.1039/c2cs35181a.
- Burba, G., Anderson, D., 2010. A brief practical guide to eddy covariance flux measurements: principles and workflow examples for scientific and industrial applications. Li-Cor Biosciences.
- Burkhardt, J., Hunsche, M., 2013. “Breath figures” on leaf surfaces—formation and effects of microscopic leaf wetness. *Front. Plant Sci.* 4. doi:10.3389/fpls.2013.00422.
- Buzorius, G., Rannik, Ü., Makela, J.M., Keronen, P., Vesala, T., Kulmala, M., 2000. Vertical aerosol fluxes measured by the eddy covariance method and deposition of nucleation

- mode particles above a Scots pine forest in southern Finland. *J. Geophys. Res.* 105, 19905–19916. doi:10.1029/2000JD900108.
- Buzorius, G., Rannik, Ü., Makela, J.M., Vesala, T., Kulmala, M., 1998. Vertical aerosol particle fluxes measured by eddy covariance technique using condensational particle counter. *J. Aerosol Sci.* 9, 157–171.
- Buzorius, G., Rannik, Ü., Nilsson, D., Kulmala, M., 2001. Vertical fluxes and micrometeorology during aerosol particle formation events. *Tellus B* 53, 394–405.
- Calfapietra, C., Fares, S., Manes, F., Morani, A., Sgrigna, G., Loreto, F., 2013. Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environ. Pollut.* 183, 71–80. doi:10.1016/j.envpol.2013.03.012.
- Camredon, M., Hamilton, J.F., Alam, M.S., Wyche K.P., N., Carr, T., White, I.R., Monks, P.S., Rickard, A.R., Bloss, W.J., 2010. Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark α -pinene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2893–2917. doi:10.5194/acp-10-2893-2010.
- Cape, J.N., 2008. Surface ozone concentrations and ecosystem health: Past trends and a guide to future projections. *Sci. Total Environ.* 400, 257–269. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.025.
- Cappellin, L., Karl, T., Probst, M., Ismailova, O., Winkler, P.M., Soukoulis, C., Aprea, E., Märk, T.D., Gasperi, F., Biasioli, F., 2012. On quantitative determination of volatile organic compound concentrations using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2283–2290. doi:10.1021/es203985t.
- Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Gomes, P.A., Matos, J.S., Nunes, T.V., 2003. Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *Sci. Total Environ.* 313, 49–60. doi:10.1016/S0048-9697(03)00250-X.
- Chandra, I., Kim, S., Seto, T., Otani, Y., Takami, A., Yoshino, A., Irei, S., Park, K., Takamura, T., Kaneyasu, N., Hatakeyama, S., 2016. New particle formation under the influence of the long-range transport of air pollutants in East Asia. *Atmos. Environ.* 141, 30–40. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.040.
- Cheng, A.-X., Lou, Y.-G., Mao, Y.-B., Lu, S., Wang, L.-J., Chen, X.-Y., 2007. Plant terpenoids: biosynthesis and ecological functions. *J. Integr. Plant Biol.* 49, 179–186.
- Chen, X., Hopke, P.K., Carter, W.P., 2010. Secondary organic aerosol from ozonolysis of biogenic volatile organic compounds: chamber studies of particle and reactive oxygen species formation. *Environ. Sci. Technol.* 45, 276–282.

- Cieslik, S., 2009. Ozone fluxes over various plant ecosystem in Italy: A review. *Environ. Pollut.* 157, 1487–1496. doi:10.1016/j.envpol.2008.09.050.
- Claeys, M., Iinuma, Y., Szmigielski, R., Surratt, J.D., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Boge, O., Sierau, B., Gomez-Gonzalez, Y., Vermeylen, R., others, 2009. Terpenylic acid and related compounds from the oxidation of α -pinene: Implications for new particle formation and growth above forests. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6976–6982.
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007. Hydroxycarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of alpha-Pinene. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1628–1634.
- Coyle, M., Nemitz, E., Storeton-West, R., Fowler, D., Cape, J.N., 2009. Measurements of ozone deposition to a potato canopy. *Agric. For. Meteorol.* 149, 655–666. doi:10.1016/j.agrformet.2008.10.020.
- Curci, G., Beekmann, M., Vautard, R., Smiatek, G., Steinbrecher, R., Theloke, J., Friedrich, R., 2009. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. *Atmos. Environ.* 43, 1444 – 1455. doi : 10.1016/j.atmosenv.2008.02.070.
- Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E., Pan, Y., 2006. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environ. Int.* 32, 815–830. doi:10.1016/j.envint.2006.03.012.
- Cusack, M., Alastuey, A., Querol, X., 2013. Case studies of new particle formation and evaporation processes in the western Mediterranean regional background. *Atmos. Environ.* 81, 651–659. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.025.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E.J., 2005. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Boreal Environ. Res.* 10, 323–336.
- Damay, P.E., Maro, D., Coppalle, A., Lamaud, E., Connan, O., Hébert, D., Talbaut, M., Irvine, M., 2009. Size-resolved eddy covariance measurements of fine particle vertical fluxes. *J. Aerosol Sci.* 40, 1050–1058. doi: 10.1016/j.jaerosci.2009.09.010.
- De Arellano, J.V.-G., Duynkerke, P.G., Builtjes, P.J.H., 1993. The divergence of the turbulent diffusion flux in the surface layer due to chemical reactions: the NO-O₃-NO₂ system. *Tellus B* 45, 23–33.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*, Echelles. Belin.

- Derognat, C., Beekmann, M., Baeumle, M., Martin, D., Schmidt, H., 2003. Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region. *J. Geophys. Res.* 108. doi:10.1029/2001JD001421.
- Detournay, A., Sauvage, S., Riffault, V., Wroblewski, A., Locoge, N., 2013. Source and behavior of isoprenoid compounds at a southern France remote site. *Atmos. Environ.* 77, 272–282. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.041.
- Deventer, M.J., Held, A., El-Madany, T.S., Klemm, O., 2015. Size-resolved eddy covariance fluxes of nucleation to accumulation mode aerosol particles over a coniferous forest. *Agric. For. Meteorol.* 214-215, 328–340. doi:10.1016/j.agrformet.2015.08.261.
- Dewick, P.M., 2002. The biosynthesis of C5–C25 terpenoid compounds. *Nat. Prod. Rep.* 19, 181–222. doi:10.1039/b002685i.
- Duporte, G., 2014. Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire: Etude expérimentale de formation d'organosulfates à l'interface gaz-particules. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.
- Fares, S., Matteucci, G., Scarascia Mugnozza, G., Morani, A., Calfapietra, C., Salvatori, E., Fusaro, L., Manes, F., Loreto, F., 2013. Testing of models of stomatal ozone fluxes with field measurements in a mixed Mediterranean forest. *Atmos. Environ.* 67, 242–251. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.007.
- Fares, S., McKay, M., Holzinger, R., Goldstein, A.H., 2010. Ozone fluxes in a *Pinus ponderosa* ecosystem are dominated by non-stomatal processes: Evidence from long-term continuous measurements. *Agric. For. Meteorol.* 150, 420–431.
- Fares, S., Schnitzhofer, R., Jiang, X., Guenther, A., Hansel, A., Loreto, F., 2013. Observations of diurnal to weekly variations of monoterpene-dominated fluxes of volatile organic compounds from mediterranean forests: implications for regional modeling. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11073–11082. doi:10.1021/es4022156.
- Fares, S., Weber, R., Park, J.-H., Gentner, D., Karlik, J., Goldstein, A.H., 2012. Ozone deposition to an orange orchard: Partitioning between stomatal and non-stomatal sinks. *Environ. Pollut.* 169, 258–266. doi: 10.1016/j.envpol.2012.01.030.
- Farmer, D.K., Chen, Q., Kimmel, J.R., Docherty, K.S., Nemitz, E., Artaxo, P.A., Cappa, C.D., Martin, S.T., Jimenez, J.L., 2013. Chemically resolved particle fluxes over tropical and temperate forests. *Aerosol Sci. Technol.* 47, 818–830. doi: 10.1080/02786826.2013.791022.

- Federici, S., Tubiello, F.N., Salvatore, M., Jacobs, H., Schmidhuber, J., 2015. New estimates of CO₂ forest emissions and removals: 1990–2015. *For. Ecol. Manag.* 352, 89–98. doi:10.1016/j.foreco.2015.04.022.
- Fick, J., Pommer, L., Andersson, B., Nilson, C., 2002. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Atmos. Environ.* 36, 3299–3308. doi:10.1016/S1352-2310(02)00291-1.
- Food and Agriculture organization of the united nations. Global forest resources. Assessment 2015. Main report.
- Forester, C.D., Wells, J.R., 2011. Hydroxyl radical yields from reactions of terpene mixtures with ozone: Hydroxyl radical yields from reactions of terpene mixtures with ozone. *Indoor Air* 21, 400–409. doi:10.1111/j.1600-0668.2011.00718.x.
- Fowler, D., Cape, J.N., Coyle, M., Smith, R.I., Hjellbrekke, A.-G., Simpson, D., Derwent, R.G., Johnson, C., 1999. Modelling photochemical oxidant formation, transport, deposition and exposure of terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.* 100, 43–55. doi:10.1016/j.envpol.2008.09.050.
- Fowler, D., Flechard, C., Cape, J.N., Storeton-West, R., Coyle, M., 2001. Measurements of ozone deposition to vegetation: quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components. *Water. Air. Soil Pollut.* 130, 63–74.
- Fry, J.L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A.W., Brauers, T., Brown, S.S., Dorn, H.-P., Dubé, W.P., Fuchs, H., Mensah, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wooldridge, P.J., Cohen, R.C., 2011. SOA from limonene: role of NO₃ in its generation and degradation. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 3879–3894. doi:10.5194/acp-11-3879-2011.
- Gerosa, G., Finco, A., Mereu, S., Vitale, M., Manes, F., Denti, A.B., 2009. Comparison of seasonal variations of ozone exposure and fluxes in a Mediterranean Holm oak forest between the exceptionally dry 2003 and the following year. *Environ. Pollut.* 157, 1737–1744. doi:10.1016/j.envpol.2007.11.025.
- Geyer, A., Alicke, B., Konrad, S., Schmitz, T., Stutz, J., Platt, U., 2001. Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 106, 8013–8025. doi:10.1029/2000JD900681.
- GIEC, 2013. Working group 1 contribution to the fifth assesment report - Climate change 2013- The physical science basis. <https://ipcc.ch/>.

- Glasius, M., Goldstein, A.H., 2016. Recent discoveries and future challenges in atmospheric organic chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2754–2764. doi:10.1021/acs.est.5b05105.
- Goldstein, A.H., McKay, M., kurpius, M.R., Schade, G., Lee, A., Holzinger, R., Rasmussen, R.A., 2004. Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs. *Geophys. Res. Lett.* 31. doi:10.1029/2004GL021259.
- Gómez-González, Y., Wang, W., Vermeylen, R., Chi, X., Neiryneck, J., Janssens, I.A., Maenhaut, W., Claeys, M., 2012. Chemical characterisation of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 125–138. doi:10.5194/acp-12-125-2012.
- Gottardini, E., Cristofori, A., Cristofolini, F., Nali, C., Pellegrini, E., Bussotti, F., Ferretti, M., 2014. Chlorophyll-related indicators are linked to visible ozone symptoms: Evidence from a field study on native *Viburnum lantana* L. plants in northern Italy. *Ecol. Indic.* 39, 65–74. doi:10.1016/j.ecolind.2013.11.021.
- Größ, J., Birmili, W., Hamed, A., Sonntag, A., Wiedensohler, A., Spindler, G., Maninnen, H.E., Nieminen, T., Kulmala, M., Hörrak, U., Plass-Dülmer, C., 2015. Evolution of gaseous precursors and meteorological parameters during new particle formation events in the Central European boundary layer. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15, 2305–2353. doi:10.5194/acpd-15-2305-2015.
- Guenther, A., 2002. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere* 49, 837–844. doi:10.1016/S0045-6535(02)00384-3.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100. doi:10.1029/94JD02950.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., Georges, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G.B., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact

- of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- Hamilton, J.F., Alfarra, M.R., Robinson, N., Ward, M.W., Lewis, A.C., McFiggans, G.B., Coe, H., Allan, J.D., 2013. Linking biogenic hydrocarbons to biogenic aerosol in the Borneo rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 11295–11305. doi:10.5194/acp-13-11295-2013.
- Hamilton, J.F., Webb, P.J., Lewis, A.C., Hopkins, J.R., Smith, S., Davy, P., 2004. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCxGC-TOF/MS. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1279–1290.
- Hao, L.Q., Kortelainen, A., Romakkaniemi, S., Portin, H., Jaatinen, A., Leskinen, A., Komppula, M., Miettinen, P., Sueper, D., Pajunoja, A., Smith, J.N., Lehtinen, K.E.J., Worsnop, D.R., Laaksonen, A., Virtanen, A., 2014. Atmospheric submicron aerosol composition and particulate organic nitrate formation in a boreal forestland–urban mixed region. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 13483–13495. doi:10.5194/acp-14-13483-2014.
- Harvey, R.M., Petrucci, G.A., 2015. Control of ozonolysis kinetics and aerosol yield by nuances in the molecular structure of volatile organic compounds. *Atmos. Environ.* 122, 188–195. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.09.038.
- Heimann, M., Reichstein, M., 2008. Terrestrial ecosystem carbon dynamics and climate feedbacks. *Nature* 451, 289–292. doi:10.1038/nature06591.
- Held, A., 2003. Towards direct measurement of turbulent vertical fluxes of compounds in atmospheric aerosol particles. *Geophys. Res. Lett.* 30. doi:10.1029/2003GL017854.
- Herbig, J., Müller, M., Schallhart, S., Titzmann, T., Graus, M., Hansel, A., 2009. On-line breath analysis with PTR-TOF. *J. Breath Res.* 3, 027004. doi:10.1088/1752-7155/3/2/027004.
- Hmamouchi, M., Hamamouchi, J., Zouhdi, M., Bessiere, J.M., 2001. Chemical and antimicrobial properties of essential oils of five moroccan pinaceae. *J. Essent. Oil Res.* 13, 298–302. doi:10.1080/10412905.2001.9699699.
- Hodzic, A., Jimenez, J.L., Madronich, S., Canagaratna, M.R., DeCarlo, P.F., Kleinman, L., Fast, J., 2010. 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.* 10, 5491–5514. doi:10.5194/acp-10-5491-2010.
- Institut de veille sanitaire (France), 2012. Résumé des résultats du projet Aphekom 2008-2011: des clés pour mieux comprendre les impacts de la pollution atmosphérique urbaine sur la santé en Europe. Institut de veille sanitaire, Saint-Maurice.

- Jaoui, M., Kamens, R.M., 2003. Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of α -pinene+ β -pinene/ O_3 /air in the absence of light and α -pinene+ β -pinene/ NO_x /air in the presence of natural sunlight. *J. Atmos. Chem.* 44, 259–297.
- Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2005. Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. organic tracer compounds from monoterpenes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5661–5673. doi:10.1021/es048111b.
- Jardine, A.B., Jardine, K.J., Fuentes, J.D., Martin, S.T., Martins, G., Durgante, F., Carneiro, V., Higuchi, N., Manzi, A.O., Chambers, J.Q., 2015. Highly reactive light-dependent monoterpenes in the Amazon. *Geophys. Res. Lett.* doi:10.1002/2014GL062573.
- Jenkin, M.E., 2004. Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from α and β pinene ozonolysis using MCMv3. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1471–1757. doi:10.5194/acp-4-1741-2004.
- Jimenez, J.-L., Canagaratna, M., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., Dunne, E., Huffman, J.A., Onasch, T., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K.N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K.L., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R.J., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimojo, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D., 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* 326, 1525–1529. doi:10.1126/science.1179518.
- Jokinen, T., Sipilä, M., Richters, S., Kerminen, V.-M., Paasonen, P., Stratmann, F., Worsnop, D., Kulmala, M., Ehn, M., Herrmann, H., Berndt, T., 2014. Rapid autoxidation forms highly oxidized RO_2 radicals in the atmosphere. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 14596–14600. doi:10.1002/anie.201408566.
- Kaimal, J.C., Wyngaard, J.C., Izumi, Y., Coté, O.R., 1972. Spectral characteristics of surface-layer turbulence. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 98, 563–589. doi:10.1002/qj.49709841707.
- Kamilli, K.A., Ofner, J., Krause, T., Sattler, T., Schmitt-Kopplin, P., Eitenberger, E., Friedbacher, G., Lendl, B., Lohninger, H., Schöler, H.F., Held, A., 2016. How salt lakes

- affect atmospheric new particle formation: A case study in Western Australia. *Sci. Total Environ.* 573, 985–995. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.058
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151, 362–367. doi:10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Dingenen, R.V., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., others, 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1053–1123.
- Kanawade, V.P., Shika, S., Pöhlker, C., Rose, D., Suman, M.N.S., Gadhavi, H., Kumar, A., Nagendra, S.M.S., Ravikrishna, R., Yu, H., Sahu, L.K., Jayaraman, A., Andreae, M.O., Pöschl, U., Gunthe, S.S., 2014. Infrequent occurrence of new particle formation at a semi-rural location, Gadanki, in tropical Southern India. *Atmos. Environ.* 94, 264–273. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.046.
- Kaser, L., Karl, T., Guenther, A., Graus, M., Schnitzhofer, R., Turnipseed, A., Fischer, L., Harley, P., Madronich, M., Gochis, D., Keutsch, F.N., Hansel, A., 2013. Undisturbed and disturbed above canopy ponderosa pine emissions: PTR-TOF-MS measurements and MEGAN 2.1 model results. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 11935–11947. doi:10.5194/acp-13-11935-2013.
- Kazil, J., Stier, P., Zhang, K., Quaas, J., Kinne, S., O'Donnell, D., Rast, S., Esch, M., Ferrachat, S., Lohmann, U., Feichter, J., 2010. Aerosol nucleation and its role for clouds and Earth's radiative forcing in the aerosol-climate model ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10733–10752. doi:10.5194/acp-10-10733-2010.
- Keenan, R.J., Reams, G.A., Achard, F., de Freitas, J.V., Grainger, A., Lindquist, E., 2015. Dynamics of global forest area: Results from the FAO global forest resources assessment 2015. *For. Ecol. Manag.* 352, 9–20. doi:10.1016/j.foreco.2015.06.014.
- Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J.P., De Castro Vasconcellos, P., Telles de Oliva, Tavares, T., Artaxo, P., 2000. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.* 34, 4063–4072. doi:10.1016/S1352-2310(00)00186-2.
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.* 33, 23–88. doi: 10.1023/A:1006127516791.

- Kim, S., Guenther, A., Lefer, B., Flynn, J., Griffin, R., Rutter, A.P., Gong, L., Cevik, B.K., 2015. Potential role of stabilized Criegee radicals in sulfuric acid production in a high biogenic VOC environment. *Environ. Sci. Technol.* 49, 3383–3391. doi: 10.1021/es505793t.
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I.K., Wagner, R., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Chen, X., Craven, J., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Hakala, J., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Molteni, U., Onnela, A., Peräkylä, O., Piel, F., Petäjä, T., Praplan, A.P., Pringle, K., Rap, A., Richards, N.A.D., Riipinen, I., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Scott, C.E., Seinfeld, J.H., Sipilä, M., Steiner, G., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Virtanen, A., Vogel, A.L., Wagner, A.C., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Zhang, X., Hansel, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Kulmala, M., Carslaw, K.S., Curtius, J., 2016. Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature* 533, 521–526. doi:10.1038/nature17953.
- Kitao, M., Komatsu, M., Hoshika, Y., Yazaki, K., Yoshimura, K., Fujii, S., Miyama, T., Kominami, Y., 2014. Seasonal ozone uptake by a warm-temperate mixed deciduous and evergreen broadleaf forest in western Japan estimated by the Penman–Monteith approach combined with a photosynthesis-dependent stomatal model. *Environ. Pollut.* 184, 457–463. doi:10.1016/j.envpol.2013.09.023.
- Kleinhentz, M., Jactel, H., Menassieu, P., 1999. Terpene attractant candidates of *Dioryctria sylvestrella* in maritime pine (*Pinus pinaster*) oleoresin, needles, liber, and headspace samples. *J. Chem. Ecol.* 25, 2741–2756..
- Kleist, E., Mentel, T.F., Andres, S., Bohne, A., Folkers, A., Kiendler-Scharr, A., Rudich, Y., Springer, M., Tillmann, R., Wildt, J., 2012. Irreversible impacts of heat on the emissions of monoterpenes, sesquiterpenes, phenolic BVOC and green leaf volatiles from several tree species. *Biogeosciences* 9, 5111–5123. doi:10.5194/bg-9-5111-2012.
- Kourtchev, I., Fuller, S.J., Giorio, C., Healy, R.M., Wilson, E., O'Connor, I., Wenger, J.C., McLeod, M., Aalto, J., Ruuskanen, T.M., Maenhaut, W., Jones, R., Venables, D.S., Sodeau, J.R., Kulmala, M., Kalberer, M., 2014. Molecular composition of biogenic secondary organic aerosols using ultrahigh-resolution mass spectrometry: comparing

- laboratory and field studies. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2155–2167. doi:10.5194/acp-14-2155-2014.
- Kowalski, A.S., Loustau, D., Berbigier, P., Manca, G., Tedeschi, V., Borghetti, M., Valentini, R., Kolari, P., Berninger, F., Rannik, U., Hari, P., Rayment, M., Mencuccini, M., Moncrieff, J., Grace, J., 2004. Paired comparisons of carbon exchange between undisturbed and regenerating stands in four managed forests in Europe. *Glob. Change Biol.* 10, 1707–1723. doi:10.1111/j.1365-2486.2004.00846.x.
- Kowalski, S., Sartore, M., Burlett, R., Berbigier, P., Loustau, D., 2003. The annual carbon budget of a French pine forest (*Pinus pinaster*) following harvest. *Glob. Change Biol.* 9, 1051–1065.
- Kristensen, K., Bilde, M., Aalto, P.P., Petäjä, T., Glasius, M., 2016. Denuder/filter sampling of organic acids and organosulfates at urban and boreal forest sites: Gas/particle distribution and possible sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 130, 36–53. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.10.046.
- Kristensen, K., Engrobb, K.L., King, S.M., Worton, D.R., Platt, S.M., Mortensen, R., Rosenoern, T., Surratt, J.D., Bilde, M., Goldstein, A.H., Glasius, M., 2013. Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 3763–3776. doi:10.5194/acp-13-3763-2013.
- Kroll, J.H., Sahay, S.R., Anderson, J.G., Demerjian, K.L., Donahue, N.M., 2001. Mechanism of HO_x formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH. *J. Phys. Chem. A* 105, 4446–4457. doi:10.1021/jp004136v.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003.
- Kuhlmann, R. von, Lawrence, M.G., Pöschl, U., Crutzen, P.J., 2004. Sensitivities in global scale modeling of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1–17.
- Kulmala, M., 2003. How particles nucleate and grow. *Science* 302, 1000–1001. doi:10.1126/science.1090848.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petaja, T., Sipila, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Jarvinen, E., Aijala, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkila, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L.,

- Duplissy, J., Vehkamäki, H., Back, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurten, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science* 339, 943–946. doi:10.1126/science.1227385.
- Kulmala, M., Petäjä, T., Ehn, M., Thornton, J., Sipilä, M., Worsnop, D.R., Kerminen, V.-M., 2014. Chemistry of atmospheric nucleation: on the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65, 21–37. doi:10.1146/annurev-physchem-040412-110014.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143–176. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Kurpius, M.R., Goldstein, A.H., 2003. Gas-phase chemistry dominates O₃ loss to a forest, implying a source of aerosols and hydroxyl radicals to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 30. doi:10.1029/2002GL016785.
- Kyrö, E.-M., Väänänen, R., Kerminen, V.-M., Virkkula, A., Petäjä, T., Asmi, A., Dal Maso, M., Nieminen, T., Juhola, S., Shcherbinin, A., Riipinen, I., Lehtipalo, K., Keronen, P., Aalto, P.P., Hari, P., Kulmala, M., 2014. Trends in new particle formation in eastern Lapland, Finland: effect of decreasing sulfur emissions from Kola Peninsula. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 4383–4396. doi:10.5194/acp-14-4383-2014.
- Lamaud, E., Brunet, Y., Labatut, A., Lopez, A., Fontan, J., Druilhet, A., 1994. The Landes experiment: Biosphere-atmosphere exchanges of ozone and aerosol particles above a pine forest. *J. Geophys. Res.* 99, 16511–16521. doi:10.1029/94JD00668.
- Lamaud, E., Carrara, A., Brunet, Y., Lopez, A., Druilhet, A., 2002. Ozone fluxes above and within a pine forest canopy in dry and wet conditions. *Atmos. Environ.* 36, 77–88. doi:10.1016/S1352-2310(01)00468-X.
- Lamaud, E., Loubet, B., Irvine, M., Stella, P., Personne, E., Cellier, P., 2009. Partitioning of ozone deposition over a developed maize crop between stomatal and non-stomatal uptakes, using eddy-covariance flux measurements and modelling. *Agric. For. Meteorol.* 149, 1385–1396. doi:10.1016/j.agrformet.2009.03.017.

- Lam, Y.F., Fu, J.S., Wu, S., Mickley, L.J., 2011. Impacts of future climate change and effects of biogenic emissions on surface ozone and particulate matter concentrations in the United States. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 4789–4806. doi:10.5194/acp-11-4789-2011.
- Lanki, T., Tikkanen, J., Janka, K., Taimisto, P., Lehtimäki, M., 2011. An electrical sensor for long-term monitoring of ultrafine particles in workplaces. *J. Phys. Conf. Ser.* 304, 012013. doi:10.1088/1742-6596/304/1/012013.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol.* 183, 27–51. doi:10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x.
- Lathiere, J., Hauglustaine, D.A., Friend, A.D., Noblet-Ducoudré, N.D., Viovy, N., Folberth, G.A., 2006. Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2129–2146.
- Launiainen, S., Katul, G.G., Grönholm, T., Vesala, T., 2013. Partitioning ozone fluxes between canopy and forest floor by measurements and a multi-layer model. *Agric. For. Meteorol.* 173, 85–99. doi:10.1016/j.agrformet.2012.12.009.
- Lee, S.-H., Young, L.-H., Benson, D.R., Suni, T., Kulmala, M., Junninen, H., Campos, T.L., Rogers, D.C., Jensen, J., 2008. Observations of nighttime new particle formation in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 113. doi:10.1029/2007JD009351.
- Liora, N., Poupkou, A., Giannaros, T.M., Kakosimos, K.E., Stein, O., Melas, D., 2016. Impacts of natural emission sources on particle pollution levels in Europe. *Atmos. Environ.* doi:10.1016/j.atmosenv.2016.04.040.
- Loubet, B., Cellier, P., Milford, C., Sutton, M.A., 2006. A coupled dispersion and exchange model for short-range dry deposition of atmospheric ammonia. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 132, 1733–1763. doi:10.1256/qj.05.73.
- Loustau, D., Berbigier, P., Roumagnac, P., Arruda-Pacheco, C., David, J.S., Ferreira, M.I., Pereira, J.S., Tavares, R., 1996. Transpiration of a 64-year-old maritime pine stand in Portugal. *Oecologia* 107, 33–42.
- Lund, A.K., Doyle-Eisele, M., Lin, Y.-H., Arashiro, M., Surratt, J.D., Holmes, T., Schilling, K.A., Seinfeld, J.H., Rohr, A.C., Knipping, E.M., McDonald, J.D., 2013. The effects of α -pinene versus toluene-derived secondary organic aerosol exposure on the expression of markers associated with vascular disease. *Inhal. Toxicol.* 25, 309–324. doi:10.3109/08958378.2013.782080.

- Macchioni, F., Cioni, P.L., Flamini, G., Morelli, I., Maccioni, S., Ansaldo, M., 2003. Chemical composition of essential oils from needles, branches and cones of *Pinus pinea*, *P. halepensis*, *P. pinaster* and *P. nigra* from central Italy. *Flavour Fragr. J.* 18, 139–143. doi:10.1002/ffj.1178.
- Madronich, M.B., Greenberg, J.P., Wessman, C.A., Guenther, A.B., 2012. Monoterpene emissions from an understory species, *Pteridium aquilinum*. *Atmos. Environ.* 54, 308–312. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.047.
- Manninen, H.E., Nieminen, T., Asmi, E., Gagné, S., Häkkinen, S., Lehtipalo, K., Aalto, P., Vana, M., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kiss, G., Hoffer, A., Törő, N., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Brinkenberg, M., Kouvarakis, G.N., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., O'Dowd, C., Ceburnis, D., Arneth, A., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Tarozzi, L., Decesari, S., Facchini, M.C., Birmili, W., Sonntag, A., Wiedensohler, A., Boulon, J., Sellegri, K., Laj, P., Gysel, M., Bukowiecki, N., Weingartner, E., Wehrle, G., Laaksonen, A., Hamed, A., Joutsensaari, J., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2010. EUCAARI ion spectrometer measurements at 12 European sites – analysis of new particle formation events. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7907–7927. doi:10.5194/acp-10-7907-2010.
- Marti, J.J., Jefferson, A., Cai, X.P., Richert, C., McMurry, P.H., Eisele, F., 1997. H₂SO₄ vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions. *J. Geophys. Res.* 102, 37253735.
- Ma, Y., Russell, A.T., Marston, G., 2008. Mechanisms for the formation of secondary organic aerosol components from the gas-phase ozonolysis of α -pinene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 4294. doi:10.1039/b803283a.
- Mentel, T.F., Kleist, E., Andres, S., Dal Maso, M., Hohaus, T., Kiendler-Scharr, A., Rudich, Y., Springer, M., Tillmann, R., Uerlings, R., Wahner, A., Wildt, J., 2013. Secondary aerosol formation from stress-induced biogenic emissions and possible climate feedbacks. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8755–8770. doi:10.5194/acp-13-8755-2013.
- Mentel, T.F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Tillmann, R., Maso, M.D., Fisseha, R., Hohaus, T., Spahn, H., Uerlings, R., others, 2009. Photochemical production of aerosols from real plant emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4387–4406.
- Millenium Ecosystem Assesment, 2005. Synthesis report.
<http://www.millenniumassessment.org/fr/> .

- Mills, G., Harmens, H., 2011. Ozone pollution: A hidden threat to food security. NERC/Centre for Ecology & Hydrology.
- Misztal, P.K., Nemitz, E., Langford, B., Di Marco, C.F., Phillips, G.J., Hewitt, C.N., MacKenzie, A.R., Owen, S.M., Fowler, D., Heal, M.R., Cape, J.N., 2011. Direct ecosystem fluxes of volatile organic compounds from oil palms in South-East Asia. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 8995–9017. doi:10.5194/acp-11-8995-2011.
- Mochizuki, T., Tani, A., Takahashi, Y., Saigusa, N., Ueyama, M., 2014. Long-term measurement of terpenoid flux above a *Larix kaempferi* forest using a relaxed eddy accumulation method. *Atmos. Environ.* 83, 53–61. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.054.
- Monteith, J.L., Unsworth, M.H., 2013. Principles of environmental physics: plants, animals, and the atmosphere, 4th ed. ed. Elsevier/Academic Press, Amsterdam ; Boston.
- Morani, A., Nowak, D., Hirabayashi, S., Guidolotti, G., Medori, M., Muzzini, V., Fares, S., Mugnoz, G.S., Calfapietra, C., 2014. Comparing i-Tree modeled ozone deposition with field measurements in a periurban Mediterranean forest. *Environ. Pollut.* 195, 202–209. doi:10.1016/j.envpol.2014.08.031.
- Moreaux, V., Lamaud, E., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B.E., Loustau, D., 2011. Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth. *Tree Physiol.* 31, 903–921. doi: 10.1093/treephys/tpr048.
- Nallathamby, P.D., Hopke, P.K., Rossner, A., Dhaniyala, S., Marzocca, P., Petaja, T., Barthelmie, R.J., Pryor, S.C., 2014. Particle nucleation in a forested environment. *Atmos. Pollut. Res.* 5. doi:10.5094/APR.2014.090.
- Newland, M.J., Rickard, A.R., Vereecken, L., Muñoz, A., Ródenas, M., Bloss, W.J., 2015. Atmospheric isoprene ozonolysis: impacts of stabilised Criegee intermediate reactions with SO₂, H₂O and dimethyl sulfide. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 9521–9536. doi:10.5194/acp-15-9521-2015.
- Ng, N.L., Brown, S.S., Archibald, A.T., Atlas, E., Cohen, R.C., Crowley, J.N., Day, D.A., Donahue, N.M., Fry, J.L., Fuchs, H., Griffin, R.J., Guzman, M.I., Hermann, H., Hodzic, A., Iinuma, Y., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Lee, B.H., Luecken, D.J., Mao, J., McLaren, R., Mutzel, A., Osthoff, H.D., Ouyang, B., Picquet-Varrault, B., Platt, U., Pye, H.O.T., Rudich, Y., Schwantes, R.H., Shiraiwa, M., Stutz, J., Thornton, J.A., Tilgner, A., Williams, B.J., Zaveri, R.A., 2016. Nitrate radicals and biogenic volatile organic

- compounds: oxidation, mechanisms and organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 1–111. doi:10.5194/acp-2016-734.
- Nguyen, Q.T., Christensen, M.K., Cozzi, F., Zare, A., Hansen, A.M.K., Kristensen, K., Tulinius, T.E., Madsen, H.H., Christensen, J.H., Brandt, J., Massling, A., Nøjgaard, J.K., Glasius, M., 2014. Understanding the anthropogenic influence on formation of biogenic secondary organic aerosols via analysis of organosulfates and related oxidation products. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 2449–2498. doi:10.5194/acpd-14-2449-2014.
- Nguyen, T.B., Coggon, M.M., Bates, K.H., Zhang, X., Schwantes, R.H., Schilling, K.A., Loza, C.L., Flagan, R.C., Wennberg, P.O., Seinfeld, J.H., 2014. Organic aerosol formation from the reactive uptake of isoprene epoxydiols (IEPOX) onto non-acidified inorganic seeds. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 3497–3510. doi:10.5194/acp-14-3497-2014.
- Niinemets, Ü., Loreto, F., Reichstein, M., 2004. Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends Plant Sci.* 9, 180–186. doi:10.1016/j.tplants.2004.02.006.
- Nilsson, E.D., Rannik, Ü., Kulmala, M., Buzorius, G., O’ Dowd, C.D., 2001. Effects of continental boundary layer evolution, convection, turbulence and entrainment, on aerosol formation. *Tellus B* 53, 441–461.
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., Anna, B. D’, Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J.F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C.J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J.D., Szidat, S., Szmigielski, R., Wisthaler, A., 2015. The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: state of the art and challenges. *Chem. Rev.* 150203102816008. doi: 10.1021/cr5003485.
- O’ Dowd, C.D., Hoffmann, T., 2005. Coastal new particle formation: A review of the current state-of-the-art. *Environ. Chem.* 2, 245–255. doi:10.1071/EN05077.
- Ormeño, E., Céspedes, B., Sánchez, I.A., Velasco-García, A., Moreno, J.M., Fernandez, C., Baldy, V., 2009. The relationship between terpenes and flammability of leaf litter. *For. Ecol. Manag.* 257, 471–482. doi:10.1016/j.foreco.2008.09.019.
- Ortega, I.K., Donahue, N.M., Kurtén, T., Kulmala, M., Focsa, C., Vehkamäki, H., 2016. Can Highly oxidized organics contribute to atmospheric new particle formation? *J. Phys. Chem. A* 120, 1452–1458. doi:10.1021/acs.jpca.5b07427.

- Ortega, I.K., Suni, T., Boy, M., Grönholm, T., Manninen, H.E., Nieminen, T., Ehn, M., Junninen, H., Hakola, H., Hellén, H., Valmari, T., Arvela, H., Zegelin, S., Hughes, D., Kitchen, M., Cleugh, H., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., 2012. New insights into nocturnal nucleation. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4297–4312. doi:10.5194/acp-12-4297-2012.
- Ortega, J., Turnipseed, A., Guenther, A.B., Karl, T.G., Day, D.A., Gochis, D., Huffman, J.A., Prenni, A.J., Levin, E.J.T., Kreidenweis, S.M., DeMott, P.J., Tobo, Y., Patton, E.G., Hodzic, A., Cui, Y., Harley, P.C., Hornbrook, R.H., Apel, E.C., Monson, R.K., Eller, A.S.D., Greenberg, J.P., Barth, M., Campuzano-Jost, P., Palm, B.B., Jimenez, J.L., Aiken, A.C., Dubey, M.K., Geron, C., Offenberg, J., Ryan, M.G., Fornwalt, P.J., Pryor, S.C., Keutsch, F.N., DiGangi, J.P., Chan, A.W.H., Goldstein, A.H., Wolfe, G.M., Kim, S., Kaser, L., Schnitzhofer, R., Hansel, A., Cantrell, C.A., Mauldin III, R.L., Smith, J.N., 2014. Overview of the Manitou Experimental Forest Observatory: site description and selected science results from 2008-2013. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 1647–1709. doi:10.5194/acpd-14-1647-2014.
- Osborn, D.L., Taatjes, C.A., 2015. The physical chemistry of Criegee intermediates in the gas phase. *Int. Rev. Phys. Chem.* 34, 309–360. doi: 10.1080/0144235X.2015.1055676.
- Pang, X., 2015. Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency. *J. Environ. Sci.* 32, 196–206. doi:10.1016/j.jes.2015.01.013.
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., Holzinger, R., 2013. Active atmosphere-ecosystem exchange of the vast majority of detected volatile organic compounds. *Science* 341, 643–647. doi:10.1126/science.1235053.
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., Holzinger, R., 2013. Eddy covariance emission and deposition flux measurements using proton transfer reaction - time of flight - mass spectrometry (PTR-TOF-MS): comparison with PTR-MS measured vertical gradients and fluxes. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1439–1456. doi:10.5194/acp-13-1439-2013.
- Pennington, M.R., Bzdek, B.R., DePalma, J.W., Smith, J.N., Kortelainen, A., Hidebrant, R., Petaja, T., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Johnston, M.V., 2013. Identification and quantification of particle growth channels during new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 10215–10225. doi:10.5194/acp-13-10215-2013.
- Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. BVOCs and global change. *Trends Plant Sci.* 15, 133–144. doi:10.1016/j.tplants.2009.12.005.

- Personne, E., Loubet, B., Herrmann, B., Mattsson, M., Schjoerring, J.K., Nemitz, E., Sutton, M.A., Cellier, P., 2009. SURFATM-NH₃: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. *Biogeosciences* 6, 1371–1388.
- Petersson, G., 1988. High ambient concentrations of monoterpenes in a scandinavian pine forest. *Atmos. Environ.* 22, 2617–2619. doi:10.1016/0004-6981(88)90497-0.
- Petrakis, P.V., Tsitsimpikou, C., Tzakou, O., Couladis, M., Vagias, C., Roussis, V., 2001. Needle volatiles from five *Pinus* species growing in Greece. *Flavour Fragr. J.* 16, 249–252. doi:10.1002/ffj.990.
- Petroff, A., Mailliat, A., Amielh, M., Anselmet, F., 2008. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmos. Environ.* 42, 3625–3653. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.043.
- Pillai, P., Khlystov, A., Walker, J., Aneja, V., 2013. Observation and analysis of particle nucleation at a forest site in southeastern US. *Atmosphere* 4, 72–93. doi:10.3390/atmos4020072.
- Pio, C.A., Valente, A.A., 1998. Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forests. *Atmos. Environ.* 32, 683–691. doi:10.1016/S1352-2310(97)00327-0.
- Plake, D., Sörgel, M., Stella, P., Held, A., Trebs, I., 2015. Influence of meteorology and anthropogenic pollution on chemical flux divergence of the NO–NO₂–O₃; triad above and within a natural grassland canopy. *Biogeosciences* 12, 945–959. doi:10.5194/bg-12-945-2015.
- Pollastrini, M., Desotgiu, R., Camin, F., Ziller, L., Gerosa, G., Marzuoli, R., Bussotti, F., 2014. Severe drought events increase the sensitivity to ozone on poplar clones. *Environ. Exp. Bot.* 100, 94–104. doi:10.1016/j.envexpbot.2013.12.016.
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742.
- Potier, E., Ogée, J., Jouanguy, J., Lamaud, E., Stella, P., Personne, E., Durand, B., Mascher, N., Loubet, B., 2015. Multilayer modelling of ozone fluxes on winter wheat reveals large deposition on wet senescing leaves. *Agric. For. Meteorol.* 211-212, 58–71. doi:10.1016/j.agrformet.2015.05.006.
- Praplan, A.P., Schobesberger, S., Bianchi, F., Rissanen, M.P., Ehn, M., Jokinen, T., Junninen, H., Adamov, A., Amorim, A., Dommen, J., Duplissy, J., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi,

- M., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Krapf, M., Kürten, A., Lehtipalo, K., Riccobono, F., Rondo, L., Sarnela, N., Simon, M., Tomé, A., Tröstl, J., Winkler, P.M., Williamson, C., Ye, P., Curtius, J., Baltensperger, U., Donahue, N.M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., 2015. Elemental composition and clustering behaviour of α -pinene oxidation products for different oxidation conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4145–4159. doi:10.5194/acp-15-4145-2015.
- Pryor, S.C., Barthelmie, R.J., Sorensen, L.L., Larsen, S.E., Semprevia, A.M., Grönholm, T., Rannik, Ü., Kulmala, M., Vesala, T., 2008a. Upward fluxes of particles over forests: when, where, why? *Tellus B* 60, 372–380. doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00341.x.
- Pryor, S.C., Barthelmie, R.J., Sørensen, L.L., McGrath, J.G., Hopke, P., Petäjä, T., 2011. Spatial and vertical extent of nucleation events in the Midwestern USA: insights from the Nucleation In Forests (NIFTy) experiment. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1641–1657. doi:10.5194/acp-11-1641-2011.
- Pryor, S.C., Larsen, S.E., Sorensen, L.L., Barthelmie, R.J., 2008b. Particle fluxes above forests: Observations, methodological considerations and method comparisons. *Environ. Pollut.* 152, 667–678. doi:10.1016/j.envpol.2007.06.068.
- Ramasamy, S., Ida, A., Jones, C., Kato, S., Tsurumaru, H., Kishimoto, I., Kawasaki, S., Sadanaga, Y., Nakashima, Y., Nakayama, T., Matsumi, Y., Mochida, M., Kagami, S., Deng, Y., Ogawa, S., Kawana, K., Kajii, Y., 2016. Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014. *Atmos. Environ.* 131, 41–54. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.039.
- Renard, P., Tlili, S., Ravier, S., Quivet, E., Monod, A., 2016. Aqueous phase oligomerization of α,β -unsaturated carbonyls and acids investigated using ion mobility spectrometry coupled to mass spectrometry (IMS-MS). *Atmos. Environ.* 130, 153–162. doi:j.atmosenv.2015.10.060.
- Riba, M.-L., Tathy, J.P., Tsiropoulos, N., Monsarrat, B., Torres, L., 1987. Diurnal variation in the concentration of α - and β - pinene in the Landes forest (France). *Atmos. Environ.* 21, 191–193.
- Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C.E., Dommen, J., Ortega, I.K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E.M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kurten, A., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petaja, T., Praplan, A.P., Santos, F.D., Schallhart, S., Seinfeld, J.H., Sipila, M., Spracklen, D.V., Stozhkov, Y., Stratmann,

- F., Tome, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K.S., Curtius, J., Donahue, N.M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., 2014. Oxidation products of biogenic emissions contribute to nucleation of atmospheric particles. *Science* 344, 717–721. doi:10.1126/science.1243527.
- Richters, S., Herrmann, H., Berndt, T., 2015. Gas-phase rate coefficients of the reaction of ozone with four sesquiterpenes at 295 ± 2 K. *Phys Chem Chem Phys* 17, 11658–11669. doi:10.1039/C4CP05542J.
- Rickard, A.R., Johnson, D., McGill, C.D., Marston, G., 1999. OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes. *J. Phys. Chem. A* 103, 7656–7664. doi:10.1021/jp9916992.
- Rio, C., Flaud, P.-M., Loison, J.-C., Villenave, E., 2010. Experimental reevaluation of the importance of the abstraction channel in the reactions of monoterpenes with OH radicals. *Chem. Phys. Chem.* 11, 3962–3970. doi:10.1002/cphc.201000518.
- Rose, C., Sellegri, K., Asmi, E., Hervo, M., Freney, E., Junninen, H., Duplissy, J., Sipilä, M., Kontkanen, J., Lehtipalo, K., Kulmala, M., 2014. Major contribution of neutral clusters to new particle formation in the free troposphere. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 18355–18388. doi:10.5194/acpd-14-18355-2014.
- Ruuskanen, T.M., Kaasik, M., Aalto, P.P., Hörrak, H., Vana, M., Märtenson, M., Yoon, Y.J., Keronen, P., Mordas, G., Ceburnis, D., Nilsson, E.D., O'Dowd, C., Noppel, M., Alliksaar, T., Ivask, J., Sofiev, M., Prank, M., Kulmala, M., 2007. Concentrations and fluxes of aerosol particles during the LAPBIAT measurement campaign at Varrio field station. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 3683–3700.
- Ruuskanen, T.M., Müller, M., Schnitzhofer, R., Karl, T., Graus, M., Bamberger, I., Hörtnagl, L., Brilli, F., Wohlfahrt, G., Hansel, A., 2011. Eddy covariance VOC emission and deposition fluxes above grassland using PTR-TOF. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 611–625. doi:10.5194/acp-11-611-2011.
- Ruzicka, L., 1953. The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia* 9, 357–367.
- Sahu, L.K., Saxena, P., 2015. High time and mass resolved PTR-TOF-MS measurements of VOCs at an urban site of India during winter: Role of anthropogenic, biomass burning, biogenic and photochemical sources. *Atmos. Res.* 164-165, 84–94. doi:10.1016/j.atmosres.2015.04.021

- Sakamoto, Y., Inomata, S., Hirokawa, J., 2013. Oligomerization reaction of the Criegee intermediate leads to secondary organic aerosol formation in ethylene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A* 117, 12912–12921. doi:10.1021/jp408672m.
- Sarkar, C., Sinha, V., Kumar, V., Rupakheti, M., Panday, A., Mahata, K.S., Rupakheti, D., Kathayat, B., Lawrence, M.G., 2015. Overview of VOC emissions and chemistry from PTR-TOF-MS measurements during the SusKat-ABC campaign: high acetaldehyde, isoprene and isocyanic acid in wintertime air of the Kathmandu Valley. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15, 25021–25087. doi:10.5194/acpd-15-25021-2015.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, 2nd ed. ed. Wiley Interscience.
- Selin, N.E., Wu, S., Nam, K.M., Reilly, J.M., Paltsev, S., Prinn, R.G., Webster, M.D., 2009. Global health and economic impacts of future ozone pollution. *Environ. Res. Lett.* 4, 044014. doi:10.1088/1748-9326/4/4/044014.
- Setyan, A., Song, C., Merkel, M., Knighton, W.B., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R., Wiedensohler, A., Shilling, J.E., Zhang, Q., 2014. Chemistry of new particle growth in mixed urban and biogenic emissions – insights from CARES. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 6477–6494. doi:10.5194/acp-14-6477-2014.
- Shilling, J.E., Zaveri, R.A., Fast, J.D., Kleinman, L., Alexander, M.L., Canagaratna, M.R., Fortner, E., Hubbe, J.M., Jayne, J.T., Sedlacek, A., Setyan, A., Springston, S., Worsnop, D.R., Zhang, Q., 2013. Enhanced SOA formation from mixed anthropogenic and biogenic emissions during the CARES campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 2091–2113. doi:10.5194/acp-13-2091-2013.
- Simon, V., Clement, B., Riba, M.-L., Torres, L., 1994. The Landes experiment: monoterpenes emitted from the maritime pine. *J. Geophys. Res.* 99, 16501–16510. doi:10.1029/94JD00785.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global dataset of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 10725–10788. doi:10.5194/acpd-14-10725-2014.
- Sipilä, M., Jokinen, T., Berndt, T., Richters, S., Makkonen, R., Donahue, N.M., Mauldin III, R.L., Kurten, T., Paasonen, P., Sarnela, N., Ehn, M., Junninen, H., Rissanen, M.P., Thornton, J., Stratmann, F., Herrmann, H., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Petäjä, T., 2014. Reactivity of stabilized Criegee intermediates (sCI) from isoprene

- and monoterpene ozonolysis toward SO₂ and organic acids. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 3071–3098. doi:10.5194/acpd-14-3071-2014.
- Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2005. Probability of nucleation events and aerosol particle concentration in different air mass types arriving at Hyytiälä, Southern Finland, based on back trajectories analysis. *Boreal Environ. Res.* 10, 479–491. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Solmon, F., Sarrat, C., Serça, D., Tulet, P., Rosset, R., 2004. Isoprene and monoterpenes biogenic emissions in France: modeling and impact during a regional pollution episode. *Atmos. Environ.* 38, 3853–3865. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.03.054.
- Song, W., 2012. Laboratory and field measurements of enantiomeric and non-enantiomeric biogenic VOCs and anthropogenic BTEX compounds. Thèse de l'université de Mayence.
- Song, W., Williams, J., Yassaa, N., Martinez, M., Carnero, J.A.A., Hidalgo, P.J., Bozem, H., Lelieveld, J., 2011. Winter and summer characterization of biogenic enantiomeric monoterpenes and anthropogenic BTEX compounds at a Mediterranean Stone Pine forest site. *J. Atmos. Chem.* 68, 233–250. doi:10.1007/s10874-012-9219-4.
- Staudt, M., Joffre, R., Rambal, S., 2003. How growth conditions affect the capacity of *Quercus ilex* leaves to emit monoterpenes. *New Phytol.* 158, 61–73. doi:10.1046/j.1469-8137.2003.00722.x.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
- Stella, P., Lamaud, E., Brunet, Y., Bonnefond, J.-M., Loustau, D., Irvine, M., 2009. Simultaneous measurements of CO₂ and water exchanges over three agroecosystems in South-West France. *Biogeosciences* 6, 2957–2971.
- Stella, P., Lamaud, E., Loubet, B., Trebs, I., Meixner, F., Ceschia, E., Charrier, X., Bonnefond, J.-M., de Berranger, C., Keravec, P., Mascher, N., 2012a. Ozone deposition to bare soil: analysis of the dependence of the soil resistance on the surface relative humidity for different soil types. Presented at the 12th International Global Atmospheric Chemistry Conference, Atmospheric Chemistry in the Anthropocene.
- Stella, P., Personne, E., Lamaud, E., Loubet, B., Trebs, I., Cellier, P., 2012b. Assessment of the total, stomatal, cuticular, and soil 2 year ozone budgets of an agricultural field with

- winter wheat and maize crops: Stomatal and non stomatal ozone budgets. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 1120–1132. doi:10.1002/jgrg.20094.
- Suni, T., Guenther, A., Hansson, H.C., Kulmala, M., Andreae, M.O., Arneth, A., Artaxo, P., Blyth, E., Brus, M., Ganzeveld, L., Kabat, P., de Noblet-Ducoudré, N., Reichstein, M., Reissell, A., Rosenfeld, D., Seneviratne, S., 2015. The significance of land-atmosphere interactions in the Earth system—iLEAPS achievements and perspectives. *Anthropocene* 12, 69–84. doi:10.1016/j.ancene.2015.12.001.
- Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Chan, A.W.H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2008. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *J. Phys. Chem. A* 112, 8345–8378. doi:10.1021/jp802310p.
- Tani, A., Hayward, S., Hewitt, C.N., 2003. Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *Int. J. Mass Spectrom.* 223, 561–578.
- Tiberi, R., Niccoli, A., Curini, M., Epifano, F., Marcotullio, M.C., Rosati, O., 1999. The role of the monoterpene composition in *Pinus* spp. needles, in host selection by the pine processionary caterpillar, *Thaumetopoea pityocampa*. *Phytoparasitica* 27, 263–272.
- Timerghazin, Q.K., Ariya, P.A., 2001. Kinetics of the gas-phase reaction of atomic chlorine with selected monoterpenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3981–3986. doi:10.1039/b101380g.
- Tröstl, J., Chuang, W.K., Gordon, H., Heinritzi, M., Yan, C., Molteni, U., Ahlm, L., Frege, C., Bianchi, F., Wagner, R., Simon, M., Lehtipalo, K., Williamson, C., Craven, J.S., Duplissy, J., Adamov, A., Almeida, J., Bernhammer, A.-K., Breitenlechner, M., Brilke, S., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Gysel, M., Hansel, A., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lawler, M., Leiminger, M., Mathot, S., Möhler, O., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Piel, F.M., Miettinen, P., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Sengupta, K., Sipilä, M., Smith, J.N., Steiner, G., Tomè, A., Virtanen, A., Wagner, A.C., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Carslaw, K.S., Curtius, J., Dommen, J., Kirkby, J., Kulmala, M., Riipinen, I., Worsnop, D.R., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2016. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature* 533, 527–531. doi:10.1038/nature18271.

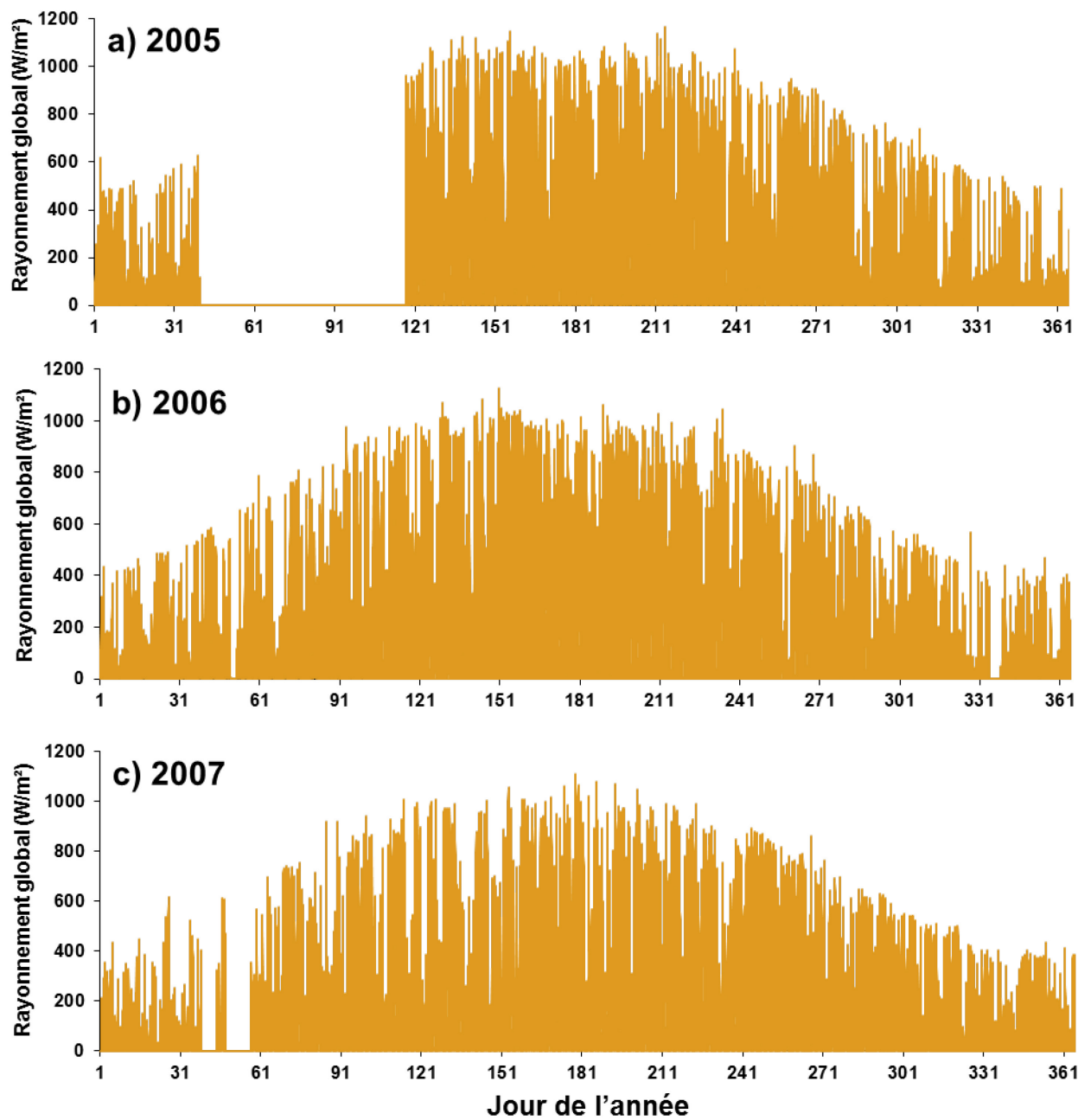
- Tuovinen, J.-P., 2000. Assessing vegetation exposure to ozone: properties of the AOT40 index and modifications by deposition modelling. *Environ. Pollut.* 109, 361–372. doi:10.1016/S0269-7491(00)00040-3.
- Vehkamäki, H., Maso, M.D., Hussein, T., Flanagan, R., Hyvärinen, A., Lauros, J., Merikanto, P., Mönkkönen, M., Pihlatie, K., Salminen, K., others, 2004. Atmospheric particle formation events at Värriö measurement station in Finnish Lapland 1998–2002. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2015–2023.
- Vestenius, M., Hellén, H., Levula, J., Kuronen, P., Helminen, K.J., Nieminen, T., Kulmala, M., Hakola, H., 2014. Acidic reaction products of mono- and sesquiterpenes in atmospheric fine particles in a boreal forest. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 2857–2881. doi:10.5194/acpd-14-2857-2014.
- Viallon, J., Lee, S., Moussay, P., Tworek, K., Petersen, M., Wielgosz, R.I., 2015. Accurate measurements of ozone absorption cross-sections in the Hartley band. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 1245–1257. doi:10.5194/amt-8-1245-2015.
- Wang, Y., Kim, H., Paulson, S.E., 2011. Hydrogen peroxide generation from α - and β -pinene and toluene secondary organic aerosols. *Atmos. Environ.* 45, 3149–3156. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.02.060.
- Webb, E.K., Pearman, G.I., Leuning, R., 1980. Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 106, 85–100. doi:10.1002/qj.49709841707.
- Wehner, B., Siebert, H., Stratmann, F., Tuch, T., Wiedensohler, A., Petäjä, T., Dal Maso, M., Kulmala, M., 2007. Horizontal homogeneity and vertical extent of new particle formation events. *Tellus B* 59, 362–371. doi:10.1111/j.1600-0889.2007.00260.x.
- Wesely, M.L., Cook, D.R., Hart, R.L., 1983. Fluxes of gases and particles above a deciduous forest in wintertime. *Bound.-Layer Meteorol.* 27, 237–255..
- Wildt, J., Mentel, T.F., Kiendler-Scharr, A., Hoffmann, T., Andres, S., Ehn, M., Kleist, E., Müsgen, P., Rohrer, F., Rudich, Y., Springer, M., Tillmann, R., Wahner, A., 2014. Suppression of new particle formation from monoterpene oxidation by NO_3 . *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2789–2804. doi:10.5194/acp-14-2789-2014.
- Wolfe, G.M., Thornton, J.A., McKay, M., Goldstein, A.H., 2011. Forest-atmosphere exchange of ozone: sensitivity to very reactive biogenic VOC emissions and implications for in-canopy photochemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7875–7891. doi:10.5194/acp-11-7875-2011.

- Wonaschütz, A., Demattio, A., Wagner, R., Burkart, J., Zíková, N., Vodička, P., Ludwig, W., Steiner, G., Schwarz, J., Hitzemberger, R., 2015. Seasonality of new particle formation in Vienna, Austria – Influence of air mass origin and aerosol chemical composition. *Atmos. Environ.* 118, 118–126. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.07.035.
- Xu, L., Guo, H., Boyd, C.M., Klein, M., Bougiatioti, A., Cerully, K.M., Hite, J.R., Isaacman-VanWertz, G., Kreisberg, N.M., Knote, C., Olson, K., Koss, A., Goldstein, A.H., Hering, S.V., de Gouw, J., Baumann, K., Lee, S.-H., Nenes, A., Weber, R.J., Ng, N.L., 2015. Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 37–42. doi:10.1073/pnas.1417609112.
- Yang, Y., Shao, M., Wang, X., Nölscher, A.C., Kessel, S., Guenther, A., Williams, J., 2016. Towards a quantitative understanding of total OH reactivity: A review. *Atmos. Environ.* 134, 147–161. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.03.010.
- Yao, L., Ma, Y., Wang, L., Zheng, J., Khalizov, A., Chen, M., Zhou, Y., Qi, L., Cui, F., 2014. Role of stabilized Criegee Intermediate in secondary organic aerosol formation from the ozonolysis of α -cedrene. *Atmos. Environ.* 94, 448–457. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.063.
- Yasmeen, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Gomez-Gonzalez, Y., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2011. Mass spectrometric characterization of isomeric terpenoic acids from the oxidation of α -pinene, β -pinene, d-limonene, and $^3\Delta$ -carene in fine forest aerosol. *J. Mass Spectrom.* 46, 425–442. doi:10.1002/jms.1911.
- Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Sarda, R., Bonsang, B., Kalogridis, C., Preunkert, S., Legrand, M., Jambert, C., Boissard, C., Lathiere, J., 2015. OH reactivity and concentrations of biogenic volatile organic compounds in a mediterranean forest of downy oak trees. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15, 22047–22095. doi:10.5194/acpd-15-22047-2015.
- Zapletal, M., Cudlín, P., Chroust, P., Urban, O., Pokorný, R., Edwards-Jonášová, M., Czerný, R., Janouš, D., Taufarová, K., Večeřa, Z., Mikuška, P., Paoletti, E., 2011. Ozone flux over a Norway spruce forest and correlation with net ecosystem production. *Environ. Pollut.* 159, 1024–1034. doi: 10.1016/j.envpol.2010.11.037.
- Zhang, L., Brook, J.R., Vet, R., 2002. On ozone dry deposition—with emphasis on non-stomatal uptake and wet canopies. *Atmos. Environ.* 36, 4787–4799.

- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.* 34, n/a–n/a. doi:10.1029/2007GL029979.
- Zhao, B., Wang, S., Donahue, N.M., Chuang, W., Hildebrandt Ruiz, L., Ng, N.L., Wang, Y., Hao, J., 2015. Evaluation of one-dimensional and two-dimensional volatility basis sets in simulating the aging of secondary organic aerosol with smog-chamber experiments. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2245–2254. doi:10.1021/es5048914.

Annexes

Annexe 1



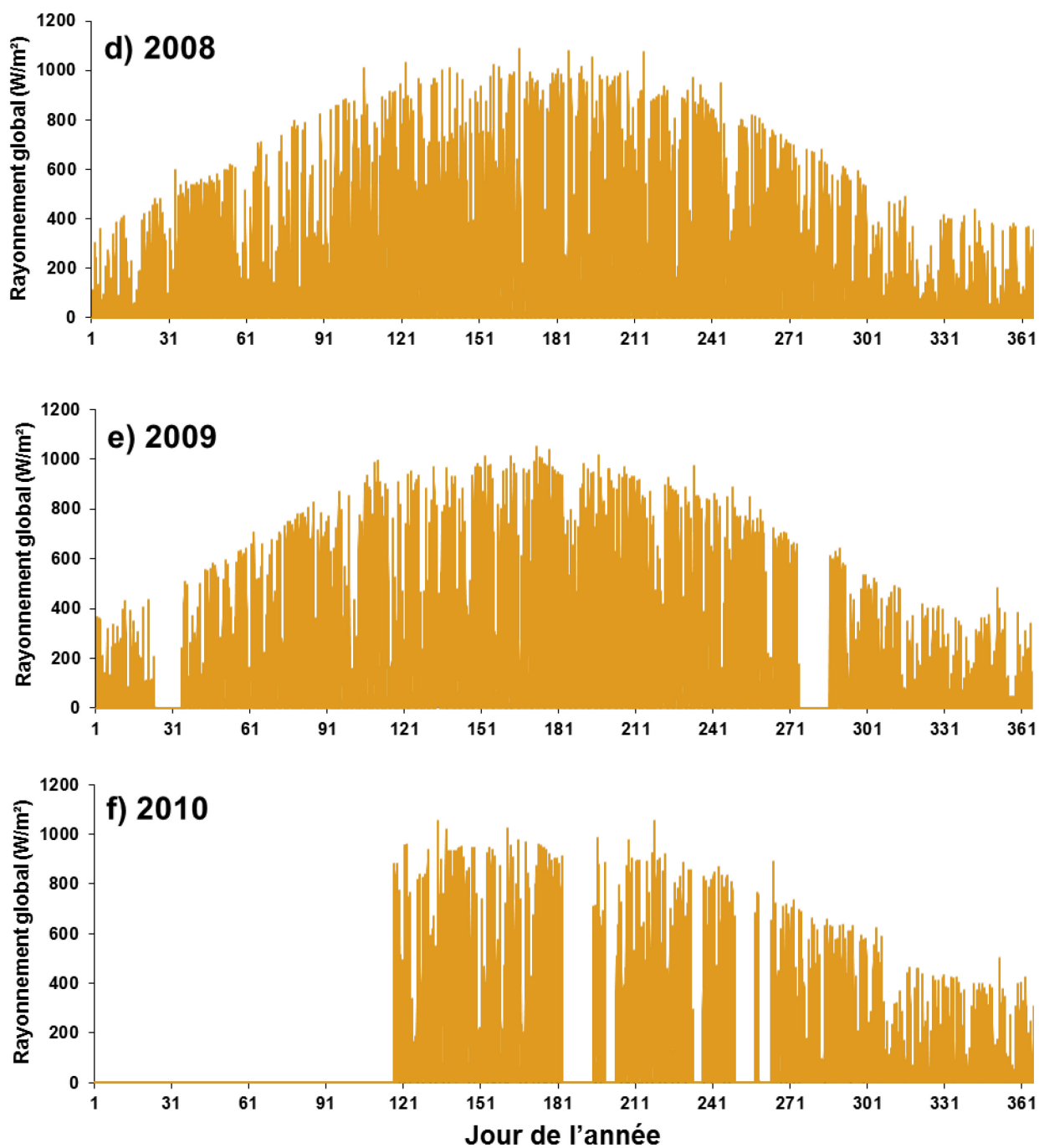
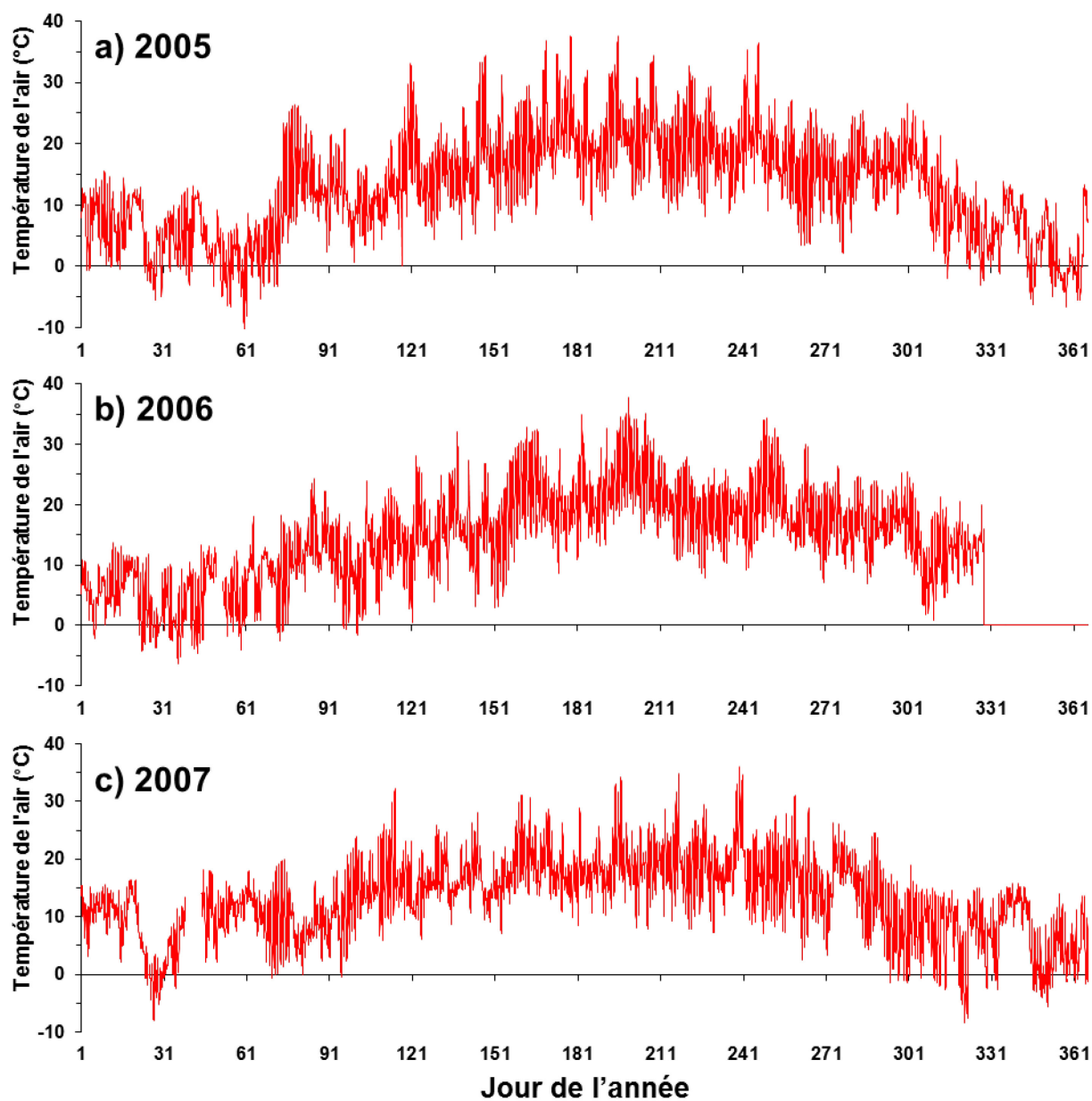


Figure A-1 : Séries temporelles du rayonnement global (en Watt m⁻²) mesuré sur le site de Bilos pour les années **a)** 2005, **b)** 2006, **c)** 2007, **d)** 2008, **e)** 2009 et **f)** 2010. La comparaison des années entre elles renseigne la période photochimique la plus active

Annexe 2



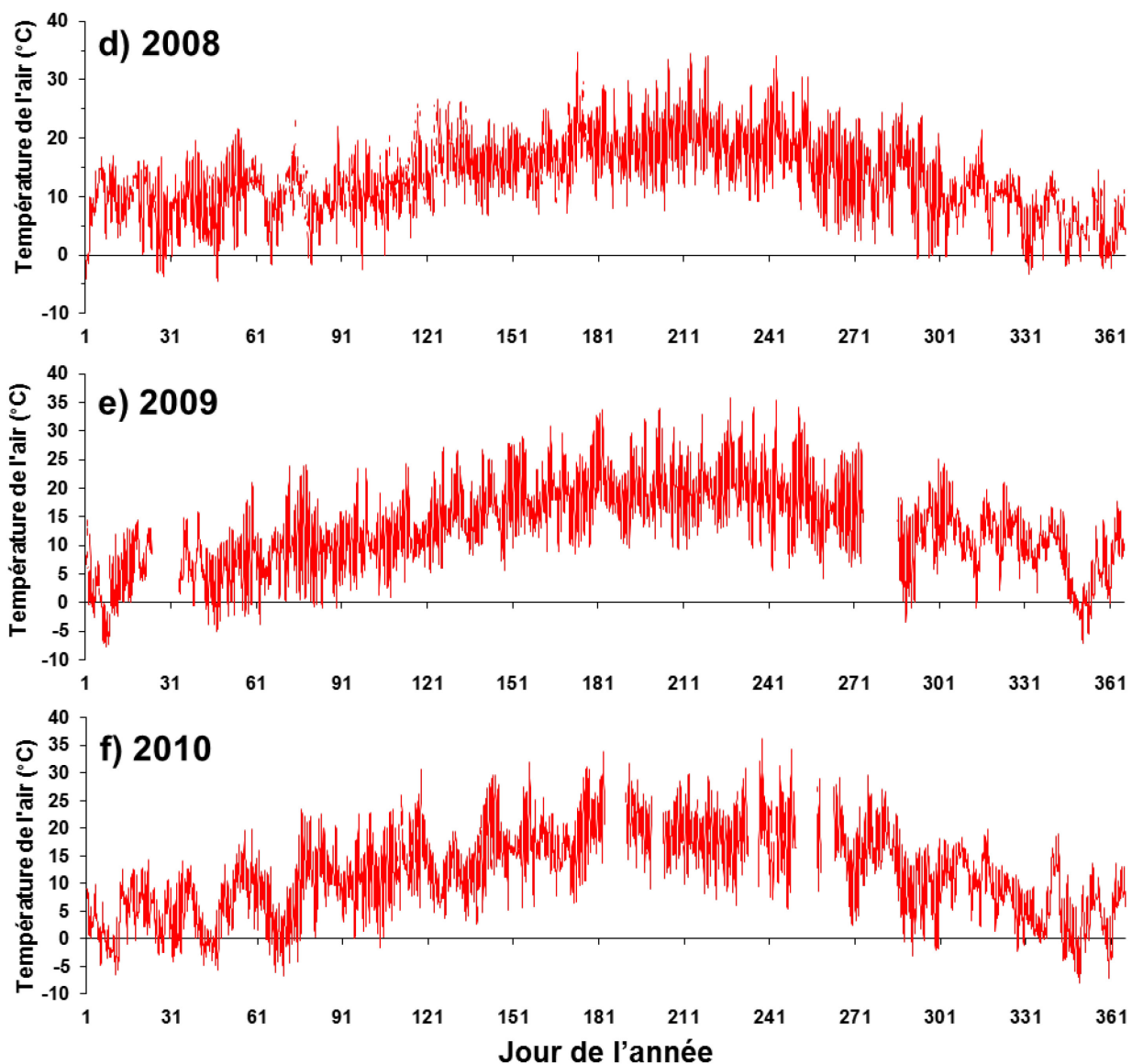
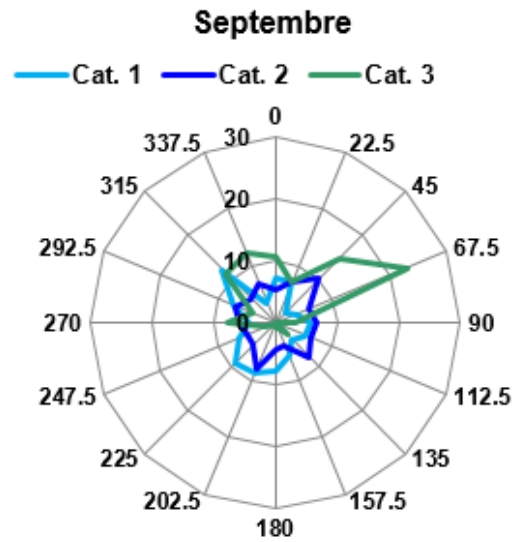
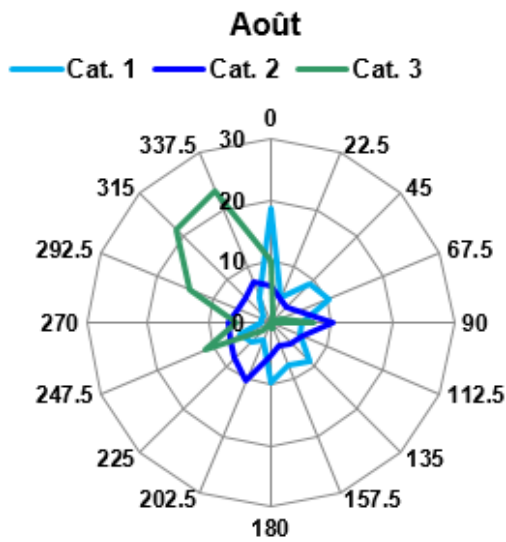
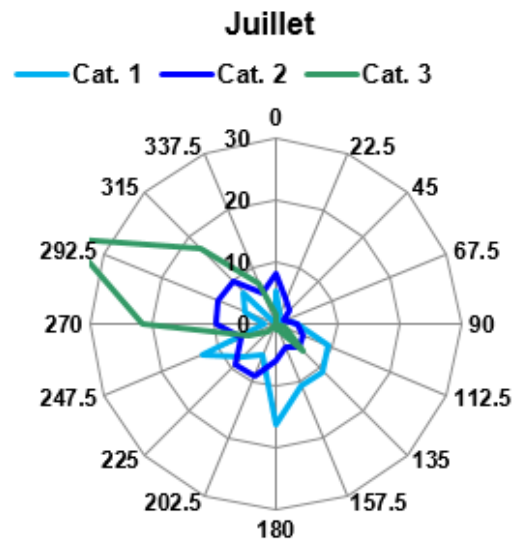
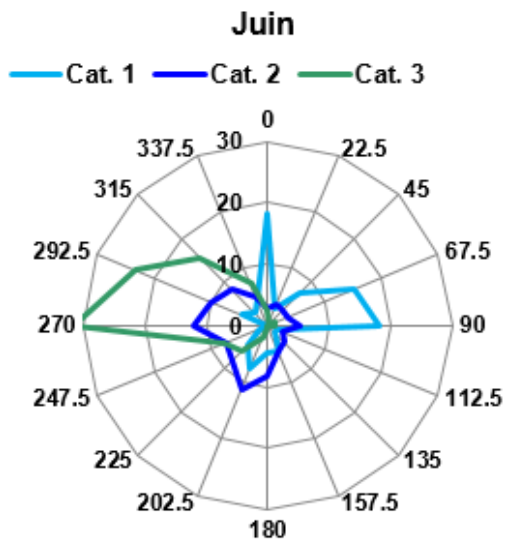


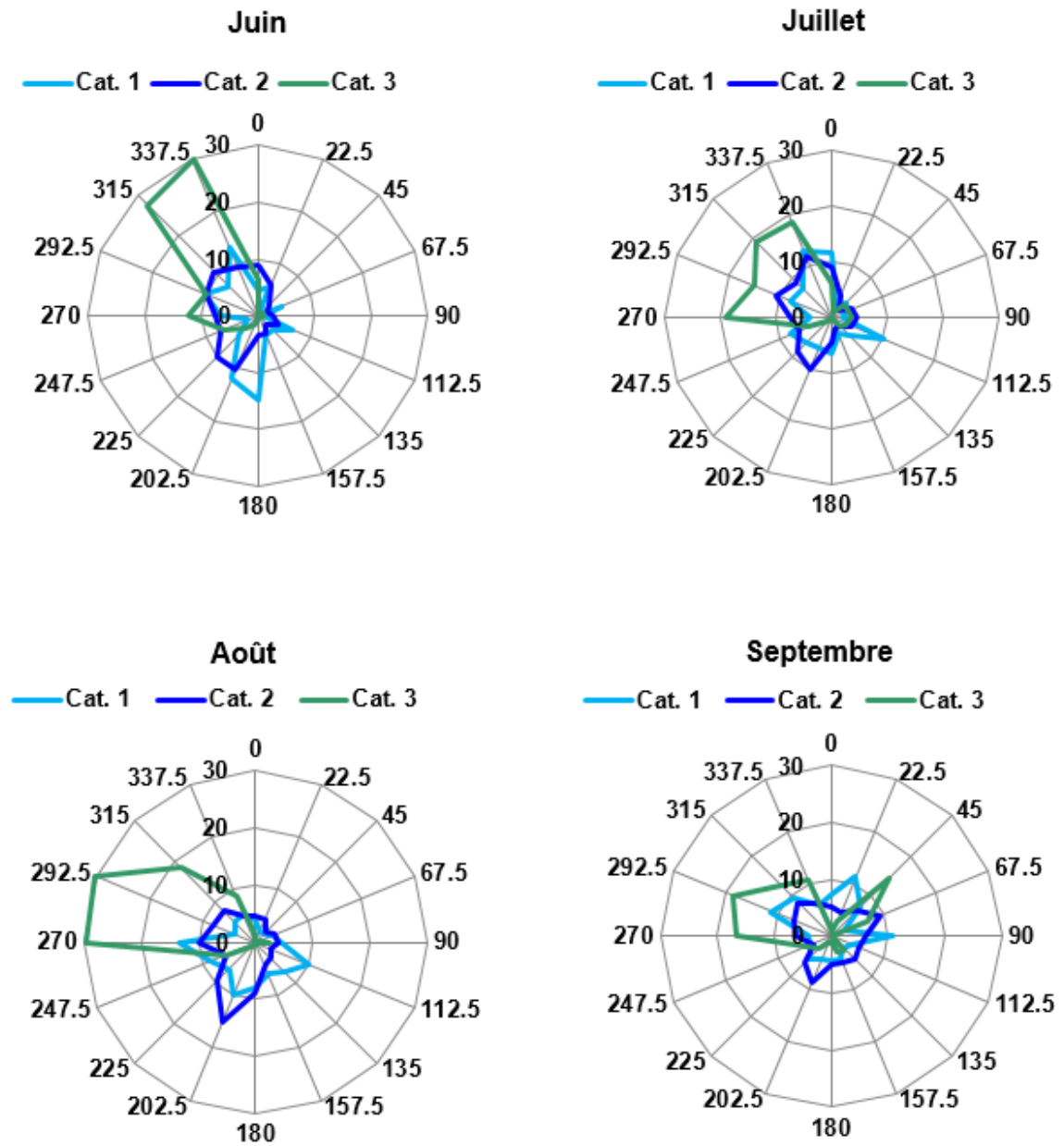
Figure A-2 : Séries temporelles de la température de l'air (en °C) mesurée sur le site de Bilos pour les années **a)** 2005, **b)** 2006, **c)** 2007, **d)** 2008, **e)** 2009 et **f)** 2010. La comparaison des années entre elles renseigne la période susceptible de présenter les émissions de COVB les plus fortes.

Annexe 3

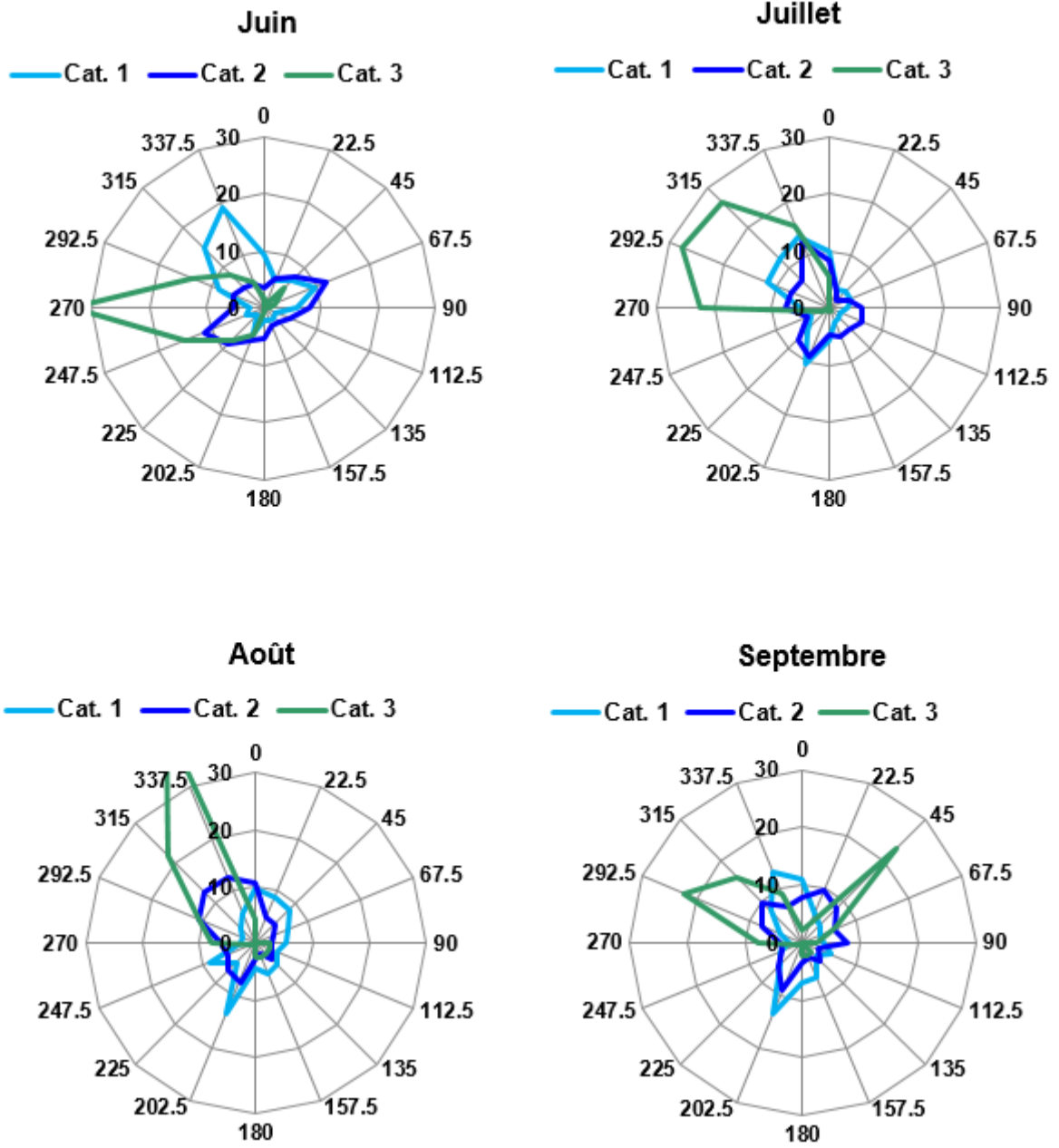
a) 2007



b) 2008



c) 2009



d) 2010

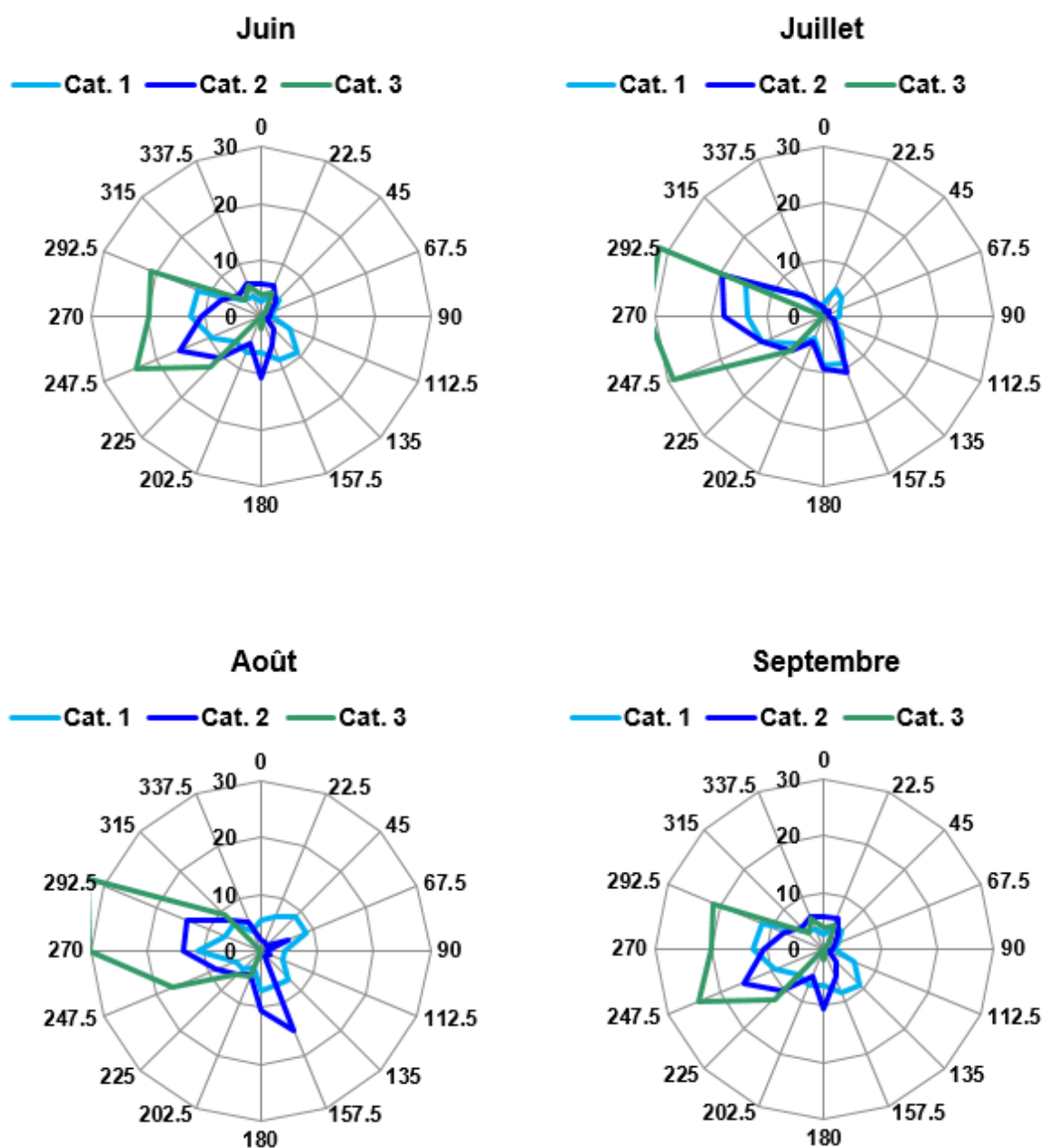


Figure A-3 : Roses des vents obtenues sur le site de Bilos pour chaque catégorie de vitesse de vent au cours des années **a)** 2007, **b)** 2008, **c)** 2009 et **d)** 2010. La catégorie 1 correspond à des vents dont la vitesse est $< 0,5 \text{ m s}^{-1}$, la catégorie 2 à des vents de vitesses comprises entre $0,5 \text{ m s}^{-1}$ et $< 3 \text{ m s}^{-1}$, et la catégorie 3 à des vents dont la vitesse est $> 3 \text{ m s}^{-1}$. L'échelle des ordonnées exprime le pourcentage de vents originaires d'une direction sur la période donnée.

Annexe 4

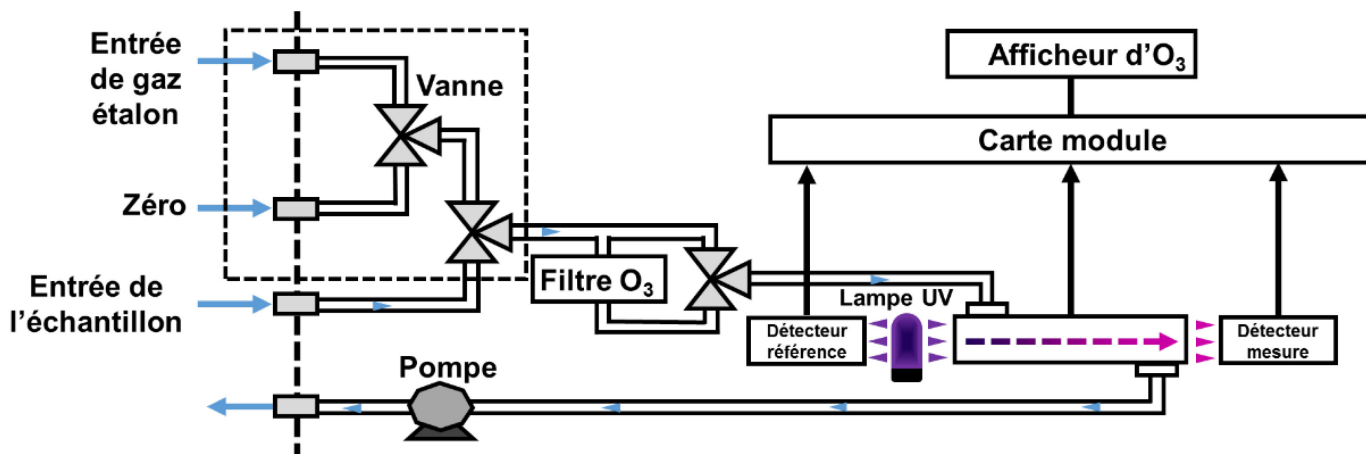


Figure A-4 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'ozone à absorption UV (APOA 370, HORIBA)

Annexe 5

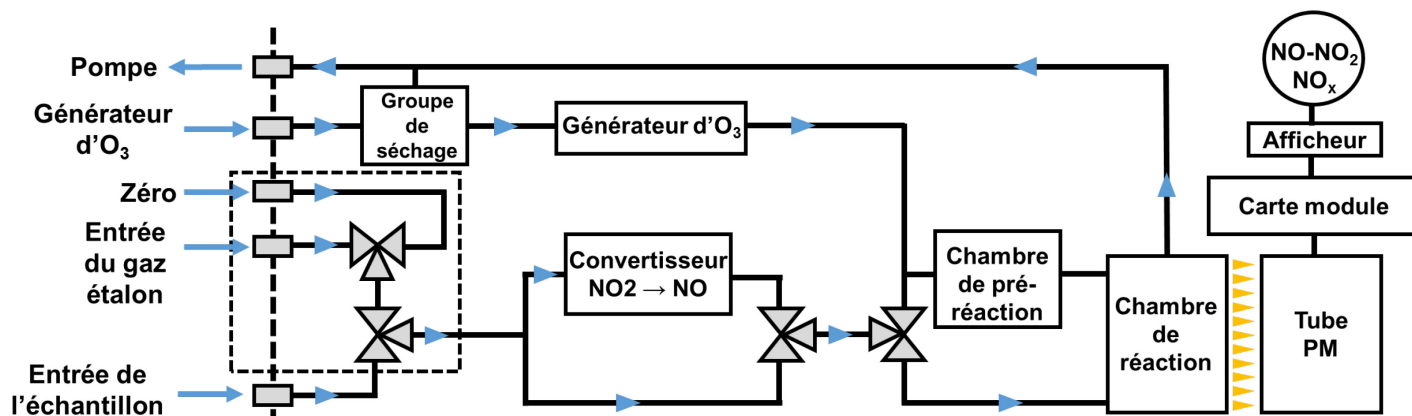


Figure A-5 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxydes d'azote à chimiluminescence (APNA 370, HORIBA). PM : photo-multiplicateur

Annexe 6

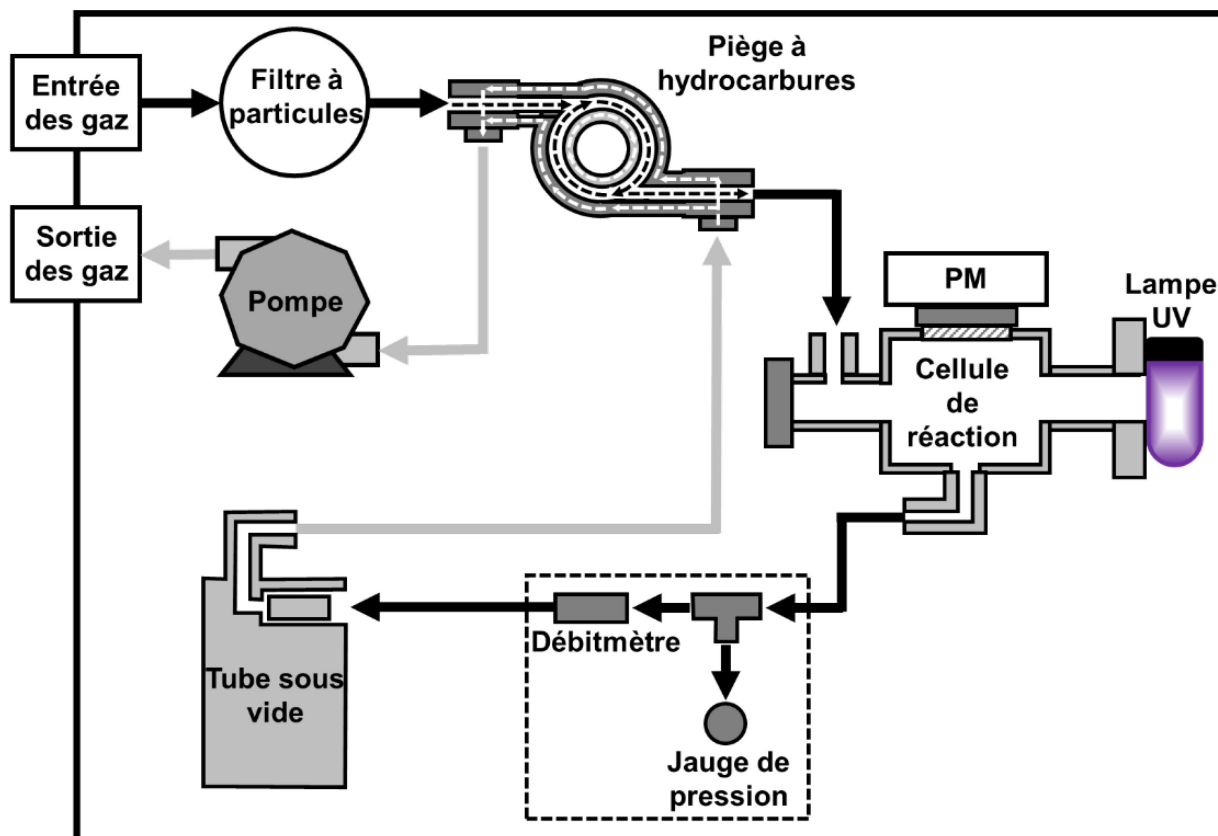


Figure A-6 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur de dioxyde de soufre (Teledyne API, 100E). PM : photo-multiplicateur

Annexe 7

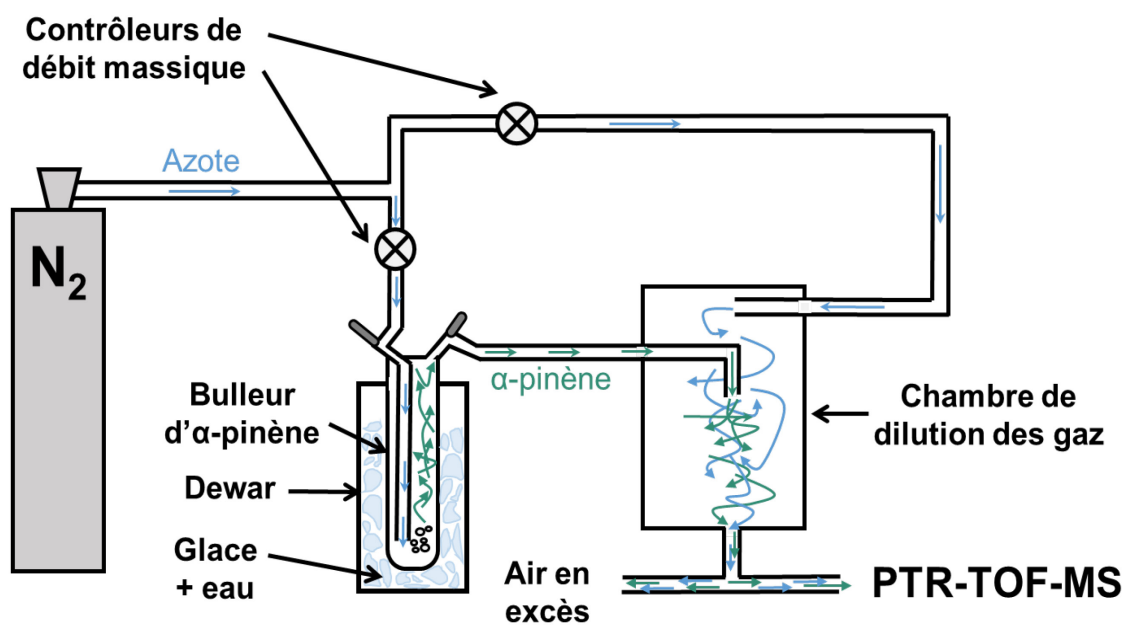


Figure A-7: Schéma du système d'étalonnage du PTR-TOF-MS utilisé au cours des campagnes de mesures sur le site de Bilos.

Annexe 8

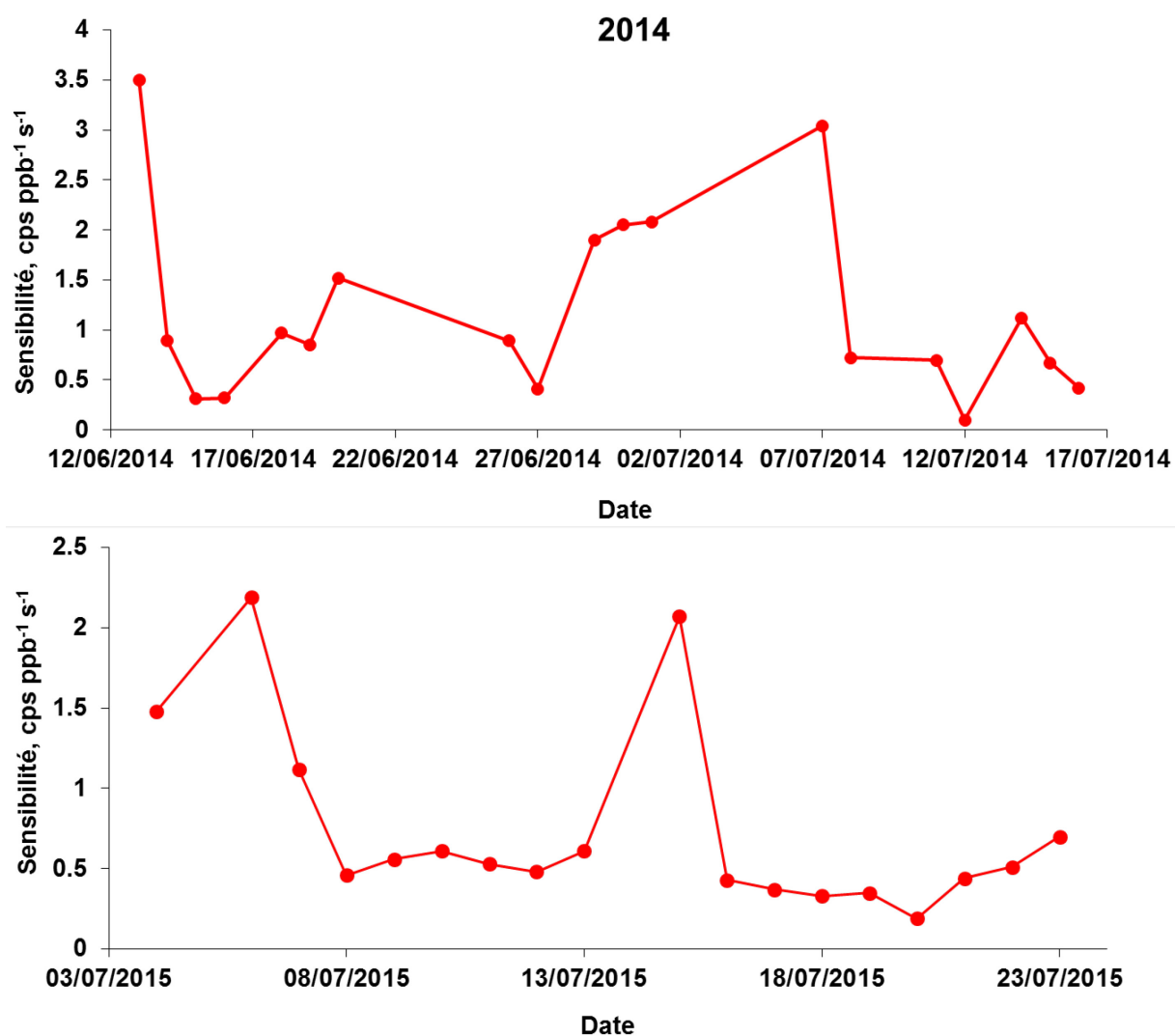


Figure A-8 : Evolution de la sensibilité du PTR-TOF-MS vis-à-vis des monoterpènes au cours des campagnes de terrain 2014 et 2015 sur le site de Bilos.

Annexe 9

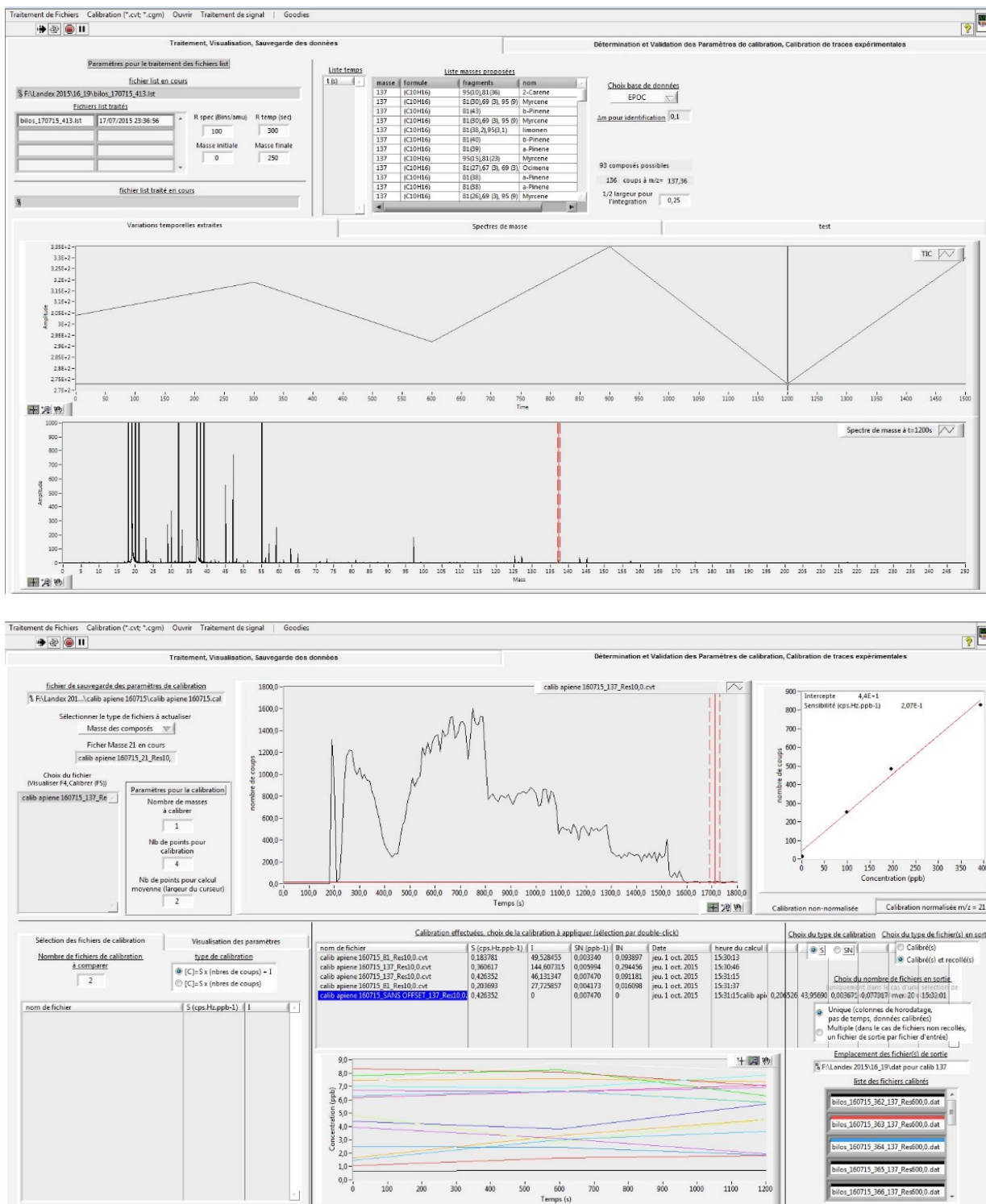


Figure A-9 : Captures d'écran du logiciel développé par Pierre-Marie Flaud (EPOC) pour le traitement des données PTR-TOF-MS.

Annexe 10

Protocole pour la préparation et l'analyse des filtres LANDEX (d'après le rapport de stage de master 2 d'A. Chazeaubeny, 2016)

Des poinçons de 47 mm de diamètre sont faits sur chaque filtre terrain (de diamètre 150 mm) et sont introduits dans des tubes de centrifugation en polypropylène de 15 ml. Dans le cas du blanc protocole et des échantillons dopés, les poinçons de 47 mm de diamètre sont faits sur des filtres vierges. Une solution d'acide camphorsulfonique, concentrée à $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'acétonitrile, est ajoutée dans tous les échantillons (15 μl), la quantité introduite exacte étant mesurée par gravimétrie. Pour les échantillons dopés, une solution mélange contenant les trois composés natifs (acide pinique, acide pinonique et acide tétraméthylène-glutarique) est ajoutée en quantité connue (10 μl) en plus de l'étalon interne.

Après l'ajout des étalons, 3 ml d'un mélange acétonitrile/ H_2O (70/30) sont introduits dans les différents échantillons. Tous les tubes de centrifugation sont introduits dans un bécher rempli à moitié d'eau milli-Q, lui-même placé dans un bain à ultrasons pour extraire les échantillons pendant 45 minutes à une puissance de 30 Watts. Après l'étape d'extraction, les extraits sont transférés dans de nouveaux tubes de centrifugation de 15 ml et les parois des premiers tubes sont rincées trois fois avec 1 ml d'acétonitrile afin de récupérer le maximum d'extrait. Les premiers tubes, contenant toujours les filtres, sont conservés dans un congélateur pour sauvegarde.

Les extraits sont ensuite centrifugés pendant 2 minutes à $5000 \text{ tour min}^{-1}$ puis transférés dans de nouveaux tubes de centrifugation de 15 ml, en prenant soin de ne pas verser la matière particulaire présente au fond des anciens tubes. Enfin, les extraits sont reconcentrés sous flux d'azote à 35°C jusqu'à environ 100 μL , puis transférés dans des flacons d'injection (pesés au préalable). Les parois des tubes de centrifugation sont rincées trois fois avec 100 μL d'un mélange H_2O /acétonitrile (90/10) pour arriver à un volume final d'environ 400 μL dans chaque échantillon.

Pour finir, 15 μL d'une solution d'acide octanoïque (étalon seringue), concentrée à $519 \mu\text{g g}^{-1}$ d'acétonitrile, sont ajoutés à tous les extraits, la quantité introduite exacte étant mesurée par gravimétrie. Les flacons d'injection sont ensuite vortexés, pesés et conservés au congélateur jusqu'à leur analyse. Au moment de l'injection chromatographique, 50 μL de l'extrait sont prélevés dans chaque échantillon et introduits dans d'autres flacons d'injection contenant un restricteur. Les solutions étalons sont également préparées juste avant l'analyse des échantillons en LC-QTOF-MS.