

Modélisation des processus bio-physico-chimiques du milieu nuageux : devenir de la matière organique Hélène Perroux

▶ To cite this version:

Hélène Perroux. Modélisation des processus bio-physico-chimiques du milieu nuageux : devenir de la matière organique. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2017. Français. NNT : 2017CLFAC058 . tel-01764134

HAL Id: tel-01764134 https://theses.hal.science/tel-01764134

Submitted on 11 Apr2018

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°: 940

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Météorologie, Océanographie, Physique de l'Environnement

Par Hélène PERROUX

Diplômée du Master Physique et Chimie pour l'Environnement

Modélisation des processus bio-physico-chimiques du milieu nuageux : devenir de la matière organique

Soutenue publiquement le 22 décembre 2017, devant la commission d'examen :

Président du jury					
Nadine CHAUMERLIAC	Directrice de Recherche CNRS – LaMP Université Clermont Auvergne				
Rapporteurs					
Bernard AUMONT	Professeur – LISA				
	Université Paris-Est Créteil				
	Université Paris Diderot				
Céline MARI	Directrice de Recherche CNRS – LA				
	Université Paul Sabatier				
Examinateurs					
Barbara D'ANNA	Directrice de Recherche CNRS – LCE				
	Université d'Aix-Marseille				
Géraldine SARTHOU	Directrice de Recherche CNRS – LEMAR				
	IUEM Technopôle Brest-Iroise				
Directeurs de thèse	-				
Laurent DEGUILLAUME	Physicien Adjoint – OPGC				
	Université Clermont Auvergne				
Marcello BRIGANTE	Professeur – ICCF				
	Université ClermontAuvergne				

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°: 940

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Météorologie, Océanographie, Physique de l'Environnement

Par Hélène PERROUX

Diplômée du Master Physique et Chimie pour l'Environnement

Modélisation des processus bio-physico-chimiques du milieu nuageux : devenir de la matière organique

Soutenue publiquement le 22 décembre 2017, devant la commission d'examen :

Président du jury					
Nadine CHAUMERLIAC	Directrice de Recherche CNRS – LaMP				
Rapporteurs	Universite ClermontAuvergne				
Bernard AUMONT	Professeur – LISA				
	Université Paris-Est Créteil				
	Université Paris Diderot				
Céline MARI	Directrice de Recherche CNRS – LA				
	Université Paul Sabatier				
Examinateurs					
Barbara D'ANNA	Directrice de Recherche CNRS – LCE				
	Université d'Aix-Marseille				
Géraldine SARTHOU	Directrice de Recherche CNRS – LEMAR				
	IUEM Technopôle Brest-Iroise				
Directeurs de thèse					
Laurent DEGUILLAUME	Physicien Adjoint – OPGC				
	Université Clermont Auvergne				
Marcello BRIGANTE	Professeur – ICCF				
	Université ClermontAuvergne				

À ma famille ,

Remerciements

Après trois stages au LaMP durant mes longues années d'études, je ne pouvais pas quitter aussi rapidement le laboratoire qui m'avait si bien accueillie. C'était décidé, en 2014, je me lançais dans la grande aventure du doctorat, qui me permettrait de travailler pendant trois ans dans le domaine de mes rêves. Ces trois années de travail intenses, et riches en découvertes et en apprentissage, se sont terminées sur un manuscrit et une soutenance. Le manuscrit de thèse étant désormais fini, je peux ici, par ces « quelques » lignes, remercier les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse durant les trois dernières années.

Je tiens tout d'abord à remercier Joël Van Baelen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Météorologie Physique. J'aimerais ensuite remercier mes deux directeurs de thèse, Laurent Deguillaume et Marcello Brigante pour leur encadrement, leur implication et leur aide au cours de ces années de travail. Ils m'ont fait confiance pour mener à bien ce sujet de thèse et m'ont continuellement encouragée, même dans les périodes de doutes. J'ai toujours pu bénéficier de leur expertise, que ce soit dans les domaines de la modélisation, de la météorologie, et de la chimie mais également en termes de productions scientifiques écrites et orales. En particulier Laurent, je te remercie pour le travail de relecture et de correction conséquent que tu as fourni pour ce manuscrit.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Plus particulièrement, je souhaiterais remercier Nadine Chaumerliac pour ses nombreux conseils en matière de présentation et pour l'aide qu'elle a su m'apporter quand j'en avais particulièrement besoin. Les discussions concernant le modèle de chimie du nuage m'ont été d'un grand secours.

Durant ces trois années, j'ai eu l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes avec lequelles j'ai également été ammenée à travailler. Je remercie en premier lieu Camille Mouchel-Vallon, pour les explications concernant le fonctionnement du modèle CLEPS nouvellement créé et son aide quant à sa prise en main. Je tiens également à remercier les deux collègues qui lui ont succédé, Mickaël Vaïtilingom et Clémence Rose. Il y a eu de nombreux fous rires avec ces deux là ! Mickaël, tu as été un ami en plus d'être un collègue. Je suis très heureuse d'avoir pu faire ta connaissance et d'avoir pu discuter de si nombreuses fois avec toi sur des sujets personnels aussi variés et intéressants. Clémence, mon amie et collègue de longue date, ma room mate des journées scientifiques à la Bourboule, cela a été un plaisir énorme de travailler sur le modèle avec toi pendant un an. Je me suis sentie nettement moins seule dans cette tâche grâce à toi. Lors de ma troisième et dernière année, Angelica et Miao ont rejoint l'équipe. Je voudrais premièrement vous remercier toutes les deux pour m'avoir supportée pendant la dernière ligne droite ! Le nombre de plombs qui ont sauté dans ma tête pendant la rédaction a été assez impressionnant mais vous m'avez toujours soutenue et réconfortée, quoi qu'il arrive. J'ai vraiment aimé nos échanges au sein du bureau, nos confidences et nos paris ! Et également les bonbons et les gâteaux qui en découlaient, il faut bien le dire. Merci également à toi, Angelica, pour ton aide lors de nos collaborations respectives, surtout sur le

tartronique... On s'en souviendra de celui-là... En tout cas, sache que j'ai vraiment apprécié de pouvoir travailler avec toi.

Je tiens également à remercier mes autres collègues de l'ICCF avec qui j'ai eu le plaisir de travailler de près ou de loin : Marion Lorillière, Nolwenn Wirgot, Audrey Lallement, Anne-Marie Delort et Martine Sancelme et Gilles Mailhot. J'en profite d'ailleurs pour adresser un immense merci à mes copines docteurs maintenant, Marion, Nolwenn et Audrey, car c'est bien grâce à vous aussi, si j'ai pu tenir. Nous étions dans la même galère et nous avons vaincu !

J'aimerais également remercier tout particulièrement Edouard Bray pour son aide, premièrement pour la prise en main de Linux, pour son intervention sur mes ordinateurs quand ceux-ci ne voulaient plus travailler mais surtout, surtout, pour les dernières semaines de thèse. Il faut savoir qu'à une semaine du rendu du manuscrit, le logiciel Word, complètement au bout de sa vie, a décidé de m'embêter en modifiant les équations et les quelques 200 pages écrites depuis janvier... En plus d'intervenir sur mon ordinateur, tu as eu l'extrême gentillesse de me prêter le tien. Je me souviendrai très longtemps de cet épisode, tu peux en être sûr. De la même façon, je souhaite également remercier Florence Holop pour les différentes aides qu'elle a pu m'apporter pendant ces trois années, jusqu'à la fin avec la réservation des salles pour la soutenance de thèse, et nos nombreuses discussions qui m'ont fait beaucoup de bien lors des moments difficiles.

Au cours de ma thèse, j'ai également eu la formidable opportunité d'intervenir pendant trois ans en tant que monitrice au département Mesures Physiques de l'IUT de Clermont-Ferrand. Je n'aurais jamais pensé, en commençant mes études par un DUT Mesures Physiques à Annecy, que j'aurais cette chance un jour. Je tiens donc à remercier toute l'équipe du département MP, et plus particulièrement Bénédicte Mailhot-Jensen pour m'avoir proposé ce monitorat, Frédéric Chausse son successeur à la tête du département, et surtout Hubert Coitout et Damien Vacher avec qui j'ai été ammenée à travailler. Je n'en oublie pas mes autres collègues, Annick, Pierre, Rémi, Oscar, Emilie, Agnès, Anne, Vincent, Fabrice, Gladys,... Je suis heureuse d'avoir pu vous côtoyer, notamment lors des repas de noël et des divers barbecues du département. Ces trois années d'enseignement m'ont apporté plus que je ne l'aurais pensé tant sur le plan professionnel que personnel.

Je souhaiterais également remercier mes autres collègues du LaMP, Yahya, Nadège, Sandra, Françoise, Fred, Marie, Céline, Agnès, Mylène et Matilde pour les nombreuses discussions aux pauses déjeuners toujours très intéressantes et divertissantes pendant cette année de rédaction. La soirée Thermomix aura toujours une petite place dans mon cœur, Nadège ! Même si je n'ai pu les côtoyer que de loin, j'ai une pensée toute particulière pour mes anciens collègues du bâtiment 8, Aurélie, Mickaël, Laetitia, Evelyn, Karine, David, Christophe, Jean-Marc, ainsi que tous les doctorants et les nouveaux docteurs Pierre, Pamela, Christina, Bayetoulaye, Ibrahim, Antoine, Dani, Aurélien et Thibaut.

Durant ces trois années, j'ai également reçu un fort soutien de la part de mes amis et je voudrais les remercier ici. Tout d'abord Alex et Fanny, merci pour vos visites régulières dans l'Ain ou en Auvergne, pour avoir toujours été là quand ça n'allait pas et également pour tous les bons moments passés ensemble à décompresser pendant et surtout après la thèse. Merci à toi Fanny, pour tes explications claires concernant la survie des bactéries, tu m'as fait gagner un temps de travail énorme là dessus ! Evidemment, je ne pourrais pas ne pas remercier mes deux amies d'enfance Elodie et Lucie, qui ont

toujours pris de mes nouvelles malgré la distance et qui sont venues me voir lors de ma soutenance de thèse. Je tiens également à remercier Elora, Caroline, Morgane, Charlotte et Laura qui m'ont toujours encouragée et soutenue quand je n'y croyais plus dans les périodes de doute.

Enfin, ce manuscrit de thèse n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien familial sans faille auquel j'ai eu droit. Je tiens en premier lieu à remercier ma belle famille : Rénathe, Hervé, Véran, Solenne, Gaëlle, Jean-Baptiste, Aurée, Jahwën, Clément, Sarah-Jane, François-Xavier, Flo et Jean. Je t'avais dit que tu aurais quelques lignes te concernant Jean, et je tiens toujours mes promesses : merci donc pour le lien magique que tu m'as donné à Oslo cet été, tu le sais, tu m'as littéralement sauvé la vie !

Ce dernier paragraphe sera pour ma famille. Je souhaite plus que tout remercier mes parents et mes mamies qui ont toujours été là pour moi, dans les bons, comme dans les mauvais moments et enfin, mon Roch, pour tout ton amour et ton soutien sans faille durant ces trois années, et plus encore.

SOMMAIRE

INTRO	DUC	τιον	1
CHAPI	TRE 1	L : COMPOSITION DE L'EAU NUAGEUSE ET PROCESSUS DE TRANSFORMATION	5
1.1. (Com	position chimique et microbiologique de la phase aqueuse du nuage	5
1.1.1		Composition chimique du nuage	5
1.1.	1.1.	Les composés inorganiques	5
1.1.	1.2.	Les composés organiques1	.1
1.1.	1.3.	Les précurseurs d'oxydants2	25
1.1.2		Composition microbiologique2	28
1.1.	2.1.	Sources atmosphériques2	29
1.1.	2.2.	Quantification et viabilité	0
1.1.	2.3.	Identification : biodiversité	\$1
1.1.	2.4.	Adaptation des microorganismes aux conditions du milieu nuageux	\$4
1.2. I	Le m	ilieu nuageux : milieu de transformations chimiques et microbiologiques	6
1.2.1	•	Transformations chimiques	6
1.2.	1.1.	Le pouvoir oxydant	6
1.2.	1.2.	Mécanismes de transformations des composés organiques	1
1.2.2	•	Transformation microbiologiques4	6
1.2.	2.1.	Biodégradation des composés organiques4	17
1.2.	2.2.	Interactions oxydants-microorganismes5	51
1.2.	2.3.	Formation de composés de haut poids moléculaire via l'activité biologique5	53
1.3. I	Evalu	ation des processus de transformations dans le milieu nuageux et de leurs effets dar	าร
un con	text	e atmosphérique5	5
1.3.1	•	Les différentes approches	5
1.3.2	•	Le modèle : outil d'interprétation et d'évaluation des effets sur le milieu atmosphériques	6
CHAPI	TRE 2	2 : DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU MODELE DE CHIMIE DU NUAGE	63
2.1. I	Le m	odule de chimie du nuage é	i5
2.1.1		Mécanisme gazeux é	5
2.1.2		Mécanisme en phase aqueuse é	6
2.1.	2.1.	Présentation générale du mécanisme6	6
2.1. pro	2.2. toco	Développement du mécanisme d'oxydation des composés organiques dans CLEP e chimique6	S: 57
2.1.3		Transfert de masse	19

2.1.3.1	. Estimation de la vitesse moléculaire v	80
2.1.3.2	. Estimation du coefficient de diffusion en phase gaz D_g	30
2.1.3.3	. Estimation du coefficient d'accommodation α	30
2.1.3.4	. Estimation des constantes de Henry 8	31
2.1.4. boite DS	Implémentation des mécanismes chimiques et du transfert de masse dans le modèle d MACC	de 37
2.1.5.	Simulations d'un évènement nuageux idéalisé : évaluation du mécanisme	90
2.1.5.1	. Conditions de simulations	90
2.1.5.2	. Effet de la réactivité en phase aqueuse sur la chimie en phase gaz	92
2.1.5.3	. Transformation de la matière organique en phase aqueuse9	95
2.2. Cou	plage du module de microphysique avec le modèle de chimie du nuage	99
2.2.1.	Présentation du cas d'étude 10)1
2.2.2.	Comparaison avec les données long terme du puy de Dôme10)2
2.2.3.	Contribution des voies principales à la concentration en espèces chimiques10)3
2.3. Con	sidération de l'activité microbiologique dans le modèle de chimie10)4
2.3.1.	Comparaison des cinétiques microbiologiques avec les cinétiques chimiques 10)4
2.3.2.	Prise en compte des cinétiques microbiologiques dans le modèle)5
CHAPITRE BIOLOGIQ	3 : EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	ГЕ)9
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Moo prélevées	3 : EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	FE 09 es
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Moo prélevées 3.1.1.	3 : EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	FE 09 es 11
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Moo prélevées 3.1.1. 3.1.1.1	3 : EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	FE 09 11 14
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Moo prélevées 3.1.1. 3.1.1.1 3.1.1.2 chimiqu	3: EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	FE)9 es 1 14 14 14
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Moo prélevées 3.1.1. 3.1.1.1 3.1.1.2 chimiqu 3.1.2.	3: EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	FE)9 es 1 1 1 1 1 1 1 1
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Moo prélevées 3.1.1. 3.1.1.1 3.1.1.2. chimiqu 3.1.2. 3.1.3. l'expérie	3: EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	FE 19 11 14 14 14 15 16 ar 18
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Mod prélevées 3.1.1. 3.1.1.1 3.1.1.2 chimiqu 3.1.2. 3.1.3. l'expérie 3.2. Eval d'un comp	3 : EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE	FE 19 11 14 14 14 14 15 16 16 17 18 24
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Mod prélevées 3.1.1. 3.1.1.1. 3.1.1.2. chimiqu 3.1.2. 3.1.3. l'expérie 3.2. Eval d'un comp 3.2.1.	3: EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE 10 délisation de la vitesse deproduction des radicaux hydroxyles dans des eaux nuageuse au puy de Dôme 11 Evaluation en laboratoire des vitesses de production du radical HO* 11 Collecte de l'eau de nuage et expériences d'irradiation 11 Quantification de la vitesse de formation des radicaux hydroxyles en utilisant la sond ue TA 11 Comparaison des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle 11 Induation du mécanisme phase aqueuse CLEPS : Simulation d'une expérience d'irradiation 12 Mécanisme chimique developpé dans CLEPS 12	FE 19 25 11 14 14 14 14 14 14 14 15 16 17 16 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Mod prélevées 3.1.1. 3.1.1.1 3.1.1.2 chimiqu 3.1.2. 3.1.3. l'expérie 3.2. Eval d'un comp 3.2.1. 3.2.2.	3: EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE 10 délisation de la vitesse deproduction des radicaux hydroxyles dans des eaux nuageuse au puy de Dôme 11 Evaluation en laboratoire des vitesses de production du radical HO° 11 Collecte de l'eau de nuage et expériences d'irradiation 11 Quantification de la vitesse de formation des radicaux hydroxyles en utilisant la sond ue TA 11 Evaluation des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle 11 Comparaison des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle et pa nce 11 Internet des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle et pa nce 11 Mécanisme phase aqueuse CLEPS : Simulation d'une expérience d'irradiation posé modèle, l'acide tartronique 12 Mécanisme chimique developpé dans CLEPS 12 Expériences en laboratoire de photodégradation du tartronate 12	FE 9 1 1 1 1 1 1 1 1
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Mod prélevées 3.1.1. 3.1.1.1 3.1.1.2 chimiqu 3.1.2. 3.1.3. l'expérie 3.2. Eval d'un comp 3.2.1. 3.2.2. 3.2.3.	3: EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE 10 délisation de la vitesse deproduction des radicaux hydroxyles dans des eaux nuageuse au puy de Dôme 11 Evaluation en laboratoire des vitesses de production du radical HO* 11 Collecte de l'eau de nuage et expériences d'irradiation 11 Quantification de la vitesse de formation des radicaux hydroxyles en utilisant la sond ue TA 11 Evaluation des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle 11 Comparaison des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle 11 Induition du mécanisme phase aqueuse CLEPS : Simulation d'une expérience d'irradiation 12 Mécanisme chimique developpé dans CLEPS 12 Expériences en laboratoire de photodégradation du tartronate 12 Simulations des expériences de laboratoire 12	FE 19 25 14 14 14 14 14 14 14 15 16 18 17 18 18 19 19 10 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11
CHAPITRE BIOLOGIQ 3.1. Mod prélevées 3.1.1. 3.1.1.1. 3.1.1.2. chimiqu 3.1.2. 3.1.3. l'expérie 3.2. Eval d'un comp 3.2.1. 3.2.2. 3.2.3. 3.3. Eval 134	3: EVALUATION DU MECANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVIT UE 10 délisation de la vitesse deproduction des radicaux hydroxyles dans des eaux nuageuse au puy de Dôme 11 Evaluation en laboratoire des vitesses de production du radical HO* 11 Collecte de l'eau de nuage et expériences d'irradiation 11 Quantification de la vitesse de formation des radicaux hydroxyles en utilisant la sond ue TA 11 Evaluation des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle 11 Comparaison des vitesses de formation du radical hydroxyle par le modèle et par nce 11 Induition du mécanisme phase aqueuse CLEPS : Simulation d'une expérience d'irradiation posé modèle, l'acide tartronique 12 Mécanisme chimique developpé dans CLEPS 12 Expériences en laboratoire de photodégradation du tartronate 12 Simulations des expériences de laboratoire 12 Vation de l'effet des processus de biodégradation à l'aide du modèle de chimie du nuage 12	FE 19 11 14 14 14 15 16 16 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17

ANNEXES		195
REFERENCES		167
CONCLUSION	IS ET PERSPECTIVES	161
5.5.2.2.		
3322	Effet des cinétiques de biodégradation sur la chimie nuageuse simulée	142
3.3.2.1.	Conditions initiales	
3.3.2. Tr	avail de modélisation	140
3.3.1.3.	Calcul des vitesses expérimentales de biodégradation	137
3.3.1.2.	Expériences de biodégradation	136
3.3.1.1.	Choix des espèces chimiques et des souches bactériennes	136

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Représentation de la contribution moyenne des acides aminés, aldéhydes et acides carboxyliques à chaîne courte (formique, acétique, oxalique, malonique et succinique) au COD (à gauche). Les pourcentages sont calculés sur la base des concentrations moyennes individuelles des acides aminés, aldéhydes, acides carboxyliques et du COD en mgC L⁻¹. A droite, contribution relative Figure 3: Distribution des espèces de Fer(II) (à gauche) et Fer(III) (à droite) en fonction du pH (T=25°C, Force ionique I = 0 M) (Deguillaume et al., 2005b)......27 Figure 4: A gauche : photographies de bioaérosols au microscope électronique à balayage. A et B : Ecailles d'insectes; C et D : spores de champignons filamenteux; E et F : Bactéries; G et H : Brochosome; à droite : distribution en taille des bioaérosols (μ m) (d'après Wittmaack et al. (2005)). Figure 5: Représentation schématique du cycle de vie des microorganismes dans l'atmosphère Figure 6: Fréquence des événements nuageux prélevés au puy de Dôme dans lesquels les différents genres de bactéries (à gauche : a)) et de levures (à droite : b)) ont été détectés par culture sur la période 2003-2010 (24 évènements analysés pour les bactéries et 17 pour les levures) (Vaïtilingom et Figure 7: Principales voies de production et de destruction des H_xO_Y en phase gazeuse et aqueuse Figure 8: Principales voies réactionnelles impliquant la chimie des H_xO_y et du fer. Les voies numérotées représentent les voies majoritaires de production/destruction des espèces impliquées Figure 9: Schéma de la décomposition photolytique de l'acide oxalique (Ox) par le Fe(III). L'indice n correspond au nombre de ligands organiques susceptibles d'être complexés avec le Fe(III) (adapté de Figure 10: Schéma simplifié représentant le transfert de masse des composés organiques entre la phase gaz et la phase liquide, et les processus chimiques de transformation des composés organiques Figure 11: Voies de photodégradation de l'acide glutarique jusqu'au CO₂ observées en laboratoire (lignes continues noires). Les voies considérées dans le mécanisme chimique en phase aqueuse Figure 12: Représentation non exhaustive des voies de dégradation de composés carbonés à un atome de carbone par chimie radicalaire (à gauche, figure adaptée de Monod et al. (2000)) et

 Figure 18: Processus physico-chimiques limitant du transfert air/gouttelette pour une gouttelette de rayon r.

 79

Figure 27: Evolution temporelle du rapport O/C (en haut) et du nombre de carbone moyen n_c (en bas) en phase aqueuse. En bleu, il s'agit de la simulation de référence "Sans DOC". La courbe rouge correspond à la simulation "Avec DOC" où l'on considère la réactivité du carbone organique dissout dont la réactivité en phase aqueuse n'est pas décrite dans CLEPS (Mouchel-Vallon et al., 2017)...... 98

Figure 34: Représentation schématique du calcul des vitesses de biodégradation dans le modèle. 107

Figure 36: Implémentation des données de cinétiques microbiologiques évaluées en laboratoire (ICCF) et évaluation de leur effet sur la chimie du nuage à l'aide du modèle de chimie du nuage.... 110

Figure 37: Paramètres cinétiques (A : vitesse de formation de HO[•], B : constante cinétique de disparition de HO[•], C : concentration de HO[•] à l'état stationnaire) mesurés et modélisés pour le radical hydroxyle HO[•] dans les gouttelettes atmosphériques et les particules déliquescentes pour des sites de mesures de moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. L'étude a été menée pour plusieurs

Figure 41: (A gauche) Vitesses de formation des radicaux HO[•] modélisées en fonction des vitesses de formation des radicaux HO[•] mesurées en laboratoire pour chaque échantillon. Les échantillons sont discrétisés en fonction de la concentration initiale en fer total. (A droite) Distribution du biais pour tous les échantillons d'eau nuageuse (en noir) et pour les échantillons classés en fonction de leur teneur en fer (en couleur). Le nombre d'échantillons analysés est indiqué au-dessus de chaque diagramme de boîte. Les lignes continues représentent la valeur médiane du biais et le premier et le troisième quartile. Les tirets représentent le premier et le neuvième décile (Bianco et al., 2015)... 119

Figure 44: (A gauche) Vitesses de formation des radicaux HO[•] modélisées en fonction des vitesses de formation des radicaux HO[•] mesurées en laboratoire pour chaque échantillon. Les échantillons sont discrétisés en fonction de la concentration initiale en H_2O_2 . (A droite) Distribution du biais pour les échantillons d'eau nuageuse pour la simulation dite de référence et pour deux tests de sensibilité réalisés avec le modèle : (i) concentration en fer égale à 0 μ M et (ii) concentration en fer égale à 0 μ M et avec les taux de photolyse expérimentaux des sources photochimiques dans le modèle. Le

Figure 46: Spéciation des différentes formes chimiques de l'acide tartronique en fonction du pH.. 125

Figure 55: Evolution temporelle de la concentration du mésoxalate (mol L⁻¹). Le taux de photolyse $JH_2O_2 = 20 \times 10^{-6} s^{-1}$ expérimental est considéré dans le modèle. $k_{HO}^{\bullet}_{,g|yoxy|ate} = 1.9 \times 10^{9} M^{-1} s^{-1}$ 133

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2: Concentrations (maximales, minimales, moyennes) en COT mesurées sur divers sitesd'échantillonnage pour différents types de masses d'air (P : pollué, C : Continental, M : Marin, HM :Hautement Marin), NC : Valeurs non déterminées. *Valeurs correspondant au Carbone OrganiqueDissout (COD).13

Tableau 3: Concentrations (minimales, maximales, moyennes) des acides carboxyliques mesurésdans l'eau nuageuse pour différents sites d'échantillonnage. Les sites sont classés selon le type demasse d'air (P : pollué, C : continental, M : Marin, HM : Hautement Marin). BDL : Below DetectionLimit. Le nombre d'échantillons analysés est également indiqué. NC : Non connu.17

Tableau 4: Concentrations (maximales, minimales et moyennes) des principaux composés carbonylésmesurés dans l'eau nuageuse pour différents sites d'échantillonnage. Les sites sont classés selon letype de masse d'air (Type de masse d'air: P : pollué, C : continental, M : Marin, HM : HautementMarin). BDL : Below Detection Limit. Le nombre d'échantillons analysés est également indiqué. NC :Non connu.21

Tableau 5: Concentrations de H2O2 mesurées dans l'eau nuageuse sur différents sites pour différentstypes de masse d'air (P : Pollué, C : Continental, M : Marin, HM : Hautement Marin), BDL : BelowDetection Limit.26

Tableau 8: Constantes de Henry à 298K et dépendance en température pour quelques COV d'intérêtatmosphérique.83

Tableau 10: Vitesse de formation R^{f}_{HO} expérimentales calculées à partir des échantillons d'eaunuageuse par irradiation avec l'acide téréphtalique. NM : non mesuré. Mar : marine. H-Mar :hautement marine. Cont : Continentale.116

Tableau 12: Comparaison des taux de photolyse J (s⁻¹) expérimentaux et calculés par le modèle. .. 122

Tableau 13: Constantes cinétiques des espèces chimiques considérées dans le mécanisme CLEPS. 126Tableau 14: Souches bactériennes utilisées et substrats associés.136Tableau 15: Composition chimique de l'eau nuageuse artificielle marine.137

Tableau18:Conditions physico-chimiques des différentes simulations : paramètresenvironnementaux, scénario chimique, propriétés microphysiques, concentration en fer en phaseaqueuse.142

Tableau 19: Contributions relatives des processus chimiques ("Chim") et biologiques ("Bio") dans la dégradation des acides formique et acétique, du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène pour les différentes simulations et pour des conditions diurnes et nocturnes. "Ref" se réfère à la simulation avec fer et "No iron " à la simulation où la concentration en fer total en phase aqueuse est nulle. 157

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les nuages sont omniprésents dans l'atmosphère, et couvrent en moyenne plus de 50% de la planète. Ils jouent un rôle fondamental mais encore mal évalué sur le système climatique. En effet, les nuages sont constitués d'hydrométéores liquides et/ou solides (cristaux de glace) en suspension dans l'atmosphère et peuvent de ce fait interagir avec le rayonnement solaire incident et avec le rayonnement infrarouge tellurique, modifiant ainsi le bilan radiatif terrestre. Environ un tiers de l'énergie solaire est renvoyée vers l'espace, par réflexion ou par diffusion par les nuages et les particules en suspension dans l'atmosphère, participant à l'effet parasol. Ils participent également à l'effet de serre par l'absorption ou la diffusion des rayonnements infrarouge émis par le système terrestre. Ainsi, les nuages peuvent avoir des effets opposés sur le bilan radiatif terrestre qui est dépendant des propriétés optiques du nuage, elles-mêmes dépendantes des propriétés microphysiques (granulométrie, géométrie) et de la phase aqueuse des nuages (liquide, mixte ou glace) (Isaksen et al., 2009).

A l'échelle microscopique, les nuages se forment dans l'atmosphère par activation des particules d'aérosol en gouttelettes de nuage ou en cristaux de glace. On parle alors de noyaux de condensation nuageuse (CCN : Cloud Condensation Nuclei) ou de noyaux glaçogènes (IN : Ice Nuclei). La capacité d'une particule à servir d'IN ou de CCN dépend de sa taille, de sa fraction soluble et de la sursaturation locale (Köhler, 1936). Plusieurs phases coexistent dans le système nuageux : des gaz traces, des particules d'aérosols, et des hydrométéores liquides et/ou glacés. Le nuage est donc un milieu multiphasique complexe dans lequel les différentes phases interagissent entre elles. Par exemple, les gaz traces sont transférés dans la phase liquide des nuages par transfert de masse en fonction de leur solubilité ou piégés dans les cristaux de glace quand ceux-ci croissent par dépôt de vapeur. Les espèces chimiques solubles des particules qui ont servi de support de condensation peuvent se dissoudre dans les gouttelettes de nuage. Enfin, les processus microphysiques nuageux qui contrôlent la taille des gouttes, le contenu en eau du nuage, et qui amènent également à la formation de la pluie et des cristaux de glace vont redistribuer les espèces chimiques entre les différents compartiments du nuage. En fonction de la durée de vie des nuages, les gaz traces et les particules d'aérosol vont être transportés dans l'atmosphère de la couche limite à la troposphère libre et peuvent ainsi être transportés sur de longues distances.

Le système nuageux peut également être vu comme un réacteur chimique complexe favorisant des transformations chimiques qui n'auraient pas lieu en phase gazeuse (Herrmann et al., 2015). En premier lieu, les processus photochimiques sont amplifiés par rapport à une situation ciel clair. Deuxièmement, les réactions chimiques des espèces en phase aqueuse sont plus rapides que celles équivalentes se déroulant en phase gaz. Par ailleurs, la réactivité aqueuse implique également des espèces ioniques et des composés comme les métaux de transition qui n'existent pas en phase gazeuse. Enfin, les espèces chimiques dans la phase aqueuse du nuage sont également transformées par les communautés microbiennes formées de bactéries, champignons, et levures (Delort et al., 2010). Ces microorganismes sont métaboliquement actifs, bien que le milieu nuageux soit caractérisé par de faibles températures, peu de nutriments, des pH acides, une exposition aux UV et la présence

de nombreux composés chimiques toxiques comme le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (Womack et al., 2010).

On regroupe sous le terme "chimie multiphase nuageuse" l'étude de la réactivité de chaque phase isolée, la prise en compte des processus se déroulant aux interfaces et leurs conséquences sur la chimie au sein de chaque phase. Le système nuageux a un effet direct sur la chimie de l'atmosphère. Il modifie sa capacité oxydante par le biais de l'importante formation de radicaux dans le nuage. En conséquence, le système nuageux perturbe les cycles chimiques de nombreux constituants atmosphériques. La chimie nuageuse a également un effet indirect sur le climat par la modification des caractéristiques physiques et chimiques des particules. Les particules transformées par le nuage sont susceptibles de participer plus facilement à la formation d'un nouveau nuage.

Parmi les nombreuses espèces chimiques émises dans l'atmosphère sous la forme de gaz et de particules, on retrouve des composés organiques émis en grandes quantités par des sources à la fois naturelles et anthropiques. Cette multitude de composés organiques représente un risque sanitaire avéré. Ils sont également hautement réactifs, notamment en phase gazeuse où les molécules organiques vont subir des processus d'oxydation. Cela conduit à la formation de composés organiques plus polaires et moins volatils que leurs précurseurs, on parle alors de composés organiques semi-volatils (COSV). Ces espèces sont susceptibles de se partitionner entre la phase gazeuse et la phase particulaire et contribuent donc à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) (Hallquist et al., 2009). Les nuages vont également représenter un milieu réactionnel important pour ces espèces. Les espèces chimiques organiques présentes en phase gazeuse sont susceptibles de se dissoudre dans la phase aqueuse du nuage. La fraction organique des aérosols qui servent de CCN va également se dissoudre dans la phase aqueuse du nuage. La réactivité de ces composés est particulièrement efficace au sein des gouttelettes d'eau nuageuse. Actuellement, les deux voies principales de transformation reconnues des composés organiques sont la photodégradation et la biodégradation. Ces processus en phase aqueuse conduisent à la formation de molécules soit plus petites (fragmentation), soit de plus haute masse moléculaire (oligomérisation) mais souvent plus oxygénées que leurs précurseurs qui peuvent potentiellement participer à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) lorsque le nuage évapore (Ervens et al., 2011).

La compréhension de la chimie des nuages représente un enjeu majeur dans la compréhension de son effet sur la chimie atmosphérique et le climat. Pour ce faire, il est fondamental d'étudier chaque phase séparément et de prendre en compte les processus se déroulant aux interfaces et leurs conséquences sur la chimie au sein de chaque phase. Les études en laboratoire et les mesures *in situ* permettent de caractériser le milieu et les mécanismes de transformations chimiques et microbiologiques se déroulant dans chacune des phases. Toutefois, elles ne permettent pas d'évaluer l'efficacité des processus dans un contexte multiphasique et dynamique. L'outil de modélisation permet cela en intégrant les données recueillies lors des mesures *in situ* (concentrations des espèces organiques et inorganiques, pression, température, contenu en eau liquide, rayon des gouttelettes, *etc.*) et par les expériences en laboratoire documentant la réactivité chimique (constantes cinétiques, produits réactionnels, *etc.*), les processus microbiologiques et les échanges entre phases (constantes de Henry, *etc.*) comme données d'entrée du modèle. Le modèle offre la possibilité d'étudier les interactions entre les différents processus bio-physico-chimiques et de faire le lien entre les mesures de laboratoire et les mesures de terrain.

INTRODUCTION

Les modèles de chimie du nuage se doivent de représenter le plus fidèlement possible les processus se déroulant dans les différentes phases de l'atmosphère. Cela se traduit par une représentation détaillée de la réactivité chimique à la fois dans les phases gaz et aqueuse. Actuellement, les modèles de chimie du nuage décrivent les transformations en phase gazeuse et aqueuse des espèces inorganiques et organiques (Ervens, 2015). Toutefois, de nombreuses incertitudes demeurent sur les mécanismes de transformation en phase aqueuse de la matière organique et aucun modèle de chimie du nuage ne considère l'effet des microorganismes. Hors il a été démontré en laboratoire que les voies de biodégradation sont compétitives avec les voies de photodégradation des espèces chimiques (Vaïtilingom et al., 2013). Leur prise en compte est nécessaire pour mieux représenter la transformation des espèces dans la phase aqueuse du nuage.

C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrit cette thèse. L'objectif majeur est d'évaluer les processus de transformation chimiques et biologiques qui ont lieu dans la phase aqueuse du nuage à l'aide d'un outil de modélisation développé au Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP). Cet outil a fait l'objet de nombreux développements pour intégrer un mécanisme chimique en phase aqueuse décrivant explicitement les mécanismes d'oxydation des composés organiques, et permettant de tenir compte de l'activité de biodégradation.

Cette thèse s'organise en trois chapitres. Le premier chapitre décrit les espèces chimiques (inorganiques, organiques et les métaux de transition), ainsi que les populations microbiennes (nombre, viabilité des cellules, souches bactériennes, *etc.*) qui ont été identifiées et mesurées dans les eaux nuageuses. Les transformations chimiques et la contribution des bactéries à la transformation des espèces chimiques sont ensuite présentées. Enfin, la troisième et dernière partie détaille les moyens à disposition (mesures *in situ*, expériences de laboratoire, outil de modélisation) pour l'étude des processus bio-physico-chimiques du milieu nuageux.

Le deuxième chapitre introduit le modèle de chimie du nuage développé dans le cadre de ma thèse. Il présente dans une première partie le mécanisme chimique en phase gaz, puis le nouveau mécanisme en phase aqueuse CLEPS (Cloud Explicit Physico-chemical Scheme) basé sur un protocole chimique, et enfin le couplage de ces deux mécanismes. La suite de ce chapitre décrit la structure numérique du modèle de chimie du nuage et comment ce nouveau modèle a été évalué à travers la simulation d'un évènement nuageux idéalisé. Enfin, un module de microphysique chaude a été couplé au modèle de chimie du nuage afin de simuler des évènements nuageux réels et le modèle a également été amélioré afin de prendre en compte les cinétiques de biodégradation. Ces développements techniques sont présentés à la fin de ce chapitre.

Le troisième chapitre décrit les résultats obtenus au cours de cette thèse et est organisé en trois sous parties. Les deux premiers travaux présentés ont pour objectif d'évaluer le mécanisme chimique à l'aide de comparaisons entre des expériences d'irradiation réalisées en laboratoire et la simulation de ces expériences. Le premier travail a pour but l'évaluation de la vitesse de production des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse du nuage. Ce radical est considéré comme l'oxydant le plus efficace de la matière organique. Cette étude a pour objectif de quantifier les sources de production de ces radicaux dans la phase aqueuse du nuage à l'aide du modèle. Le deuxième travail concerne l'évaluation des voies d'oxydation et des constantes de réactivité d'une espèce chimique, le tartronate et de ses produits d'oxydation. L'objectif de ce travail est de valider les hypothèses formulées lors de la construction du nouveau mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS. La

dernière partie de ce chapitre a pour but d'étudier et de quantifier l'efficacité des voies chimiques et biologiques dans la dégradation de composés chimiques ciblés reconnus pour moduler l'activité microbienne dans la phase aqueuse du nuage : les acides acétique et formique, le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène. Pour cela, la simulation d'un évènement nuageux idéalisé sera réalisé afin d'évaluer les vitesses des processus radicalaire et microbiologique. Les vitesses de biodégradation sont évaluées en laboratoire et implémentées dans le modèle. L'effet des paramètres environnementaux comme la température et le flux actinique seront testés dans le but d'évaluer la capacité des microorganismes à être des acteurs majeurs dans les transformations atmosphériques de ces composés chimiques.

CHAPITRE 1 : COMPOSITION DE L'EAU NUAGEUSE ET PROCESSUS DE TRANSFORMATION

Le premier objectif de ce chapitre est de présenter la composition chimique et microbiologique de la phase aqueuse du nuage. En deuxième partie, nos connaissances sur les processus de transformations des composés chimiques par la chimie et la microbiologie seront détaillées. Enfin, les moyens à disposition (mesures *in situ*, laboratoire, modèle) pour étudier cette composition et ces transformations biologique et chimique seront présentés. Mon travail de thèse repose sur le développement et la validation d'un nouvel outil de modélisation permettant de simuler les processus bio-physico-chimiques nuageux. De ce fait, les avancées/développements des modèles de chimie du nuage seront plus particulièrement détaillés dans cette dernière partie.

1.1. COMPOSITION CHIMIQUE ET MICROBIOLOGIQUE DE LA PHASE AQUEUSE DU NUAGE

1.1.1. Composition chimique du nuage

On retrouve dans la phase condensée du nuage une multitude d'espèces chimiques parmi lesquelles des composés organiques, inorganiques, des métaux, et des oxydants comme le peroxyde d'hydrogène et des espèces radicalaires à courte durée de vie. Ces composés peuvent provenir de la dissolution de la fraction soluble des aérosols ou encore du passage par transfert de masse des composés gazeux dans les gouttelettes de nuage. Ils peuvent également être formés par les processus d'oxydation et/ou d'accrétion qui se déroulent dans la phase aqueuse du nuage. Les concentrations mesurées de ces espèces chimiques sont hautement variables en fonction des conditions environnementales (origine des masses d'air, site de prélèvement, saison, *etc.*). La suite de ce chapitre décrit la composition chimique des nuages (espèces chimiques détectées et quantifiées, analyse des sources et des puits de ces composés) caractérisés *in situ* sur différents sites de mesures dans le monde.

1.1.1.1. LES COMPOSÉS INORGANIQUES

On recense dans la phase aqueuse du nuage une multitude d'espèces chimiques parmi lesquelles des composés inorganiques sous forme d'ions mais aussi de radicaux. Parmi les espèces ioniques, les ions nitrate (NO_3^{-1}) , sulfate (SO_4^{-2}) , chlore (CI^{-}) , sodium (Na^+) , ammonium (NH_4^+) , potassium (K^+) , magnésium (Mg^{2+}) et calcium (Ca^{2+}) sont majoritairement présents et couramment mesurés dans la phase aqueuse des nuages (principalement par chromatographie ionique) depuis maintenant une trentaine d'années (Budhavant et al., 2014; Decesari et al., 2005; Deguillaume et al., 2014; Guo et al., 2012; Hutchings et al., 2009; Li et al., 2017; Moore et al., 2004; Seinfeld and Pandis, 2006). Ces composés chimiques proviennent de différentes sources dans l'atmosphère à la fois naturelles et anthropiques. Ils sont transférés dans la phase aqueuse du nuage par dissolution des particules qui servent de noyaux de condensation et par transfert des espèces chimiques en phase gazeuse dans les gouttelettes en fonction de leur solubilité. Ils peuvent également être produits en phase aqueuse par

réactivité chimique. Leur concentration est très variable en fonction du site de mesures (proche ou éloigné des sources d'émissions, en troposphère libre ou en couche limite) et des conditions environnementales (température, intensité du flux solaire, *etc.*). La composition chimique des nuages mesurés sur un site dépend également de l'origine des masses d'air, notamment pour des sites se trouvant en troposphère libre (Tableau 1). La plupart des composés inorganiques peuvent participer à la chimie des nuages et être transformés/produits lors de leur passage dans les nuages. Par exemple, la réactivité en phase aqueuse aboutit à la formation d'acides forts inorganiques comme l'acide nitrique ou l'acide sulfurique qui vont acidifier l'eau nuageuse.

Sources des espèces ioniques inorganiques

Les ions sodium (Na⁺) et chlorures (Cl⁻) proviennent principalement des cristaux de sels marins (Na₂SO₄ et NaCl). Ces cristaux sont émis sous forme particulaire et peuvent ensuite se solubiliser en phase aqueuse. L'incinération d'ordures ménagères et l'érosion des sols peuvent également être des sources de composés chimiques contenant du sodium (Seinfeld and Pandis, 2006). La dissolution des cristaux de sels de mer NaCl est une source d'ions chlorures mais ces derniers peuvent également se dissoudre en phase aqueuse à partir d'autres composés inorganiques émis en phase gazeuse tels que le chlorure de potassium KCl (feux de biomasse), l'acide chlorhydrique HCl (émissions anthropiques par les procédés industriels et les émissions naturelles comme les éruptions volcaniques) et plus minoritairement le chlorométhane CH₃Cl. Ce dernier est notamment produit par l'activité biologique dans les océans (McCulloch et al., 1999; Shapiro et al., 2007) mais surtout par des sources continentales (Keppler et al., 2005) telles que la combustion de biomasse (Andreae and Merlet, 2001; Lobert et al., 1999), les marais salants (Rhew et al., 2000), et la végétation tropicale (Yokouchi et al., 2002). Son temps de vie dans l'atmosphère (temps de vie de l'ordre de l'année) lui permet d'atteindre la stratosphère et de jouer un rôle dans le cycle de l'ozone stratosphérique.

Les ions alcalins et alcalino-terreux comme le potassium (K^+), le magnésium (Mg^{2+}), et le calcium (Ca^{2+}) proviennent essentiellement de la dissolution de la fraction minérale d'aérosols originaires du sol et des embruns marins. Les sels comme KCl, $MgCl_2$ et $CaCl_2$ d'origine marine, conduisent après dissolution dans la phase aqueuse des nuages à la formation de ces ions.

A la différence des ions cités précédemment qui ont plutôt une origine naturelle, les ions nitrate, ammonium et sulfate sont aussi produits par les émissions anthropiques de gaz et de particules qui se dissolvent en phase aqueuse (volatilisation de fertilisants agricoles, combustion de biomasse) (Asman et al., 1998; Bouwman et al., 1997; Walker et al., 2004). La source principale des ions nitrates (NO₃⁻) en phase aqueuse est l'acide nitrique (HNO₃) qui se solubilise depuis la phase gaz. Cet acide fort provient de différentes sources. En phase gazeuse, l'acide nitrique est formé à partir de l'oxydation des NO_x (NO et NO₂) (Elliott et al., 2007). En phase aqueuse, l'acide nitrique provient de la réaction entre l'acide pernitrique (HNO₄) et l'ion bisulfite (HSO₃⁻) ou de l'hydrolyse de N₂O₅ (Leriche et al., 2003). Enfin, les ions nitrates peuvent également provenir de la dissolution de la fraction soluble des aérosols d'origine anthropique. L'espèce inorganique NH₄NO₃ présente dans la phase particulaire se dissocie en phase aqueuse pour donner des ions nitrate et ammonium (Lin et al., 2006).

Les ions ammonium (NH_4^+) proviennent de la dissolution de l'ammoniaque gazeux (NH_3) (Walker et al., 2004) mais également de la dissolution de la fraction soluble des particules d'aérosols

anthropiques contenant de l'ammonium $(NH_4NO_3 \text{ et } (NH_4)_2SO_4 \text{ principalement})$, ces deux composés provenant de la conversion gaz-particules des espèces précurseurs gazeuses NH_3 , $HNO_3 \text{ et } H_2SO_4$ (Sellegri et al., 2003a). Les sources d'ammoniaque gazeux sont majoritairement anthropiques et proviennent par exemple de la volatilisation de fertilisants agricoles, mais également des feux de biomasse et de la décomposition bactérienne de la matière organique (Asman et al., 1998; Bouwman et al., 1997; Walker et al., 2004). Les études montrent que ces sources notamment celles liées à l'activité agricoles demeurent encore méconnues (Petetin et al., 2016).

Les ions sulfate $(SO_4^{2^-})$ en phase aqueuse peuvent avoir une origine marine par la dissolution du sulfate présent dans les sels de mer, sous la forme de Na₂SO₄ ("sea-salt sulfate") (Seguin et al., 2011). L'activité anthropique est également une source importante de sulfate par différentes voies. L'oxydation du dioxyde de soufre (SO₂) gazeux aboutit à la formation d'acide sulfurique (H₂SO₄) qui se solubilise en phase aqueuse. Cette source anthropique est la source majeure des ions sulfates en phase aqueuse (Chin et al., 1996). Le sulfate peut également provenir de la dissolution de la fraction soluble des aérosols contenant du (NH₄)₂SO₄. L'oxydation des ions sulfites SO₃²⁻ (produits lors de la dissolution du dioxyde de soufre dans les gouttelettes) en présence de peroxyde d'hydrogène H₂O₂, d'acide pernitrique HNO₄ ou d'ozone O₃ peut conduire à la formation d'ions sulfate en phase aqueuse. Il existe également une voie indirecte de formation d'ions sulfate initié par l'oxydation des sulfites par le radical hydroxyle (HO[•]), le radical (Cl₂[•]) et l'ion ferryle (FeO²⁺) et catalysée par les métaux de transition (fer et manganèse) mais qui demeure minoritaire même à concentrations en métaux élevées (Deguillaume et al., 2004).

Les espèces ioniques contrôlent en partie les propriétés physico-chimiques de la phase aqueuse du nuage, en particulier les espèces soufrées et azotées qui contrôlent l'acidité, le potentiel oxydant et par conséquent la réactivité en phase aqueuse (Monks et al., 2009; Shen et al., 2012). Dans le but de quantifier ces composés inorganiques, des campagnes de mesures spécifiques ont été réalisées sur différents sites de mesures dans le monde. Ces campagnes ont permis de déterminer les concentrations des espèces chimiques et d'étudier spécifiquement les effets des sources de polluants, des propriétés microphysiques du nuage (contenu en eau, taille des gouttes, *etc.*), de la réactivité photochimique, *etc.*

Les mesures montrent de très fortes variabilités de la composition et de la concentration de la phase aqueuse du nuage. Elles sont contrôlées par les émissions de composés gazeux lors du transport de la masse d'air, par la microphysique nuageuse (dilution/concentration) et par les transformations biophysico-chimiques des composés chimiques solubles. Le Tableau 1 résume quelques mesures récentes de concentrations des principaux ions inorganiques réalisées sur plusieurs sites d'échantillonnage entre 2002 et 2017.

Les données montrent en premier lieu une grande variabilité entre les sites qui peuvent être sous l'influence de différentes sources anthropiques et/ou naturelles (d'origine marine ou continentale). Les concentrations en NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} sont par exemple très importantes au Mont Taï en Chine (1900, 909 et 460 μ M en moyenne sur 39 échantillons, respectivement). Ce site est sous l'influence régulière de masses d'air polluées venant du nord, avec des sources de pollution telles que les activités agricoles et d'élevage expliquant de ce fait les fortes concentrations en NH_4^+ (Cai et al., 2015; Xu et al., 2016), par exemple. Les études de Deguillaume et al. (2014) pour des nuages pollués et de Błaś et al. (2008) pour des nuages échantillonnés dans la région appelée le "black triangle" font

le même constat. Cette région est un carrefour entre l'Allemagne, la Pologne et la République Tchèque et est l'une des régions les plus industrialisées d'Europe. En comparaison, des sites de fond (i.e. loin des sources de pollution) comme le Mont Smücke (Allemagne) et le Mont Rax (Autriche) montrent des concentrations moyennes de ces ions inorganiques beaucoup plus faibles (43 et 82 µM pour SO₄²⁻, 164 et 136 μ M pour NO₃⁻ et 216 et 230 μ M pour NH₄⁺). Gioda et al. (2009) et Reyes-Rodríguez et al. (2009) ont échantillonné des masses d'air provenant de l'océan Atlantique à Puerto Rico et ont montré des concentrations en ions Na⁺ et Cl⁻ très importantes (476 et 362 μM respectivement pour les ions Na⁺ et 446 et 384 μ M pour les ions Cl⁻ résultant des sources marines. Les observations faites au puy de Dôme pour les masses d'air d'origine marine et hautement marine sont en accord avec celles de Gioda et al. (2009) et Reyes-Rodríguez et al. (2009). Les ions chlorure sont également en concentration très importante dans les masses d'air polluées (concentrations comprises entre 70 et 97 μM dans les études de Błaś et al. (2008), Deguillaume et al. (2014) et Li et al. (2017). Cela s'explique par leur origine anthropique due à la dissolution de HCl gazeux dans la phase aqueuse (McCulloch et al., 1999; Shapiro et al., 2007). On retrouve dans les nuages continentaux des concentrations en ions calcium (Ca²⁺) relativement fortes (concentrations comprises entre 10 et 15 µM dans les études de Löflund et al. (2002), Deguillaume et al. (2014) et van Pinxteren et al. (2015). Cela est dû à une forte contribution des sources terrestres puisque les ions calcium proviennent également de la dissolution de particules émises lors de l'érosion des sols contenant CaSO₄ ou CaCO₃. Pour les nuages hautement marins, l'eau est enrichie par les sels formés comme CaCO₃ à partir de l'évaporation des embruns, ce qui conduit à une forte concentration en Ca^{2+} (Deguillaume et al., 2014).

Les concentrations en espèces inorganiques dépendent fortement de l'origine des masses d'air qui peuvent être hautement variable sur un même site. Cela est typiquement le cas du site du puy de Dôme (France) qui a l'avantage d'être en troposphère libre la majeure partie du temps. Cela permet d'échantillonner des masses d'air qui ne sont pas sous l'influence des sources locales et qui ont été transportées sur de grandes distances. Afin de classifier les masses d'air, une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée en utilisant des paramètres qui définissent les propriétés physicochimiques de l'échantillon et qui sont des traceurs de l'origine des masses d'air : le pH et la concentration des ions Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ et SO₄²⁻. Les données physico-chimiques de chaque évènement nuageux ont permis de distinguer quatre catégories de masses d'air. Le premier groupe présente de fortes concentrations en ions Na⁺ et Cl⁻ et est défini comme "hautement marin". Le</sup>second groupe est caractéristique de masses d'air "marines" avec une concentration en ions moins forte que le groupe hautement marin mais avec un pH toujours relativement élevé. Les événements nuageux restants présentent des concentrations en ions NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄⁻² caractéristiques de masses d'air dites continentales avec des degrés d'anthropisation plus ou moins forts. On sélectionne alors deux groupes: les événements "continentaux" et les événements "pollués" qui présentent de plus fortes concentrations en ion NO_3^- dont les principales sources sont d'origine anthropique. La configuration du puy de Dôme permet de comparer les concentrations de chaque espèce ionique mesurée sur ce site et de les comparer à d'autres sites d'échantillonnage sous différentes influences. Par exemple, les mesures en ions Cl⁻ et Na⁺ pour les masses d'air hautement marines (concentrations moyennes égales à 238 et 286 μ M pour Cl⁻ et Na⁺ respectivement) peuvent être comparées aux mesures obtenues à Porto Rico pour des masses d'air océanique. Les mesures en ions sulfate et nitrate pour les masses d'air classifiées comme polluée au puy de Dôme sont dans les mêmes ordres de grandeurs que les mesures effectuées dans les Vosges (Herckes et al., 2002; Lammel and Metzig, 1991) qui est un site continental mais sous l'influence de sources additionnelles anthropiques.

De plus, certaines campagnes internationales comme FEBUKO ("Field Investigations of Budgets and Conversions of Particle Phase Organics in Tropospheric Cloud Processes") (Herrmann et al., 2005a) ou encore HCCT ("Hill Cap Cloud Thuringia") (Spiegel et al., 2012) ont été organisées afin de déterminer les transformations des composés chimiques sous différentes phases (particule, gaz, liquide) au cours de cycles nuageux. Van Pinxteren et al. (2015) ont réalisé des mesures multiphasiques d'ions inorganiques en amont, au sommet (en nuage) et en aval du Mont Smücke en Allemagne. Ces mesures ont permis d'évaluer la variabilité des propriétés chimiques et physiques des particules d'aérosol avant et après la formation du nuage orographique au sommet de la montagne. Les analyses réalisées durant HCCT-2010 ont conduit à plusieurs conclusions. Premièrement, il est apparu que les concentrations en phase aqueuse ne sont pas contrôlées par les paramètres microphysiques tels que le contenu en eau liquide (LWC) mais par l'origine de la masse d'air. La corrélation entre le LWC et les concentrations en soluté dans la phase aqueuse du nuage avait longtemps été discutées pour les composés inorganiques mais il est très difficile de définir des relations robustes entre ces deux paramètres (Aleksic and Dukett, 2010; Elbert, 2000; Kasper-Giebl, 2002). La variabilité des concentrations en soluté est principalement causée par la variabilité de la composition des CCN et de la concentration des gaz solubles. Le phénomène de nucléation et la phase gazeuse contribuent tous les deux aux concentrations mesurées en sulfates et en nitrates qui sont les deux espèces ioniques majoritaires dans cette étude. Les travaux de Henning et al. (2014) issus de la même campagne de mesures ont porté sur l'hygroscopicité des particules d'aérosol. Les résultats ont montré que les processus se déroulant dans le nuage améliorent l'activité des CCN. Une explication possible à l'augmentation de l'hygroscopicité est l'enrichissement de matériel plus hygroscopique pendant la durée du vie du nuage reliée à la production des nitrates et sulfates (Harris et al., 2014). La dissolution de H₂SO₄, le piégeage des particules ultra fines dans les nuages ainsi que l'oxydation de SO₂ aqueux par H₂O₂ ont été identifiés comme les processus de formation de sulfates dans les nuages.

CHAPITRE 1 : COMPOSITION DE L'EAU NUAGEUSE ET PROCESSUS DE TRANSFORMATION

	Concentration (μM)	(D	Puy de Fra Peguillaume	e Dôme, I nce e et al., 20:	14)	Mont Smücke, Allemagne (van Pinxteren et al., 2015)	Mont Rax, Autriche (Löflund et al., 2002)	Vosges, France (Herckes et al., 2002)	Szrenica, Pologne (Błaś et al., 2008)	Mont Tai, Chine (Li et al., 2017)	East Peak, Puerto Rico (Reyes-Rodríguez et al., 2009)	East Peak, Puerto Rico (Gioda et al., 2009)
Nb éch.		6	46	66	16	60	45	NC	NC	39	9	12
Туре		Р	С	М	HM	С	C	C/P	Р	Р	м	М
	Моу	69,4	35,0	25,3	238,2		16,0 143,0			81,7	384,0	446,1
Cl	Min	3,9	4,8	0,5	81,4	30,0		96,7	16,9	151,0	166,3	
	Max	203,3	146,8	133,5	409,5					329,6	841,0	681,8
SO ₄ ²⁻	Моу	59 <i>,</i> 9	48,9	14,2	39,7					460,4	34,0	27,3
	Min	35,2	13,2	1,9	9,4	43,0	82,0 149,0	149,0	68,3	109,4	23,0	14,5
	Max	85,5	109,2	38,6	130,8					2635,0	50,5	42,0
	Моу	416,6	110,9	24,8	59,3					909,7	28,0	11,2
NO ₃ ⁻	Min	310,0	31,9	0,8	9,7	164,0	136,0 181,0	177,4	43,5	19,0	2,9	
	Max	516,5	297,9	93,2	231,8					8685,0	37,0	29,1
	Моу	233,1	145,1	43,2	88,4	216,0			276,0 189,5	1900,0	7,0	5,3
NH_4^+	Min	151,0	72,7	6,0	28,6		230,0 276	276,0		288,9	1,0	3,4
	Max	376,3	339,6	96,2	219,6					7961,0	13,0	7,5
	Моу	44,4	34,4	25,7	286,3	35,0	16,0 175,0		39,0	362,0	476,8	
Na⁺	Min	1,0	5,6	0,4	110,8			175,0	100,9	BDL	158,0	174,6
	Max	171,9	122,8	127,5	678,6					126,0	738,0	685,0
	Моу	18,2	5,0	3,0	19,9					33,3	56,0	10,4
K⁺	Min	2,1	BDL	BDL	5,2	6,1	7,0 5	57,0	20,7	BDL	27,0	7,2
	Max	71,6	35,3	20,5	159,4					166,7	116,0	14,7
	Моу	3,8	6,6	3,9	23,5				29,2	5,0	54,5	
Mg ²⁺	Min	0,3	0,0	0,0	4,2	5,1	11,0	26,0	13,6	8,3	3,0	19,9
	Max	13,5	39,2	32,5	47,9	1				125,0	8,5	77,7
	Моу	52,6	14,5	8,6	29,7					147,5	25,0	12,5
Ca ²⁺	Min	0,4	BDL	BDL	2,7	9,8	11,0	60,0	32,4	BDL	22,0	6,9
	Max	259,7	77,8	61,6	55,2					980,0	30,5	16,8

Tableau 1: Concentrations (maximales, minimales et moyennes) des principaux ions inorganiques pour différents sites d'échantillonnage. Les sites sont classés selon le type de masse d'air (P : pollué, C : continental, M : Marin, HM : Hautement Marin). Le nombre d'échantillons analysés est également indiqué.

1.1.1.2. Les composés organiques

De nombreux composés organiques sont émis dans l'atmosphère par différentes sources gazeuses et particulaires d'origine anthropique ou naturelle. Selon leur solubilité, les espèces gazeuses directement émises dans l'atmosphère peuvent se dissoudre en phase aqueuse. En phase gaz, ces espèces chimiques peuvent aussi subir des transformations par voies chimiques et photochimiques qui conduisent à l'oxygénation de ces composés. Ces espèces chimiques couramment appelées composés organiques volatiles oxygénés (COVOs) sont généralement plus solubles et moins volatiles que leurs précurseurs et se dissolvent en phase aqueuse (Ervens et al., 2004a). La matière organique dans la phase liquide du nuage peut également provenir de la dissolution de la fraction soluble des aérosols servant de noyaux de condensation (WSOC : "Water Soluble Organic Carbon"). De nombreuses études cherchent à caractériser la matière organique particulaire (Chalbot et al., 2016; Kiss et al., 2002; Sullivan et al., 2004; Zhu et al., 2015). Elles ont évalué la présence d'acides mono et di-carboxyliques, d'acides aminés, de sucres, de composés carbonylés, *etc.*; mais une grande partie de cette fraction organique soluble demeure méconnue.

En raison de ces nombreuses sources et de la myriade de composés solubles depuis la phase gazeuse en phase aqueuse, celle-ci est constituée d'une multitude de composés organiques. Actuellement, on estime à 20% la partie des composés organiques caractérisés en phase aqueuse (Deguillaume et al., 2014; Herckes et al., 2013; van Pinxteren et al., 2005). Parmi les familles de composés organiques identifiées, on recense des acides carboxyliques, des composés carbonylés (aldéhydes et cétones), des alcools et des acides aminés. Des composés comme des molécules aromatiques ont également été détectés dans l'eau de pluie et de nuage. Des composés chimiques de type "HUmic LIke Substances" (HULIS) possédant un grand nombre de fonctions chimiques (Baduel et al., 2010; Stone et al., 2009) ont également été identifiés. Récemment, des études ont confirmé la complexité de la phase liquide atmosphérique par des mesures de spectrométrie de masse haute résolution (HRMS : High-Resolution Mass Spectrometry). Les travaux de Mazzoleni et al. (2010) et de Mead et al. (2013) ont respectivement étudié la composition chimique d'échantillons de brouillard et de pluie. Il n'existe actuellement qu'une seule étude qui a analysé la composition de la phase aqueuse du nuage par HRMS. Il s'agit de l'étude de Zhao et al. (2013) qui a analysé deux échantillons d'eau nuageuse surfondue collectés au Storm Peak (Colorado) et a assigné près de 3000 formules moléculaires. La matrice organique analysée est hautement complexe et présente des similitudes avec la fraction organique des aérosols secondaires. Ils montrent également la présence de traceurs de feux de biomasse. Ces moyens analytiques performants ont permis de détecter la présence de molécules d'origine biologique (biopolymères, cellulose, lipides, etc.) et de molécules potentiellement toxiques comme des composés aromatiques ou des phénols. La présence de composés oxygénés et d'oligomères a également été mise en évidence ce qui suggère leur formation par réactivité chimique en phase aqueuse. Ces mesures permettent donc d'identifier de nouvelles molécules dans la phase liquide atmosphérique et ainsi d'étendre le champ d'étude de la composition chimique de l'eau nuageuse. Toutefois, ces techniques ne permettent pas de quantifier les composés et une approche ciblée est nécessaire (par chromatographie par exemple) pour évaluer les concentrations (Herrmann et al., 2015).

Dans la suite, les mesures des espèces organiques historiquement identifiées en phase aqueuse sont présentées (carbone organique total, acides carboxyliques et composés carbonylés). Les

développements analytiques récents ont permis de quantifier de nouvelles molécules comme des acides aminés ou des HULIS et ces familles d'espèces chimiques sont présentées dans un second temps.

a) Carbone Organique Total (COT)

La mesure du carbone organique total (COT) correspond à la quantité de matière organique dans l'eau qui résulte des substances organiques dissoutes (COD : carbone organique dissout) et encore présentes en phase particulaire (i.e. non soluble). Le COD est analysé dans des échantillons filtrés. De nombreuses études ont quantifié la concentration en carbone organique total (COT) dans les échantillons d'eau nuageuse sur différents sites de prélèvement (Tableau 2). Les valeurs sont très variables en fonction du site de mesure et de l'origine des masses d'air. Les plus fortes concentrations de COT ont été reportées dans des masses d'air polluées, notamment à 1500m d'altitude au Mont Taï en Chine (entre 100 et 200 mgC L⁻¹) (Desyaterik et al., 2013; Wang et al., 2011). Cette valeur importante de COT était principalement le résultat de la dissolution de composés émis lors des feux liés à l'activité agricole (Desyaterik et al., 2013). Les plus faibles concentrations moyennes ont été détectées pour des sites d'échantillonnage recevant des masses d'air d'origine marine. Reyes-Rodríguez et al. (2009) ont mesuré le COT dans l'eau nuageuse d'origine marine, celuici était compris entre 0,15 et 0,66 mgC L^{-1} et le COD était compris entre 0,13 et 0,65 mgC L^{-1} , ce qui montre qu'une fraction significative du COT est composée d'espèces organiques solubles. Sur le site continental de Whistler au Canada, les composés organiques proviennent principalement des émissions biogéniques et la matière organique dissoute résulte de la transformation chimique de ces composés lors du transport des masses d'air (Ervens et al., 2013).

Les études menées au puy de Dôme confirment ces résultats (Deguillaume et al., 2014). Pour des masses d'air polluées, la valeur moyenne du COD est égale à 12,42 mgC L⁻¹ et est significativement supérieure aux valeurs obtenues pour les trois autres catégories de masse d'air (continental : 5,51, marin : 3,28 et hautement marin : 4,83 mgC L⁻¹). Pour ce site, les valeurs de COT et de COD sont proches, révélant la forte solubilité de la matière organique atmosphérique dans ces échantillons. Toutefois, cette conclusion ne peut pas être généralisée car du matériel insoluble peut être présent en phase aqueuse comme de la suie ou des résidus insolubles organiques ou inorganiques. Plusieurs études ont évalué la fraction du carbone organique insoluble à l'intérieur des gouttelettes d'eau nuageuse en mesurant simultanément le COT et le COD (Capel et al., 1990; Collett Jr et al., 2008; Herckes et al., 2002; Reyes-Rodríguez et al., 2009). Facchini et al. (1999) ont identifié qu'en moyenne, 46% du carbone organique était soluble contre 54% du carbone organique insoluble dans les eaux de brouillard dans la vallée du Po. Raja et al. (2008) ont reporté des valeurs moyennes qui indiquent une fraction soluble de carbone organique proche de 90%. La variabilité de cette fraction organique insoluble est principalement reliée à l'origine de la particule qui sert de CCN.

De la même façon que pour les composés inorganiques, la variabilité des teneurs en COD est contrôlée par les émissions de composés gazeux lors du transport de la masse d'air, par la microphysique nuageuse (dilution/concentration) et par les transformations bio-physico-chimiques des composés chimiques solubles (Herckes et al., 2013). Une corrélation concernant de faibles concentrations en COD pour un fort contenu en eau liquide a été proposée dans l'étude de Herckes et al. (2002) mais cette relation n'était pas linéaire. De même, la corrélation entre le contenu en eau liquide et le COT a été analysée dans l'étude de Herckes et al. (2013) pour plusieurs sites présentant

les mesures adéquates. Aucune relation n'a été clairement montrée sur l'ensemble des sites de mesures (Davis (Californie) et Whistler (Canada) (Ervens et al., 2013), Angiola (Californie) (Herckes et al., 2002), East Peak, (Puerto Rico) (Reyes-Rodríguez et al., 2009), San Pedro (Californie) (Erel et al., 1993) et Duebendorf (Suisse) (Capel et al., 1990)) présentant de grandes variabilités de teneur en COD. Sur un même site, aucune tendance nette à une diminution du COD pour des contenus en eau plus forts n'est observée.

Sitor	Origina	Concentrations du COT (mgC L ⁻¹)				
51(5)	Ongine	Моу	Min	Max		
	Р	12,4	4,8	25,0		
Puy de Dôme, France*	С	5,5	2,0	15,5		
(Deguillaume et al., 2014)	м	3,3	0,3	15,5		
	НМ	4,8	2,5	10,3		
Mont Taï, Chine	D	NC	100.0	200.0		
(Desyaterik et al., 2013)		NC	100,0	200,0		
Fresno, US	р	NC	12.0	35.0		
(Wang et al., 2013)		NC	12,0	55,0		
Mont Taï, Chine	Р	19 5	1 0	153 1		
(Wang et al., 2011)	ľ	10,5	1,0	133,1		
Mont Schmücke, Allemagne	C	0.2	29	18.6		
(Hutchings et al., 2009)	C	9,2	2,9	10,0		
Mont Rax, Autriche	C	57	10	14.0		
(Löflund et al., 2002)	C	5,7	1,0	14,0		
Mont Whiteface, US	C	NC	2.4	26.8		
(Arakaki and Faust, 1998)	C	NC	2,4	20,0		
Sites variés, US*	C	12.0	3.0	18.0		
(Anastasio et al., 1994)	C	12,0	3,0	10,0		
Puy de Dôme, France	м	28	0.6	87		
(Bianco et al., 2015)		2,0	0,0	0,7		
East Peak, Puerto Rico	м	0.4	01	07		
(Reyes-Rodríguez et al., 2009)		U,-	0,1	0,7		

Tableau 2: Concentrations (maximales, minimales, moyennes) en COT mesurées sur divers sites d'échantillonnage pour différents types de masses d'air (P : pollué, C : Continental, M : Marin, HM : Hautement Marin), NC : Valeurs non déterminées. *Valeurs correspondant au Carbone Organique Dissout (COD).

b) Les acides carboxyliques

Parce qu'ils ont un faible poids moléculaire et une forte polarité, les acides carboxyliques sont solubles dans l'eau et représentent, avec les composés carbonylés une fraction majeure du carbone organique total dans les eaux de brouillard, les précipitations et les eaux nuageuses (Chebbi and Carlier, 1996).

Les mesures *in situ* montrent que les acides carboxyliques contribuent significativement au COD. Au Mont Rax (Autriche), Löflund et al. (2002) montrent que les acides mono-carboxyliques (acétique et formique) sont majoritaires dans ses prélèvements et représentent 9,3% du COD. En ajoutant les acides di-carboxyliques mesurés, ce pourcentage passe à 11%. Ce résultat est similaire à l'estimation (7 à 15%) de la contribution des acides (acétique, formique, oxalique, malonique, pyruvique) au COD menée au mont Whiteface par Khwaja (1995). Dans Deguillaume et al. (2014), les acides
carboxyliques représentent 9 à 12% du DOC avec une prépondérance de l'acide acétique (29 à 70% du total des acides carboxyliques selon le type de masse d'air) et de l'acide formique (15 à 47%). Les acides malonique, succinique, et oxalique sont moins concentrés (environ 20% des acides carboxyliques mesurés). Ces trois études indiquent que les acides di-carboxyliques mesurés contribuent moins au DOC que les acides mono-carboxyliques. Cela peut s'expliquer par le fait que les acides di-carboxyliques proviennent majoritairement de la phase particulaire et ne sont pas ou peu transférés depuis le gaz en phase aqueuse (Ludwig and Klemm, 1988).

Sources et puits d'acides carboxyliques

Les acides carboxyliques présents dans la phase aqueuse peuvent provenir de trois sources différentes. La première source est leur solubilisation depuis la phase gazeuse pour une certaine partie d'entre eux (Chebbi and Carlier, 1996; Keene and Galloway, 1986; Sellegri et al., 2003a), notamment les acides à chaines carbonées courtes (C1-C2). Certains de ces acides carboxyliques sont émis directement en phase gazeuse par des sources biogéniques (les océans et la végétation), des sources naturelles (les incendies de forêts), et anthropiques (combustions fossiles) (Khare et al., 1999; Talbot et al., 1988; Wang et al., 2009). La combustion incomplète des énergies fossiles est une source d'acides mono-carboxyliques (acétique et formique) spécialement dans les zones urbanisées (Kawamura and Kaplan, 1987). Les feux de biomasse conduisent également à l'émission de ces acides mono-carboxyliques (Talbot et al., 1988). Plus généralement, ces acides à chaines carbonées courtes (C1-C2) représentent les acides carboxyliques les plus abondants émis en phase gazeuse (Chebbi and Carlier, 1996; Keene and Galloway, 1986; Sanhueza et al., 1996). Dans la phase gazeuse, ces composés sont également produits par voies photochimiques. L'oxydation des hydrocarbures et de leurs produits de dégradation représentent par exemple une source importante d'acides carboxyliques (Atkinson et al., 2006). Ces acides carboxyliques peuvent se solubiliser en phase aqueuse par transfert de masse (section 2.1.3.4) car ils possèdent de fortes constantes de Henry $(> 10^3 \text{ M} \text{ atm}^{-1})$. Par exemple, le transfert vers la phase aqueuse des acides acétique et formique est efficace en raison de leurs constantes de Henry respectivement égales à 4,1 x 10³ (Sander, 2015) et $8,9 \times 10^3$ M atm⁻¹ (Johnson et al., 1996).

Les acides carboxyliques sont également transférés par dissolution depuis la fraction soluble des particules d'aérosols ("WSOC") qui servent de noyaux de condensation (Saxena and Hildemann, 1996; Shulman et al., 1996). Les acides di-carboxyliques sont principalement issus de cette source car ils sont peu volatils et sont présents dans les phases condensées atmosphériques (Ludwig and Klemm, 1988). Les acides oxalique, malonique, succinique et glutarique sont présents dans les particules émises par les véhicules automobiles (Kawamura and Kaplan, 1987). Certains de ces acides di-carboxyliques se retrouvent également sur les particules émises par la combustion du bois en particulier le malonique et le succinique (Rogge et al., 1998). Les acides oxalique, succinique et malonique sont les trois composés les plus concentrés et les plus mesurés dans la phase particulaire et se retrouvent dans les gouttelettes après dissolution (Kawamura and Ikushima, 1993; Kawamura and Yasui, 2005; Legrand et al., 2005; Sempére and Kawamura, 1994; Wang et al., 2006).

La troisième source d'acides carboxyliques en phase aqueuse est la réactivité chimique dans cette phase des composés organiques. Ces composés sont produits par l'oxydation photochimique de précurseurs organiques (van Pinxteren et al., 2014). L'acide formique est par exemple produit par la réaction entre le formaldéhyde hydraté et les radicaux hydroxyles (HO[•]) (Chameides and Davis,

1983). Les acides acétique et oxalique sont produits par l'oxydation de divers composés organiques. Par exemple, l'oxydation de composés carbonylés comme le glyoxal ou le méthylglyoxal peut conduire à la formation d'acides acétique, formique, oxalique, pyruvique, et glycolique en phase aqueuse (Altieri et al., 2008; Carlton et al., 2007; Ervens et al., 2004a; Tilgner and Herrmann, 2010). L'irradiation d'échantillons d'eau nuageuse en présence de H₂O₂ réalisée par Charbouillot et al. (2012) a également montré une production globale d'acides carboxyliques notamment d'acides acétique et formique. La formation des acides malonique, glyoxylique et oxalique à partir de l'oxydation de l'acide succinique a également été observée durant cette étude. Ces réactions d'oxydation sont nombreuses et rapides et il n'est pas trivial d'estimer les constantes cinétiques des réactions et les produits formés à chaque étape de la réaction. Des modèles de chimie du nuage sont utilisés pour comprendre les voies de dégradation des composés organiques (voir section 1.3.2). Par exemple, Tilgner and Herrmann (2010) ont étudié l'oxydation des composés carbonylés en acides carboxyliques et la dégradation de ces derniers. L'étude a montré que les principaux précurseurs gazeux de l'oxydation en phase aqueuse sont l'éthylène glycol, le glycolaldéhyde et le glycxal, et qu'ils contribuent de manière efficace à la production d'acides carboxyliques comme les acides glycolique, glyoxylique et pyruvique par exemple.

Les principaux puits des acides carboxyliques sont leur réactivité dans la phase aqueuse et le dépôt humide. Les acides carboxyliques subissent des transformations chimiques (oxydation) et photochimiques dans la phase aqueuse du nuage. Leur réactivité est différente en fonction de leurs formes acide et anionique (fonction du pKa) et par conséquent dépend du pH de la phase aqueuse du nuage. La photolyse directe des acides carboxyliques a été peu abordée ; parmi les quelques composés étudiés, l'acide pyruvique est reconnu comme une espèce pouvant absorber efficacement le rayonnement solaire et se photolyser (Reed Harris et al., 2014).

Concentrations des acides carboxyliques

Les techniques analytiques par chromatographie ionique (IC) ou chromatographie en phase liquide (LC) permettent de quantifier la concentration de nombreux acides carboxyliques (Collett Jr et al., 2008; Hutchings et al., 2009; Li et al., 2017). Parmi ces composés, les espèces chimiques comme les acides formique, acétique et oxalique ont été détectés par chromatographie ionique (Bianco et al., 2015; Hegg et al., 2002; Khwaja, 1995; Löflund et al., 2002) dans des échantillons de nuage sur de nombreux sites de mesures en raison de leurs fortes concentrations. Les acides succinique, malonique, maléique, malique, glutarique, *etc.* issus principalement de la dissolution de la fraction soluble de la phase particulaire ont également été détectés en phase aqueuse.

De la même façon que pour les composés inorganiques, les mesures présentent de très fortes variabilités en termes de composition et de concentration. Le Tableau 3 présente les concentrations des principaux acides carboxyliques détectés (acétique, formique, oxalique, malonique et succinique) en phase aqueuse sur différents sites de prélèvement. Ces sites sont représentatifs de masses d'air avec des origines contrastées (continentale, maritime ou polluée). Selon le lieu de l'échantillonnage et l'origine des masses d'air, ces concentrations varient donc fortement de quelques dizaines de nM et à quelques centaines de µM.

Les concentrations des acides carboxyliques mesurées dans les échantillons d'eau nuageuse du puy de Dôme sont similaires à celles mesurées au mont Rax en Autriche (Löflund et al., 2002) et au mont

Schmücke en Allemagne (van Pinxteren et al., 2005) qui sont des sites éloignés de la pollution locale. Les mêmes ordres de grandeur de concentrations en acides carboxyliques sont observés au puy de Dôme pour les nuages dont les masses d'air sont classifiées comme continentales. Pour des masses d'air d'origine marine, ces concentrations restent relativement faibles comme le montrent les mesures de Gioda et al. (2011). Cependant, pour les masses d'air classées comme "hautement marines" échantillonnées au puy de Dôme, les concentrations sont du même ordre de grandeur que les masses d'air continentales ; la même conclusion s'applique pour la mesure du COD (section 1.1.1.2). Ceci s'explique par les émissions marines d'aérosols qui présentent une forte composante organique reliée notamment à l'activité biologique (O'Dowd et al., 2004). Les mesures relevées au Mont Taï en Chine (Li et al., 2017) présentent des concentrations en acides carboxyliques beaucoup plus importantes que sur les sites avec des influences continentales et/ou marines qui sont éloignés des sources de pollution. Par exemple, la concentration moyenne en phase aqueuse en acide formique est de 60.1 µM, tandis que des prélèvements réalisés sur des sites montagneux recevant des masses d'air d'origine plutôt continentale (Mont Smücke en Allemagne et Mont Rax en Autriche) donnent des concentrations moyennes comprises entre 10,5 et 13,5 µM. Les fortes concentrations observées au Mont Taï sont notamment dues aux activités agricoles effectuées dans la plaine de la Chine du Nord.

En plus des grandes variabilités entre les sites de mesures et relatives à l'origine des masses d'air, les concentrations en phase gazeuse et aqueuse d'acides carboxyliques émis à partir de sources primaires sont soumises à des variations journalières et saisonnières. Les études de Chebbi et Carlier (1996) et Khwaja (1995) ont montré une augmentation des concentrations en acides acétique et formique en milieu d'après-midi en phase gazeuse principalement due aux phénomènes d'oxydation photochimiques. Les variations saisonnières quant à elles, montrent des concentrations de ces acides en phase gazeuse et aqueuse plus importantes au printemps et en été (Khare et al., 1999) en raison de la réactivité photochimique plus importante. Celles-ci sont principalement liées aux évolutions de la concentration en isoprène et en monoterpènes, plus importantes à ces périodes de l'année et qui vont subir des processus d'oxydation et/ou réagir avec l'ozone en phase gazeuse (Claeys et al., 2004; Jacob and Wofsy, 1988; Keene et al., 1995; Kesselmeier et al., 2000; Kroll et al., 2006; Sanhueza et al., 1996).

Comme souligné auparavant, les acides carboxyliques les plus abondants dans l'eau nuageuse sont les acides mono-carboxyliques (acétique et formique) suivis des acides oxalique, succinique et malonique. Parmi les di-carboxyliques, l'acide oxalique est toujours reporté comme étant l'acide di-carboxylique le plus abondant dans l'atmosphère usuellement suivi par les acides malonique et succinique (Chebbi and Carlier, 1996; Mader et al., 2004). Ces trois composés comptent en moyenne pour 60 à 80% des diacides mesurés sur la phase particulaire sur les sites européens (Legrand et al., 2007; Müller et al., 2005; van Pinxteren et al., 2014), alors que l'acide oxalique seul peut représenter plus de 60% de ces diacides (Legrand et al., 2007). Contrairement aux acides mono-carboxyliques, l'acide oxalique présent en phase aqueuse n'est pas originaire de la phase gazeuse. De plus, en phase aqueuse, l'acide oxalique crée des complexes avec le fer qui se photolysent par la suite (Deguillaume et al., 2005b) (section 1.2.1.1). Ces deux raisons peuvent probablement expliquer que ces concentrations soient plus faibles par rapport aux acides mono-carboxyliques à chaine courte.

Concentrations (µM)		(De	Puy de Fra guillaume	Dôme, nce e et al., 2	014)	Mont Rax, Autriche (Löflund et al., 2002)	Mont Smücke, Allemagne (van Pinxteren et al., 2005)	Mont Whiteface, USA (Khwaja, 1995)	Mont Tai, Chine (Li et al., 2017)	East Peak, Puerto Rico (Gioda et al., 2011)	
Nb. Éch.		2	23	31	14	45	NC	19	39	NC	
Composés	Туре	Р	С	м	нм	С	С	C/P	Р	м	
Acide Formique	Моу	5,5	13,5	6,3	13,0	13,2	10,5		60,1		
	Min	2,7	0,3	0,8	2,3	1,0	5,0	14,0	8,7	3,0	
	Max	13,7	52,8	29,0	42,4	34,0	39,0	40,0	313,0		
Acide acétique	Моу	17,7	11,0	4,9	12,0	15,5	7,2		68,3		
	Min	3,4	BDL	0,3	1,8	5,0	2,0	5,1	BDL	3,8	
	Max	50,7	41,6	22,2	57,6	38,0	41,0	15,0	248,0		
Acide oxalique	Моу	4,1	4,9	2,1	3,6	4,2	2,0		14,4		
	Min	2,5	0,5	0,2	1,5	0,7	1,2	BDL	6,7	1,4	
	Max	6,9	19,4	7,5	12,0	12,7	5,8	19,0	40,0		
Acide malonique	Моу	1,0	1,6	0,7	1,1	1,9	0,4				
	Min	0,7	0,3	0,3	0,3	0,7	0,0	BDL			
	Max	1,2	7,0	2,9	3,9	2,8	1,0	15,0			
	Моу	1,6	1,8	0,6	1,1	1,3	0,3				
Acide succinique	Min	0,8	0,1	BDL	BDL	0,8	0,0				
	Max	2,3	7,6	3,5	4,5	2,5	1,0				

Tableau 3 : Concentrations (minimales, maximales, moyennes) des acides carboxyliques mesurés dans l'eau nuageuse pour différents sites d'échantillonnage. Les sites sont classés selon le type de masse d'air (P : pollué, C : continental, M : Marin, HM : Hautement Marin). BDL : Below Detection Limit. Le nombre d'échantillons analysés est également indiqué. NC : Non connu.

c) Les composés carbonylés : aldéhydes, cétones

Parmi les composés carbonylés étudiés en chimie atmosphérique, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hydroxyacéthaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal ont été mesurés en phase gazeuse car ils sont produits par l'oxydation de précurseurs à la fois biogéniques et anthropiques et/ou émis primairement dans l'atmosphère. En phase aqueuse, les composés carbonylés, notamment les aldéhydes, ont été étudiés pour leur rôle dans la formation des aérosols organiques secondaires en phase aqueuse ("aqSOA" : aqueous Secondary Organic Aerosol) à travers leur rôle dans les processus d'accrétion (section 1.2.1.2) (Altieri et al., 2008; Ervens and Volkamer, 2010; Tan et al., 2010). Les concentrations en carbonylés mesurées dans l'eau nuageuse ne représentent qu'une petite fraction de la matière organique dans ce milieu: de 0,5 à 1,8 % du COT selon l'origine des masses d'air pour les mesures au sommet du puy de Dôme (Deguillaume et al., 2014) et entre 2 et 3% pour les mesures sur le site de Davis (Californie) et de Whistler (Canada) (Ervens et al., 2013).

Sources et puits des composés carbonylés

La source prédominante des aldéhydes dans l'eau nuageuse est leur transfert de masse depuis la phase gaz où ils sont photo-chimiquement produits ou directement émis par des sources d'origine biogénique comme la végétation (Seco et al., 2008) et les feux de biomasse (Holzinger et al., 1999, 2005) mais également par des sources anthropiques liées à la combustion d'énergie fossile. Le méthylglyoxal et le glyoxal, par exemple, sont produits par l'oxydation d'hydrocarbures anthropiques comme le toluène et l'acétylène (Atkinson and Arey, 2003) et par la photo-oxydation de l'isoprène qui est le composé biogénique le plus émis dans l'atmosphère (Valverde-Canossa et al., 2005). L'acétaldéhyde provient de la combustion d'énergies fossiles, des feux de biomasse, des émissions biogéniques et de l'oxydation des hydrocarbures (Singh et al., 2004). Les sources majeures d'acétone sont la végétation et les océans ainsi que l'oxydation des isoalcanes anthropiques (Jacob et al., 2002). La source la plus importante de formaldéhyde dans la phase gazeuse est l'oxydation du méthane, des hydrocarbures non méthaniques et de l'isoprène. Ces émissions varient de façon journalière et saisonnière. Une augmentation diurne de sa concentration dans des zones rurales et forestières en période estivale a été observée (Crutzen et al., 2000; Kesselmeier et al., 2000; Seco et al., 2008; Solberg et al., 2001; Staffelbach et al., 1991; Trapp et al., 2001). Une fois émis ou photo-produits en phase gazeuse, les composés carbonylés peuvent se dissoudre en phase aqueuse car ils présentent de fortes constantes de Henry effective (> 10^3 M atm⁻¹) (section 2.1.3.4). Le formaldéhyde (HCHO), le glyoxal (CHOCHO) et le méthylglyoxal (CH₃COCHO) par exemple, sont modérément à fortement solubles (constantes de Henry effectives respectivement égales à 3,2 10³, 4,2 10⁵ et 3,7 10³ M atm⁻¹ à 25°C) (Betterton and Hoffmann, 1988; Ip et al., 2009; Sander, 2015) et se dissolvent dans la phase aqueuse du nuage.

Dans les phases gazeuse et aqueuse du nuage, les réactions d'oxydation avec le radical hydroxyle (HO[•]) constituent le puits principal des aldéhydes et conduisent à la formation d'acides carboxyliques (Khare et al., 1999; Legrand et al., 2007). Le glyoxal et le méthylglyoxal sont par exemple des sources d'acides acétique, formique et oxalique (Carlton et al., 2007). La réactivité des composés carbonylés comme le méthylglyoxal et le glyoxal en phase aqueuse peut conduire à la formation d'oligomères qui vont participer à la formation d'aérosols organiques secondaires quand le nuage évapore (Altieri et al., 2008; Ervens and Volkamer, 2010). Le formaldéhyde dissout peut réagir avec les ions sulfites (S(IV)) pour produire de l'hydroxyméthane sulfonate (HMS) (Seinfeld and Pandis, 1998). Ce composé

est peu réactif vis-à-vis d'oxydants tels que H_2O_2 , O_3 , et O_2 , bien qu'il puisse tout de même être oxydé par les radicaux HO^{\bullet} dans les gouttelettes d'eau nuageuse (Kok et al., 1986). Le formaldéhyde est modérément soluble dans l'eau et est présent principalement sous la forme du diol $CH_2(OH)_2$. Cette forme est plus stable en présence de rayonnements solaires par rapport au formaldéhyde en phase gaz mais peut réagir avec les radicaux hydroxyles pour produire de l'acide formique puis du CO_2 et H_2O (Chameides and Davis, 1983; Lelieveld and Crutzen, 1991).

Détection et concentrations des composés carbonylés

Il existe toutefois peu de données de concentrations des aldéhydes en phase aqueuse en raison des difficultés de collecte des nuages et d'analyse de ces composés. Dans l'eau nuageuse, seuls les composés les plus polaires sont fréquemment détectés contrairement aux échantillons gazeux où on obtient un spectre global des composés carbonylés (Müller et al., 2006). Ceci peut s'expliquer par le fait que les aldéhydes et *a fortiori* les cétones sont des espèces volatiles et présentes à l'état de trace (Collett Jr et al., 1990; Igawa et al., 1989; Munger et al., 1995; Pang et al., 2017; Richards, 1995). La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est un outil couramment utilisé pour la détection et la quantification des aldéhydes en dérivatisant ces molécules avec une sonde chimique pour améliorer leur détection. Parmi les agents dérivatisant utilisés, la DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine) est couramment employée (Collett Jr et al., 2008; Cordis et al., 1998; Ervens et al., 2013; Lipari and Swarin, 1982). Toutefois, une pré-concentration de l'échantillon est nécessaire ainsi qu'un grand volume d'échantillon. De plus, la DNPH doit être introduite en fort excès et le temps de réaction permettant la dérivatisation complète est assez long (de l'ordre de quelques jours). D'autres agents de dérivatisation ont été développés comme la DNSAOA (dansylacétamidooxyamine) (Houdier et al., 2011) afin d'améliorer l'identification et la séparation des composés carbonylés.

Les aldéhydes ont pu être mesurés dans différents compartiments aqueux de l'atmosphère : la pluie, le brouillard, la neige et l'eau nuageuse. Dans la phase aqueuse du nuage, les principaux composés carbonylés étudiés ont été le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le glyoxal, le méthylglyoxal, et enfin le glycolaldéhyde. Le Tableau 4 présente des mesures de concentrations en phase aqueuse pour six composés carbonylés (formaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal et méthylglyoxal, hydroxyacétaldéhyde et propionaldéhyde) pour six sites de prélèvement. Les concentrations peuvent atteindre quelques dizaines de µM et présentent une grande variabilité selon le site et le type de masse d'air (polluée, continentale, marine, hautement marine) et les conditions environnementales (saisons, jour/nuit). La quantité de composés carbonylés dans l'eau nuageuse est plus forte pour les nuages pollués et continentaux, reflétant la grande variété de leurs sources d'émission primaires (gaz d'échappement, combustion de biomasse, émissions industrielles) et secondaires (oxydation des hydrocarbures) (Altshuller, 1993; Possanzini et al., 2002). Parmi les composés détectés, le formaldéhyde est le composé le plus concentré suivi du glyoxal et du méthylglyoxal (Deguillaume et al., 2014; Ervens et al., 2013; Igawa et al., 1989; Munger et al., 1995). Cela peut s'expliquer par les nombreuses sources de ce composé en phase gazeuse. Les émissions directes liées aux activités anthropiques représentent la principale source du formaldéhyde en phase gazeuse ce qui peut expliquer qu'il soit plus concentré lors d'évènements nuageux pollués (concentrations moyennes allant de 4,97 µM (Deguillaume et al., 2014) à 55,1 µM (Igawa et al., 1989). Le formaldéhyde représente également un produit terminal dans les processus d'oxydation de nombreux COVs. La concentration des aldéhydes en phase aqueuse est très dépendante de leur concentration en phase gazeuse, à cause de la photolyse et de leur réactivité avec le radical HO[•]. De la même façon, la concentration des aldéhydes dépend aussi de leurs précurseurs qui sont très différents pour des masses d'air anthropiques et biogéniques. L'étude de Ervens et al. (2013) par exemple a montré que les concentrations des composés carbonylés échantillonnés sur le site de Whistler au Canada étaient plus faibles de deux ordres de grandeur que sur le site de Davis en Californie. Le premier est un site montagneux caractérisé par des émissions biogéniques relativement fortes (car proche du parc provincial Garibaldi) tandis que le deuxième reçoit régulièrement des masses d'air sous l'influence de sources anthropiques de la ville de Davis, notamment en hiver (combustion de biomasse, activités agricoles, trafic routier).

Composés	Concentrations (μM)	Puy de Dôme, France (Deguillaume et al., 2014)			2014)	Mont Smücke, Allemagne (van Pinxteren et al., 2005)	Shenandoah National Park, Virginie, USA (Munger et al., 1995)	Raven's Nest, Canada (Ervens et al., 2013)	Henninger Flat, Californie, USA (Igawa et al., 1989)	Mont Tai, Chine (Li et al., 2017)
	Nb. éch.	3	7	11	3	NC	2	8	NC	39
	Туре	Р	C	М	HM	С	C	C	Р	Р
	Моу	5,0	5,1	1,8	2,0		8,9	6,0	55,1	13,3
Formaldéhyde	Min	1,8	0,7	0,1	0,7	0,0	0,1	3,8	45,9	BDL
	Max	9,8	9,8	14,3	4,2	5,0	21,9	10,4	61,5	196,0
	Моу	0,4	0,3	0,2	0,5			3,7	2,65	
Acétaldéhyde	Min	0,1	0,0	0,0	BDL			1,5	1,2	
	Max	1,0	0,6	0,4	1,0			8,5	4,5	
	Моу	0,9	0,7	0,1	0,2	3,9	2,2	1,0	18,0	
Glyoxal	Min	0,4	0,2	0,0	0,0	1,3	0,15	0,8	4,7	
	Max	1,9	2,3	0,7	0,4	11,3	12,4	1,9	31,0	
	Моу	0,2	0,2	0,0	0,0	1,2	0,8	2,0	16,3	
Méthylglyoxal	Min	0,1	0,0	BDL	BDL	0,5	0,3	0,8	8,2	
	Max	0,4	1,1	0,0	0,1	3,3	9,4	7,5	26,9	
	Моу	1,2	0,8	0,1	0,6					
Hydroxyacétaldéhyde	Min	0,4	0,1	0,0	0,3					
	Max	1,8	2,3	0,3	1,2					
	Моу							2,5		
Propionaldéhyde	Min							1,0		
	Max							3,6		

Tableau 4 : Concentrations (maximales, minimales et moyennes) des principaux composés carbonylés mesurés dans l'eau nuageuse pour différents sites d'échantillonnage. Les sites sont classés selon le type de masse d'air (Type de masse d'air: P : pollué, C : continental, M : Marin, HM : Hautement Marin). BDL : Below Detection Limit. Le nombre d'échantillons analysés est également indiqué. NC : Non connu.

d) Les autres composés organiques

La phase aqueuse du nuage est également constituée de composés organiques d'origine anthropique et/ou biogénique ayant des structures chimiques plus complexes tels que des acides aminés, des HULIS (HUmic-LIke Substances) ou des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Ces composés sont difficiles à caractériser, peuvent influencer la composition chimique globale des gouttelettes de nuage et peuvent également par leur réactivité être des sources d'autres composés chimiques. Certains jouent aussi un rôle sur l'hygroscopicité des aérosols et sur leur capacité à être des CCN par exemple. Une première partie est consacrée aux acides aminés qui ont été récemment quantifiés. La deuxième partie concerne les composés organiques à haut poids moléculaire, et plus particulièrement les HULIS et les HAP.

Les acides aminés

La présence d'acides aminés a été mise en évidence dans les eaux de brouillard, la pluie et les aérosols (Matsumoto and Uematsu, 2005; Zhang and Anastasio, 2003). Leur présence sur les aérosols modifie les propriétés de tension de surface des aérosols et leur rôle comme noyaux de condensation nuageuse. Il a également été montré qu'ils pouvaient amplifier le pouvoir glaçogène des aérosols (Kristensson et al., 2010; Li et al., 2013; O'Sullivan et al., 2015). Les acides aminés composent les protéines et ce matériel protéinique est émis dans l'atmosphère par différentes sources. Ce matériel se retrouve dans les aérosols marins émis à la surface des océans et est produit par l'activité bactérienne et le phytoplancton (Bigg and Leck, 2008; Kuznetsova et al., 2005). Sur les surfaces continentales, les protéines sont émises sous la forme de débris de plantes, de pollens, d'algues et cette fraction organique d'origine biologique est une fraction important des particules d'aérosols (Zhang et al., 2002). Les acides aminés essentiels se trouvent dissouts à de faibles concentrations sous forme libre dans les eaux atmosphériques. Les protéines peuvent être transformées en acides aminées libres par hydrolyse enzymatique. Cela est rendu possible par la présence de microorganismes vivants dans la phase liquide atmosphérique (section 1.1.2). Bianco et al. (2016a) ont reporté la concentration de 16 acides aminés principaux dans 25 échantillons d'eau nuageuse au puy de Dôme. Les concentrations varient de 5 nM (limite de détection) à 2 μ M et l'acide aminé majoritairement détecté est le tryptophane (TRP). Cet acide aminé est capable de participer à la formation de composés de type HULIS et d'acides carboxyligues comme l'acide formigue et l'acide acétique en présence de sources de radicaux HO[•] (Bianco et al., 2016b).



Figure 1: Représentation de la contribution moyenne des acides aminés, aldéhydes et acides carboxyliques à chaîne courte (formique, acétique, oxalique, malonique et succinique) au COD (à gauche). Les pourcentages sont calculés sur la base des concentrations moyennes individuelles des acides aminés, aldéhydes, acides carboxyliques et du COD en mgC L⁻¹. A droite, contribution relative de chaque acide aminé mesuré par rapport à la distribution totale (Bianco et al., 2016a).

La contribution des acides aminés au COD a été évaluée. Selon les échantillons, cette valeur est comprise entre 5,1% et 25,9% du carbone organique total (avec une valeur moyenne de 10%) (Figure 1). Cette figure montre que les acides aminés contribuent au carbone organique total dans la même proportion que les acides carboxyliques. En revanche, elle montre également qu'environ 20% seulement de cette matière organique est caractérisée, et le besoin de mieux documenter la composition organique de l'eau nuageuse. Par ailleurs, Bianco et al. (2016a) montrent que les acides aminés mesurés pourraient être un puits important du radical HO[•]. En considérant leur fraction au COD, ils pourraient représenter en moyenne 17% (avec une variation entre 7 et 36% en fonction des nuages échantillonnés) du piège de radicaux HO[•] en phase aqueuse.

Les HULIS

Les HUmic-LIke Substances (HULIS) tirent leur nom de leur ressemblance avec les substances humiques détectées dans les sols et les eaux de surface car ces composés chimiques possèdent des fonctions carbonyles, carboxyliques et hydroxyles. Les substances humiques sont des macromolécules à poids moléculaire élevé (pouvant aller de 250 à plus de 1000 g mol⁻¹), chargées négativement, et de couleur noire à brun foncé. Une structure hypothétique des HULIS a été proposée (Figure 2) par Decesari et al. (2006).



Figure 2: Structure des HULIS proposée par Decesari et al. (2006).

Les substances humiques sont difficiles à caractériser : elles ont été classées en trois catégories en fonction de leur solubilité à différents pH: les acides fulviques (solubles à tous les pH), les acides humiques (insolubles à pH acide) et humines (insolubles à tous les pH). Les HULIS peuvent se trouver dans l'atmosphère par émission directe sous forme particulaire à partir de la biomasse ou des embruns marins (Graber and Rudich, 2006) et se dissoudre en phase aqueuse du nuage. Récemment, plusieurs études ont mis en évidence la formation d'HULIS dans le milieu aqueux atmosphérique par condensation oxydative de plus petites molécules (Bianco et al., 2016b; Jang et al., 2002). Le rôle potentiel des HULIS sur le nuage est double. Ils peuvent tout d'abord avoir un effet sur la chimie du nuage. En effet, les HULIS absorbent la lumière solaire et, grâce à la formation d'états excités de triplet peuvent sensibiliser des réactions (photochimie indirecte). De plus, ils peuvent être considérés comme un des principaux pièges de radicaux hydroxyles en raison de leurs nombreuses fonctions chimiques. Le deuxième rôle réside dans le processus de formation des nuages, où ils vont agir sur l'hygroscopicité des aérosols. Ils abaissent la tension de surface et en diminuent donc la sursaturation critique (Gorbunov et al., 1998; Nenes et al., 2002) pour leur activation en gouttelettes d'eau nuageuse.

Les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

Les HAP sont des composés comportant plusieurs noyaux benzéniques. Cette catégorie de polluants organiques est omniprésente dans l'atmosphère. Les HAP sont principalement générés par des émissions anthropiques (combustion incomplète comme les feux de biomasse, émissions de véhicules, produits pétroliers) (Baek et al., 1991; Zhang and Tao, 2009) bien qu'ils puissent être aussi émis naturellement (feux de forêt, éruptions volcaniques) (Yunker et al., 2002). Après leur émission dans l'atmosphère, une série de réactions (oxydation et nitration) peut modifier les propriétés des HAP ainsi que leur toxicité (Atkinson and Arey, 1994). C'est la raison pour laquelle ces composés organiques ont été étudiés, notamment les HAP nitreux (NPAHs). La plupart d'entre eux montre un plus fort caractère mutagène et cancérogène que leur précurseur (Durant et al., 1996). Ils peuvent être soit directement émis dans l'atmosphère par combustion ou lors de feux de biomasse (Albinet et al., 2007; Gross and Bertram, 2008), soit produits en phase gazeuse. Une fois dans l'atmosphère, les HAP sont redistribués entre les phases gazeuse et particulaire. Les HAP de faible poids moléculaire (i.e., comportant 2 à 3 cycles aromatiques) tendent à être plus concentrés en phase gazeuse et peuvent être piégés par les précipitations et les gouttelettes de nuage à cause de leur forte solubilité, tandis que les HAP de haut poids moléculaire (4 à 6 cycles aromatiques) sont souvent associés aux particules d'aérosol (Olivella, 2006). Les HAP présents en phase particulaire peuvent ensuite être transférés dans les gouttelettes de nuage par dissolution. Des mesures de concentration en HAP ont été conduites en Chine. Les travaux de Li et al. (2010) au mont Taishan ont évalué une concentration moyenne en HAP égale à 302,64 ng L⁻¹ dans la phase aqueuse du nuage avec une forte présence des composés de plus faible poids moléculaire contribuant pour 61,71% de la concentration totale en HAP. Les travaux de Wang et al. (2015) au mont Lushan ont mesuré une concentration moyenne en HAP dans la phase aqueuse du nuage égale à 635,35 ng L⁻¹. La comparaison des concentrations en phase aqueuse sur les deux sites montre que celles mesurées au mont Lushan sont deux fois supérieures à celles mesurées au mont Taishan. Cette différence pourrait s'expliquer par des variations saisonnières. Celles-ci ont été observées par Li et al. (2010) avec des concentrations en HAP plus fortes au printemps et plus faibles en été. Lors de l'apparition des évènements nuageux, la concentration en HAP dans les phases gazeuse et particulaire décroit. La contribution de ces deux phases à l'apport du contenu en HAP dans la phase aqueuse du nuage a également été calculée dans cette étude. Il a été observé que la phase gazeuse contribue pour 60,43% des HAP dans l'eau nuageuse contre 39,57% pour la phase particulaire.

L'ensemble des processus de formation et de dégradation de ces espèces chimiques présentées précedemment sont encore mal caractérisés, mais leur étude est indispensable pour mieux comprendre le devenir de ces polluants dans l'atmosphère, et ainsi de mieux évaluer leur effet sur la qualité de l'air.

1.1.1.3. Les précurseurs d'oxydants

La phase aqueuse du nuage abrite également des oxydants, notamment le fer et le peroxyde d'hydrogène, deux composés centraux dans l'estimation du pouvoir oxydant de la phase liquide atmosphérique. Ils sont à l'origine de la formation d'espèces radicalaires, notamment le radical hydroxyle HO[•] qui est considéré comme le détergent de l'atmosphère (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) (section 1.2.1.1). Cette sous partie fait un état des lieux des concentrations en phase aqueuse de ces deux oxydants ainsi qu'un bref rappel de leurs sources et puits principaux.

a) Le peroxyde d'hydrogène

Les sources aqueuses en peroxyde d'hydrogène sont sa dissolution depuis la phase gazeuse et sa production par réactivité chimique en phase aqueuse (Anastasio et al., 1994; Laj et al., 1997). En phase gaz, il est généralement produit par la combinaison bi-moléculaire de HO₂[•] (Valverde-Canossa et al., 2005; Warneck, 2000) puis transféré efficacement en phase aqueuse (constante de Henry de 7,7 x 10⁴ M atm⁻¹) (Sander, 2015). En phase aqueuse, la production de H₂O₂ est multiple et est étroitement liée à la réactivité des radicaux HO₂[•]/O₂[•]. La recombinaison moléculaire entre HO₂[•] et O₂[•], et HO₂[•] et HO₂[•], est une des sources de H₂O₂ en phase aqueuse. D'autres sources indirectes participent également à la production de H₂O₂ comme la photolyse du méthylhydroperoxyde MHP qui conduit à la formation de formaldéhyde et de HO₂[•] (Lee et al., 2000; Monod et al., 2007; Möller, 2009). L'oxydation du fer *via* la réaction Fe²⁺ + O₂[•] + 2H⁺ \rightarrow Fe³⁺ + H₂O₂ et la photolyse des complexes fer-oxalate contribuent également à la production de H₂O₂ en phase aqueuse (Zuo and Deng, 1997). La réaction de photolyse de ce complexe produit un radical C₂O₄[•] qui réagit avec une molécule d'oxygène pour former du CO₂ et un radical O₂[•] qui est un précurseur à la formation du peroxyde

Il existe également de nombreux puits en phase aqueuse de H_2O_2 parmi lesquels sa photolyse conduisant à la formation du radicaux HO[•]. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 permet également la conversion des sulfites (S(IV)) en sulfates (S(VI)) (McArdle and Hoffmann, 1983; Richards et al., 1983) et il aboutit également à la production de radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton (entre Fe(II) et H_2O_2) (Arakaki and Faust, 1998).

Les mesures *in situ* montrent des concentrations en peroxyde d'hydrogène très variables (quelques nM à quelques centaines de μ M) dans les gouttelettes d'eau nuageuse. Le Tableau 5 regroupe les concentrations mesurées sur cinq sites d'échantillonnage. Les concentrations en H₂O₂ gazeux sont plus importantes en journée de par l'activité photochimique et de ce fait, la source depuis la phase gazeuse peut devenir plus importante (Marinoni et al., 2011). L'étendue des concentrations en H₂O₂

est beaucoup plus importante pour les masses d'air d'origine marine (Bianco et al., 2015) comparé aux nuages pollués caractérisés par des concentrations moyennes plus faibles (Benedict et al., 2012; Deguillaume et al., 2014; Li et al., 2017). En conditions polluées, les NO_x et SO_2 sont présents en grande concentration en phase gazeuse. Par conséquent les puits gazeux de H_2O_2 sont importants et tendent à diminuer sa concentration. Une deuxième explication peut venir de la réduction efficace du peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse par réaction avec les sulfites qui conduisent à la production de sulfates (Maaß et al., 1999).

Sites	Origine	Concentrations (µM)			
Sites	ongine	Моу	Min	Max	
	Р	4,9	1,9	7,3	
Puy de Dôme, France	С	9,9	1,0	57,7	
(Deguillaume et al., 2014)	м	6,2	0,1	20,8	
	НМ	11,2	0,8	19,0	
Mont Taï, Chine	Р	23,5	BDL	97,1	
(Li et al., 2017)					
Mont Schmücke, Allemagne,	C	5.6	0,4	17,0	
(van Pinxteren et al., 2015)	C	3,0			
Puy de Dôme, France	м	17 1	2,1	52,3	
(Bianco et al., 2015)	141	12,1			
Océan Pacifique sud-est	ЦМ	120.0	1,9	610,0	
(Benedict et al., 2012)	11101	120,0			

Tableau 5: Concentrations de H₂O₂ mesurées dans l'eau nuageuse sur différents sites pour différents types de masse d'air (P : Pollué, C : Continental, M : Marin, HM : Hautement Marin), BDL : Below Detection Limit.

b) Les métaux de transition

Les métaux de transition sont présents dans les phases liquides atmosphériques mais le fer (Fe), le cuivre (Cu) et le manganèse (Mn) sont les métaux majoritairement impliqués dans les processus chimiques atmosphériques. L'unique source des métaux de transition dans l'eau nuageuse est leur dissolution depuis la fraction soluble des particules d'aérosols (Deguillaume et al., 2010; Desboeufs et al., 2005; Kumar and Sarin, 2010). Parmi ces trois métaux, le fer est le plus abondant dans la phase aqueuse du nuage (Deguillaume et al., 2005b) et existe principalement sous les états d'oxydation Fe(II) et Fe(III). Il est présent sur les particules minérales, sur les cendres volantes émises par les éruptions volcaniques mais également sur les particules émises par des sources anthropiques comme les cendres produites par les phénomènes de combustion (moteurs, incinération, industries) (Allen et al., 2001; Desboeufs et al., 2005; Ledoux et al., 2006; Pacyna et al., 2009; Sedwick et al., 2007). L'état chimique et les quantités de métaux émis en phase particulaire dépendent des sources d'émission. Les particules minérales présentent des teneurs en métaux importantes mais qui sont présents dans une matrice minérale sous différentes phases (labile, réfractaire). Les aérosols émis par l'activité industrielle et les procédés de combustion montrent des teneurs également fortes en métaux mais qui peuvent être présents sur une matrice minérale ou organique. Ainsi, la fraction qui se dissout dans les gouttelettes de nuage dépend du type d'aérosol et la cinétique de dissolution dépend principalement des interactions métaux/matrice de la particule. Un autre facteur déterminant la cinétique de dissolution est le pH des gouttelettes de nuage. En effet, plus le pH est acide, plus la solubilisation des métaux est rapide (Deguillaume et al., 2005b).

La répartition des différents états d'oxydation du fer dépend du pH, de la concentration initiale en fer ainsi que de la force ionique (Flynn, 1984). Dans la phase liquide atmosphérique, où le pH est généralement compris entre 3 et 6, le fer à l'état d'oxydation +II est présent sous les formes Fe²⁺ et Fe(OH)⁺ mais la forme Fe²⁺ est majoritaire (Figure 3). Le Fe(III) se retrouve en solution aqueuse sous différentes formes chimiques: $[Fe]^{3+}$, $[Fe(OH)]^{2+}$ et $[Fe(OH)_2]^+$. La proportion relative de ces trois formes dépend du pH dans la solution (Deguillaume et al., 2005b). La forme majoritaire à pH 3-4 est $[Fe(OH)]^{2+}$.



Figure 3: Distribution des espèces de Fer(II) (à gauche) et Fer(III) (à droite) en fonction du pH (T=25°C, Force ionique I = 0 M) (Deguillaume et al., 2005b).

Le fer est le métal le plus abondant en termes de concentration dans la phase aqueuse du nuage. De nombreuses études ont permis de mesurer les concentrations en fer dans les phases liquides atmosphériques. Les valeurs de concentrations sont généralement de l'ordre du micro molaire mais des campagnes de mesures ont montré que les concentrations dans l'eau nuageuse peuvent aller jusqu'à 10^{-3} M pour des échantillons très pollués. Un bilan détaillé de ces concentrations est décrit dans Deguillaume et al. (2005) et montre une grande variabilité de la teneur en fer. Les concentrations sont beaucoup plus fortes dans les eaux nuageuses prélevées à proximité de sources de pollution (Kotronarou and Sigg, 1993), par exemple. A l'inverse, elles sont nettement plus faibles pour les sites situés en troposphère libre ou en milieu côtier (Arakaki and Faust, 1998; Deguillaume et al., 2014; Erel et al., 1993). Les concentrations en fer au puy de Dôme sont aussi plus importantes lorsque les masses d'air sont polluées (concentrations en Fe(II) comprises entre 1,1 et 5,3 μ M et valeur moyenne égale à 2,7). Dans ce cas précis, des émissions anthropiques de fer viennent s'ajouter au niveau de fond.

Le rapport entre les concentrations Fe(II) et Fe(III) est un indicateur de l'état oxydant de la phase aqueuse du nuage. De nombreuses mesures de terrain font état d'un cycle diurne de ce rapport (Erel et al., 1993; Sedlak et al., 1997) et une explication apportée concerne la photolyse des complexes aqueux de Fe(III) le jour qui se transforment en Fe(II). L'étude de Parazols et al. (2006) a montré que le fer était principalement présent sous la forme de Fe(II) au puy de Dôme puisque le rapport calculé Fe(II)/Fe(tot) pour 34 évènements nuageux était égal à 0,76 ± 0,25. L'étude de Deguillaume et al.

(2014) a confirmé ce résultat puisque selon les masses d'air échantillonnées, le Fe(II) représente 83, 70, 54 et 77% du fer soluble pour les masses d'air polluée, continentale, marine et hautement marine, respectivement. Cela pourrait être dû à la présence de macromolécules organiques de type HULIS qui stabilisent le fer sous son état d'oxydation réduit et annihilent sa ré-oxydation. L'étude de Fomba et al. (2015) a montré, grâce à un échantillonnage de l'eau nuageuse au Mont Smücke et à un échantillonnage des aérosols avant et après la formation du nuage, que le Fe(II) avait été observé principalement en condition nocturne, au moment où les processus photochimiques sont faibles. Ceci indique que les concentrations en Fe(II) observées ne sont pas contrôlées par les processus photochimiques qui convertissent le Fe(III) en Fe(II). Les auteurs proposent l'idée que le fer est maintenu dans son état d'oxydation +II par la réactivité du Fe(III) avec le cuivre et par la dissolution du Fe (II) depuis la phase particulaire.

Dans cette section, nous venons de montrer que le milieu nuageux contient des espèces chimiques organiques et inorganiques mais également des oxydants comme le fer ou le peroxyde d'hydrogène en concentration plus ou moins importante suivant l'historique de la masse d'air échantillonnée. Toutefois, la phase liquide atmosphérique abrite également des microorganismes (bactéries, champignons, levures, *etc.*). Ils ont été étudiés tout d'abord pour leurs effets sur la microphysique du nuage car ils peuvent agir comme support de condensation pour la production de gouttelettes d'eau (Cloud Condensation Nuclei ou CCN) ou comme noyaux glaçogènes (Ice Nuclei, IN) pour la formation de la glace. Plus récemment, la question de l'effet des microorganismes sur la composition chimique de l'eau nuageuse s'est posée (Deguillaume et al., 2008; Delort et al., 2010). La partie suivante décrit la composition microbiologique du milieu nuageux, sa biodiversité, les sources à partir desquelles ces microorganismes peuvent être émis dans l'atmosphère et les conditions défavorables qu'ils rencontrent au cours de leur transport atmosphérique, particulièrement dans le nuage.

1.1.2. Composition microbiologique

L'atmosphère abrite des particules solides émises directement de la surface (sol, eau de surface, végétation, activité anthropique). Parmi celles-ci, les PBA (Primary Biological Particles = particules d'aérosol biologiques primaires) représentent les particules solides vivantes ou mortes provenant d'organismes vivants (Matthias-Maser and Jaenicke, 1995) comme les fragments de végétaux et insectes, les pollens (r > \sim 5 µM), les algues, les champignons et levures (r > 20,5 µM), les bactéries (r > 0,2 µM), et les virus (environ 0,005 µM < r < 0,25 µM) (Figure 4).



Figure 4 : A gauche : photographies de bioaérosols au microscope électronique à balayage. A et B : Ecailles d'insectes; C et D : spores de champignons filamenteux; E et F : Bactéries; G et H : Brochosome; à droite : distribution en taille des bioaérosols (µm) (d'après Wittmaack et al. (2005)).

1.1.2.1. Sources atmospheriques

Avant de se retrouver dans l'atmosphère, les microorganismes sont d'abord aérosolisés de leurs milieux d'origine : les sols, les surfaces des eaux et des végétaux. Plusieurs facteurs contrôlent ce phénomène d'aérosolisation (Figure 5): la température, l'humidité relative, l'irradiation solaire, la nature du milieu source, mais également la vitesse du vent, principal facteur responsable de la mise en suspension dans l'air des microorganismes. Les caractéristiques physiologiques et l'aérodynamisme des cellules microbiennes (biofilms, spores, filaments) jouent également un rôle dans ce processus.



Figure 5 : Représentation schématique du cycle de vie des microorganismes dans l'atmosphère (Delort et al., 2010).

Parmi les grands réservoirs de biomasse microbienne, on retrouve les océans depuis lesquels les bactéries se retrouvent dans l'atmosphère grâce au phénomène de bullage ("bubbling"). Des bulles d'eau formées par l'action des vagues ou lors de l'impact des gouttes de pluie éclatent et éjectent des microgouttes et des cellules microbiennes. Deux types de gouttelettes sont formés par ce phénomène : les "jet drop" et "film drop" allant de 0,1 à plusieurs dizaines de µM (Blanchard, 1989; Grammatika and Zimmerman, 2001). La force du vent est le facteur déterminant pour détacher les microorganismes de la surface des sols et des feuilles (Jones and Harrison, 2004). L'humidité et la température sont également des facteurs influençant l'aérosolisation à partir de la surface des feuilles car ils déterminent l'accroche entre les microorganismes et leur milieu. En cas de sécheresse, les biofilms microbiens sur les feuilles se déshydratent et craquellent, ce qui rend les microorganismes plus facilement aérosolisables sous l'effet du vent. L'impact des gouttes de pluie sur les feuilles provoque également l'émission de microgouttes en suspension (Hirano and Upper, 2000). L'activité humaine via l'agriculture et l'élevage est une source de bioaérosols primaires dans l'air (Boutin et al., 1988) mais mineure par rapport aux autres sources présentées ci-dessus. Une fois dans l'atmosphère, les microorganismes vont séjourner pendant de longues périodes et parcourir de très longues distances avant d'être redéposés à la surface par dépôt sec ou humide. La température de l'air, l'humidité, les courants de masse d'air et la taille des cellules jouent un rôle sur le temps de résidence des cellules dans l'atmosphère (Burrows et al., 2009; Williams et al., 2002). Les microorganismes peuvent intégrer les nuages car ce sont des noyaux de condensation nuageuse (CCN) et des noyaux glaçogènes (IN) très efficaces (Bauer et al., 2003; Möhler et al., 2007; Morris et al., 2004; Sun and Ariya, 2006). Dans l'atmosphère, ils sont ensuite rabattus au sol par dépôts secs et/ou humides. Leur temps de vie dans l'atmosphère est donc dépendant de leur rôle en tant que CCN et IN.

1.1.2.2. QUANTIFICATION ET VIABILITE

Les microorganismes peuvent être observés et dénombrés par microscopie à fluorescence. Cette méthode permet de recenser les bactéries, les champignons et les levures. Les champignons et les levures sont comptabilisés ensemble, car il est parfois peu aisé de différencier une levure d'une spore de champignons. De nouvelles techniques comme la cytométrie en flux en utilisant des marqueurs chimiques et/ou biologiques permettent également de dénombrer les microorganismes et de mieux les différencier. Ces méthodes ont permis d'estimer des concentrations en microorganismes dans l'eau nuageuse comprises entre 10³ et 10⁵ cellules mL⁻¹ pour les bactéries et entre 10² et 10⁴ cellules mL⁻¹ pour les champignons et les levures. Des études sur différents sites de mesures ou par avion ont permis de recenser les concentrations en bactéries. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 6.

Concentrations (cellules mL ⁻¹)								
Min – Max								
(Moy)								
Sites	Nombre		Champignons et	Références				
d'échantillonnage	d'évènements	Bactéries	levures					
	nuageux							
Mont Rax		$4.9 \times 10^3 - 8.1 \times 10^4$	$1.1 \times 10^3 - 1.1 \times 10^4$	(Bauer et al				
1644 m	3	(2.0×10^4)	(5.9×10^3)	2002)				
Autriche		(2,0 × 10)	(3,3 × 10)	2002)				
Mont Sonnblick		$7.9 \times 10^2 - 2.5 \times 10^3$		(Sattler et al				
3106 m	12	(1.4×10^{3})	/	2001)				
Autriche		(1,4 × 10)		2001)				
Puy de Dôme		$1.7 \times 10^4 - 2.4 \times 10^5$	$8.9 \times 10^2 - 2.5 \times 10^4$	(Amato et al				
1465 m	14	$1,7 \times 10^{-2},4 \times 10^{-4}$	(1.8×10^3)	(Amato et al.,				
France		(0,1 X 10)	(4,0 X 10)	20070)				
Péninsule inférieure								
du Michigan	-	0.2×10^4 4.2×10^5	1	(Kourtev et al.,				
Mesures aéroportées	5	9,2 x 10 - 4,5 x 10	/	2011)				
Etats-Unis								
Puy de Dôme		$2.2 \times 10^3 - 2.4 \times 10^5$	$8.0.10^2 - 2.2.10^4$	(Vaïtilingom et				
1465 m	34	$5,5 \times 10^{-2},4 \times 10^{4}$	60×10^3					
France		0,8 X 10	0,9 X 10	di., 2012)				

Tableau 6 : Concentrations microbiennes minimales, maximales et moyennes mesurées dans l'eau nuageuse à différents sites.

La viabilité des cellules issues des échantillons nuageux est également évaluée. Pour cela, différentes méthodes d'estimation ont été utilisées comme l'étude de la capacité des microorganismes à croître sur un milieu nutritif, par des techniques d'observations microscopiques ou de cytométrie en flux, par la mesure de la concentration en ATP (Adénosine Tri-phosphate) qui détermine son activité métabolique, *etc.* Des études confirment que la majorité des cellules sont dans un état viable (Amato et al., 2007b; Bauer et al., 2002; Vaïtilingom et al., 2013). Certains travaux montrent également la capacité des cellules microbiennes à se développer en milieu nuageux (Amato et al., 2007a).

Vaïtilingom et al. (2012) ont étudié la variabilité saisonnière de la concentration en microorganismes dans les nuages mais bien que l'étude ait été conduite sur un grand nombre de données, aucune variabilité saisonnière significative n'a pu être montrée. Enfin, ces travaux effectués sur le long terme n'ont mis en évidence aucune corrélation significative entre les concentrations microbiennes et les caractéristiques physico-chimiques des nuages (pH, composition ionique, *etc.*), ce qui souligne le grand degré de complexité de ces environnements. Pour ces raisons, il apparait comme nécessaire de multiplier les mesures sur différents sites, et à différentes saisons dans l'eau nuageuse pour réaliser des études statistiques plus robustes afin de déterminer de réelles tendances sur la composition microbienne dans la phase liquide atmosphérique.

1.1.2.3. IDENTIFICATION : BIODIVERSITE

Après avoir évalué la viabilité et le nombre de cellules, celles-ci sont identifiées. Cette identification est basée sur les souches cultivables qui ne représentent qu'une faible proportion des cellules totales (quelques % pour les bactéries jusqu'à 10% pour les champignons et les levures). Les études sur

l'identification des espèces microbiennes présentes dans l'eau du nuage sont rares (Ahern et al., 2007; Amato et al., 2005, 2007c). Bien que la quantité de microorganismes soit très importante, certains genres microbiens sont majoritaires dans les eaux atmosphériques. C'est notamment le cas des *Pseudomonas, Bacillus et Acinetobacter* mis en évidence par Fuzzi et al. (1997) dans les eaux de brouillard. Dix et quinze ans plus tard, les travaux de Ahern et al. (2007) et de Vaïtilingom et al. (2012) ont isolé un grand nombre de genres bactériens dans les eaux nuageuses parmi lesquels les *Pseudomonas* détectés dans 58% des échantillons, *Sphingomonas* (46%), *Streptomyces* (33%), *Rhodococcus* (29%), *Bacillus* (25%) et *Frigoribacterium* (25%), qui sont les espèces majoritaires (Figure 6). Les communautés microbiennes dans l'eau nuageuse collectée au puy de Dôme ont été identifiées par séquençage de l'ADN et de l'ARN afin d'identifier les espèces actives parmi les communautés microbiennes (Amato et al., 2017). Il est apparu que ces communautés microbiennes sont extrêment riches, avec plus de 28000 espèces distinctes détectées dans les bactéries et 2600 dans les eucaryotes. Les Proteobacteria et les Bacteroidetes dominent largement parmi les bactéries.



Figure 6: Fréquence des événements nuageux prélevés au puy de Dôme dans lesquels les différents genres de bactéries (à gauche : a)) et de levures (à droite : b)) ont été détectés par culture sur la période 2003-2010 (24 évènements analysés pour les bactéries et 17 pour les levures) (Vaïtilingom et al., 2012).

Récemment, Xu et al. (2017) ont étudié les bactéries présentes dans les eaux nuageuses du Mont Taï. Les souches les plus importantes retrouvées sont les *Proteobacteria* (81,6%). Ces résultats sont similaires à ceux de Vaïtilingom et al. (2012) qui avaient estimé cette présence à 50% dans l'eau nuageuse du puy de Dôme. Les travaux de Bowers et al. (2009, 2013) et de DeLeon-Rodriguez et al. (2013) confirment ces résultats puisqu'ils montrent que les *Proteobacteria* représentent, respectivement, 83%, 49,4% et plus de 50% des bactéries retrouvées dans les échantillons d'eau nuageuse. Les genres suivants retrouvés sur le mont Taï sont respectivement les *Firmicutes* (7,1%), *Bacteroidetes* (3,9%), *Actinobacteria* (2,3%), et *Cyanobacteria* (1,1%). Parmi tous ces échantillons, les

protéobactéries sont le phylum dominant, suivi par les *Bacteroidetes*, *Cyanobacteria*, *Firmicutes*, *Deinococcus-Thermus*, *Actinobacteria*, et enfin les *Nitrospirae*.

Les bactéries du genre *Pseudomonas* sont des protéobactéries qui utilisent de nombreuses sources de carbone. Elles proviennent essentiellement de la végétation où elles se révèlent être des pathogènes des plantes et sont fréquemment détectées dans les eaux atmosphériques. Une partie de ces bactéries peut produire des sidérophores, molécules chélatantes du fer qui leur permettent de récupérer le fer dont elles ont besoin pour se développer et pour leur réaction enzymatique (Wensing et al., 2010) (section 1.2.2.2). Certaines bactéries peuvent initier la formation de cristaux de glace (Morris et al., 2008), notamment la souche *Pseudomonas Synringae* reconnue comme capable de provoquer la congélation de gouttelettes d'eau surfondues pour des conditions similaires à celles retrouvées en milieu nuageux (faibles concentrations en nutriments, basse température). Ces bactéries sont les noyaux glaçogènes reconnus comme étant les plus efficaces et peuvent initier la congélation hétérogène pour des températures relativement élevées (-2°C pour certaines souches de *Pseudomonas*). Ces bactéries sont également capables de produire des composés tensioactifs (biosurfactants) (section 1.2.2.3). Ces composés sont amphiphiles et ils modifient les propriétés physiques et chimiques des particules d'aérosol, altérant leur hygroscopicité (Ekström et al., 2010; Renard et al., 2016b; Sun and Ariya, 2006).

Les bactéries du genre *Sphingomonas* appartiennent également au groupe des protéobactéries. Elles proviennent de la végétation et des milieux aquatiques. Dans l'air, elles font parties des genres bactériens majeurs (Brodie et al., 2007; Fahlgren et al., 2011) et colonisent également les milieux très froids comme l'Antarctique et les glaciers (Christner et al., 2000; Miteva et al., 2004). Ces microorganismes sont généralement pigmentés (rouge, orange vif) et capables de se développer à basse température. Leur présence dans les milieux polaires et dans les nuages suggère une capacité particulière à survivre pour des conditions extrêmes et à être transportées sur de longues distances. Ces souches sont également résistantes aux fortes concentrations en oxydants comme H₂O₂ et elles sont capables de s'adapter rapidement aux conditions nutritives changeantes (Eguchi et al., 1996).

Les espèces *Streptomyces* sont des bactéries présentes dans les sols, l'air et les glaciers. Elles s'adaptent à une large variété de sources carbonées tant et si bien qu'elles ont la capacité à produire des molécules d'intérêt médical comme des antibiotiques ou des médicaments anticancéreux. Elles sont souvent transportées dans l'air sous la forme de spores quand les conditions pendant le transport ne sont pas optimales pour leur survie. Les bactéries du genre *Bacillus* font également des spores pendant leur transport dans l'atmosphère pour augmenter leur chance de survie dans des conditions peu favorables comme celles retrouvées dans le nuage (dessiccation, faibles concentrations en nutriments, radiations UV, composés chimiques toxiques). Les bactéries du genre *Rhodococcus* sont des microorganismes pigmentés rouge orangé qui se trouvent dans l'air et les glaciers. Ils sont reconnus comme des agents qui biodégradent une large variété de polluants environnementaux.

Selon le type de bactéries, celles-ci vont avoir une ou deux parois différenciée(s) par la coloration de Gram. Les bactéries à Gram positif ont une structure unimembranée, tandis que les bactéries à Gram négatif possèdent une structure bimembranée. La capacité des bactéries à résister aux conditions environnementales dépend en partie de la capacité de leur paroi à maintenir le contenu

intracellulaire à l'écart des stress et par conséquent, leur sensibilité peut varier selon que les bactéries possèdent une paroi à Gram positif ou négatif.

1.1.2.4. Adaptation des microorganismes aux conditions du milieu nuageux

Bien que les bactéries survivent dans les nuages, ces derniers représentent un environnement particulièrement hostile pour elles. Les paramètres environnementaux représentent des facteurs de stress potentiels (température, manque de nutriments, radiations UV, acidité, disponibilité en eau, *etc.*). Par ailleurs, la brusque variation dans le temps de ces conditions accroit leurs effets sur la viabilité des cellules qui doivent adapter leur physiologie. Chaque réponse est adaptée à chaque type de stress mais dans tous les cas, la cellule isole son contenu du milieu extérieur à l'aide d'une paroi cellulaire.

La lumière solaire a une grande influence sur la viabilité des cellules. Les radiations de faibles longueurs d'onde (inférieures à 300 nm) peuvent causer des mutations et des cassures de l'ADN. Toutefois, ces rayons sont minoritaires aux altitudes des nuages de la basse troposphère. De ce fait, la mortalité liée à la lumière solaire est le résultat de radiations de longueurs d'onde supérieures, qui agissent indirectement en formant des dérivés réactifs de l'oxygène : les radicaux hydroperoxyles/superoxydes $(HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet})$ et hydroxyles (HO^{\bullet}) ainsi que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) . Ces composés sont produits à partir de précurseurs comme le fer ou le peroxyde d'hydrogène (section 1.2.1.1). Ces radicaux peuvent alors oxyder l'ADN et les acides aminés des protéines causant de sévères dommages cellulaires (Ames et al., 1993). Pour se protéger de ces effets néfastes, les microorganismes ont développé de nombreux mécanismes de défense. Ils peuvent par exemple produire des molécules anti-oxydantes qui servent de piégeage pour les radicaux, comme les vitamines (acide ascorbique, alpha tocophérol, etc.), des polyamines ainsi que des pigments caroténoïdes (Dieser et al., 2010; Tong and Lighthart, 1997). Plus de 80% des bactéries dans l'atmosphère dont 55% dans les nuages présentent ce type de pigmentation (Amato et al., 2005; Fahlgren et al., 2010; Vaïtilingom et al., 2012), parmi lesquelles les souches bactériennes Sphingomonas, qui produisent ces pigments. Les microorganismes peuvent également dégrader les espèces oxydantes par le biais d'enzymes spécifiques. Celles-ci transforment les radicaux superoxyde et le peroxyde d'hydrogène en dioxygène (O_2) et en eau par des réactions successives (Vorob'eva, 2004; Wirgot et al., 2017).

Comme présenté en section 1.1.1, la composition chimique des nuages est fortement variable et dépend de l'origine de la masse d'air. Selon les conditions, le pH peut varier entre 2,2 et 7,0 unités (Deguillaume et al., 2014; Guo et al., 2012; Hill et al., 2007). Lorsque le contenu en eau du nuage diminue notamment (lors d'une phase par exemple d'évaporation), le pH peut devenir très acide. La survie des microorganismes va dépendre de leur capacité à maintenir leur pH cytoplasmique à des valeurs compatibles avec leur métabolisme. Une variation brusque du pH dans les cellules va entrainer la modification de la solubilité des protéines et l'activité enzymatique *via* la protonation des macromolécules. Par conséquent, afin de maintenir leur viabilité et leur activité métabolique, les microorganismes peuvent extraire une quantité importante d'ions H⁺ *via* des pompes à protons intégrées dans leur membrane (Booth, 1985). La membrane des cellules possède d'ailleurs une résistance naturelle à l'entrée des protons H⁺. Les microorganismes ont également la capacité

d'augmenter le pouvoir tampon de leur cytoplasme et ainsi de réguler le pH *via* la production de protéines et du glutamate (Booth and Kroll, 1989).

Au sein du nuage, les changements de phase causent de très fortes variations de concentrations en solutés. Le phénomène de condensation par exemple, entraîne la dilution des composés solubles présents sur les particules d'aérosol. A l'inverse, le phénomène d'évaporation entraîne la concentration des solutés dissouts dans l'eau liquide autour des particules. Ainsi, les cellules rééquilibrent constamment les concentrations intra- et extracellulaires par un flux d'eau entrant ou sortant car les membranes cellulaires sont perméables à l'eau mais pas à la plupart des solutés. Cependant, les variations en milieu nuageux sont très rapides, et entraînent de fortes ou très faibles quantités de soluté en un court laps de temps avec pour conséquence une variation du volume cytoplasmique très important. Il y a donc une augmentation voire un éclatement de la cellule lors d'un choc hypo-osmotique (osmolarité supérieure dans la cellule), ou un rétrécissement important lors d'un choc hyperosmotique (osmolarité supérieure dans la cellule) (Csonka, 1989). Lorsque les chocs hyper-osmotiques sont faibles, les bactéries peuvent produire ou accumuler des composés chimiques appelés "osmoprotecteurs" comme des ions K⁺, des acides aminés (glutamate, proline, alanine, etc.), de courts peptides ou des sucres (saccharose, tréhalose, *etc.*). Ceux-ci permettent d'augmenter l'osmolarité du cytoplasme et donc de réhydrater la cellule (Csonka, 1989).

Les brusques changements de températures qui se produisent au sein du nuage (qui peuvent aller jusqu'à une dizaine de degrés en quelques secondes) peuvent entraîner le passage de l'état liquide à l'état solide de la phase aqueuse atmosphérique et inversement. Si les températures sont faibles mais que la glace n'est pas initiée, les microorganismes sont uniquement soumis à une diminution de la température qui peut inhiber certaines fonctions ou structures cellulaires. Cela se traduit par une diminution de la fluidité des membranes, des activités enzymatiques et de l'efficacité du repliement des protéines (D'Amico et al., 2006). En revanche, si ces températures descendent en dessous de -5°C, le gel peut se propager jusqu'à l'intérieur de la cellule. Dans ces cas-là, le volume du cytoplasme augmente sous l'effet du changement de phase et distend la membrane plasmique ou la paroi cellulaire, endommageant ainsi les cellules qui ne sont extensibles que dans une certaine limite. Les bactéries ont ainsi développé des mécanismes spécifiques qui impliquent la production de protéines en réponse au froid (Cold Shock Proteins ou CSP) (Graumann and Marahiel, 1996). La plupart d'entre elles sont des protéines dont le rôle est d'aider au repliement tridimensionnel de l'ADN, ou de l'ARN, par exemple. La production de ces protéines par les cellules se fait constamment mais devient plus importante lors de la baisse des températures. Les microorganismes peuvent également créer des protéines antigel diminuant le point de congélation de l'eau et régulent ainsi la croissance des cristaux et la recristallisation de la glace (Duman and Olsen, 1993). Il est à noter que la variation de la température représente un facteur de stress pour les cellules lorsqu'elle est rapide. Lorsque la vitesse de refroidissement est lente, les microorganismes ont le temps d'établir les mécanismes de défense cités plus haut.

Les travaux de Joly et al. (2015) ont eu pour objectif d'évaluer le taux de survie de cinq souches microbiennes isolées d'eau nuageuse, représentatives du microbiome cultivable des nuages, et confrontées à chacun de ces stress. Chaque stress a été testé indépendamment des autres. Parmi les quatre, l'exposition au peroxyde d'hydrogène et aux radiations solaires n'ont globalement que peu d'impact sur la survie des microorganismes testés pour les longueurs d'ondes présentes dans les

nuages. Le choc hyperosmotique intenté pour mimer l'évaporation de l'eau autour des microorganismes durant la dissipation du nuage révèle différents niveaux de résistance. Pour les conditions les plus appropriées pour les nuages, la survie des *Arthrobacter, Dioszegia hungarica* et *P. Syringae* n'était pas impactée tandis que la population des *Sphingomonas* avait drastiquement diminué. La résistance au cycle de gel/dégel n'est liée ni à la pigmentation ni à l'activité de nucléation de la glace. Les cinq souches étudiées ici ont le même comportement face au stress osmotique et à l'exposition de H₂O₂. Cela suggère des mécanismes communs dans la gestion du stress par les cellules (Mikami et al., 2002; Suzuki et al., 2001). L'accumulation des facteurs de stress peut en réalité aboutir à une meilleure survie des microorganismes. Par exemple, l'exposition à de faibles concentrations en oxydants pourrait être responsable de l'augmentation de la tolérance face aux autres stress.

En conclusion, l'eau nuageuse contient une myriade d'espèces chimiques comme des espèces inorganiques, organiques et des oxydants qui sont responsables des processus d'oxydation rencontrés dans le milieu nuageux. La phase aqueuse du nuage abrite également des microorganismes viables sous conditions nuageuses. La biodiversité des souches rencontrées est représentative des écosystèmes qui émettent les microorganismes dans l'air (océans, sols, végétation). Les microorganismes ont développé des mécanismes physiologiques leur permettant de survivre dans le milieu nuageux. Ces mécanismes sont souvent une réponse générale aux facteurs de stress (pigmentation, création de protéines ou de vitamines par exemple) mais certains sont plus spécifiques aux conditions rencontrées. Du fait de leur activité métabolique, les microorganismes interagissent avec le milieu nuageux et vont alors impacter les processus chimiques nuageux à travers leur activité métabolique. Les processus de transformations chimiques et microbiologiques des composés organiques seront détaillés dans la suite du chapitre.

1.2. LE MILIEU NUAGEUX : MILIEU DE TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES

1.2.1. TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

La sous partie suivante décrit comment les espèces oxydantes radicalaires sont produites et contrôlent le pouvoir oxydant du milieu nuageux. Puis, les mécanismes de transformations (oxydation, accrétion) des composés organiques seront présentés.

1.2.1.1. LE POUVOIR OXYDANT

L'oxydation des composés chimiques en phase aqueuse débute par les radicaux ou par d'autres composés oxydants comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Les radicaux ioniques (Cl_2^{\bullet} , Br_2^{\bullet} , SO_4^{\bullet} , SO_5^{\bullet} , SO_3^{\bullet} , O_2^{\bullet}) ne sont produits qu'en phase aqueuse tandis que les radicaux neutres comme HO[•], HO₂[•] et NO₃[•] sont produits en phase aqueuse et gazeuse avec la possibilité d'être transférés en phase aqueuse. Ces radicaux n'ont pas le même pouvoir oxydant. La comparaison des différentes valeurs des constantes d'oxydation par chaque radical montre une réactivité augmentant généralement dans le sens Br_2^{\bullet} , Cl_2^{\bullet} , $NO_3^{\bullet} \approx SO_4^{\bullet}$, HO[•] (Zellner et al., 1996). Le potentiel redox détermine la capacité d'un radical à oxyder la matière organique. Le radical hydroxyle est le radical présentant le plus fort potentiel redox (2,7 V selon Huie et al. (1991) contre 2,3 V pour le radical

nitrate et 2,4 V pour le radical sulfate). Les radicaux chlorés et bromés ont un impact faible en raison de leur réactivité et de leur faible concentration (excepté en atmosphère marine). Les radicaux soufrés sont produits dans les voies indirectes de conversion du soufre(IV) (sulfite) en soufre(VI) (sulfate). Leur réactivité vis à vis des composés organiques rentre en compétition avec leurs réactions avec les métaux de transition, les composés halogénés, soufrés et nitrés (Herrmann et al., 2000).

Parmi les radicaux neutres, le radical hydroxyle (HO[•]) est le radical le plus efficace en journée (Anastasio et al., 1994). Il peut initier l'oxydation de la majorité des espèces organiques car cet oxydant est non sélectif (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). En phase gazeuse, le radical hydroxyle est principalement produit par la photolyse de H_2O_2 , de l'ozone et des réactions entre HO_2^{\bullet} avec NO[•] et O_3 . L'oxydation de la matière organique par le radical HO[•] conduit à la formation du radical HO_2^{\bullet} . La réaction du radical hydroxyle avec le dioxyde d'azote NO₂ permet aussi la formation d'acide nitrique (HNO₃). En phase aqueuse, le radical hydroxyle possède de nombreuses sources et puits qui contrôlent sa concentration. Les principales sources du radical hydroxyle en phase aqueuse sont la photolyse du peroxyde d'hydrogène, des ions nitrate et nitrite et du Fe(III), le transfert depuis la phase gazeuse, la réaction de l'ion superoxyde $O_2^{\bullet^-}$ avec l'ozone, et la réaction de Fenton entre H_2O_2 et le Fe(II) (Deguillaume et al., 2004; Faust and Zepp, 1993; Herrmann et al., 2010; Zuo and Hoigné, 1992). Les nombreuses réactions avec les composés organiques représentent le puits majeur du radical hydroxyle.

Les radicaux nitrate (NO₃[•]) jouent un rôle significatif dans les phénomènes d'oxydation en phase aqueuse et gazeuse, notamment la nuit où ils ne sont pas décomposés par voie photolytique (Seinfeld and Pandis, 2006). En phase gazeuse, les radicaux NO₃[•] sont formés en grande partie par la réaction de l'ozone avec le dioxyde d'azote mais peuvent aussi être formés à partir de la réaction entre l'acide nitrique et le radical hydroxyle. Sa concentration est cependant très faible de jour car cette espèce est rapidement photolysée en phase gazeuse. Leur principale source en phase aqueuse résulte de leur transfert depuis la phase gazeuse et leur photolyse représente une source importante de radicaux hydroxyle (Zellner et al., 1996). Dans les zones polluées, les radicaux NO₃[•] sont plus concentrés et peuvent devenir compétitifs par rapport à l'oxydation par HO[•] de la phase aqueuse (Herrmann et al., 2005b; Tilgner et al., 2013).

Les espèces radicalaires HO^{\bullet} , $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ et H_2O_2 regroupées sous l'appellation H_xO_Y sont des espèces centrales dans l'évaluation de la capacité oxydante du nuage (Jacob, 2000). Les voies de production et de destruction des H_xO_Y en phase gazeuse et aqueuse sont résumées sur la Figure 7.



Figure 7: Principales voies de production et de destruction des H_XO_Y en phase gazeuse et aqueuse (adapté de Deguillaume et al. (2010)) ; "Self" : Réaction d'un composé avec lui-même.

Les H_xO_y sont fortement solubles (constantes de Henry H = 3,9 x 10¹ - 6,9 x 10² - 7,7 x 10⁴ M atm⁻¹ pour HO[•], HO₂[•] et H₂O₂ respectivement) (Sander, 2015). Leur passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse va fortement perturber la réactivité en phase gaz (Barth, 2003; Monod and Carlier, 1999; Williams et al., 2002). En phase gazeuse, le radical HO₂[•] peut provenir de l'oxydation de la matière organique par le radical hydroxyle, mais également des voies de photolyse de composés organiques comme le formaldéhyde et de l'ozonolyse des alcènes (Monks, 2005). Toujours en phase gaz, la réaction de deux radicaux HO₂[•] (réaction bi-radicalaire) permet de former efficacement du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (Warneck, 2000). La dissociation acide-base du radical HO₂[•] dans l'eau conduit à l'obtention de sa forme basique, l'ion superoxyde (O_2^{\bullet}) (pKa égal à 4,7; (Bielski et al., 1985)). En phase aqueuse, la réaction de l'ion superoxyde (O_2^{\bullet}) détruit l'ozone de façon extrêmement efficace en produisant un radical HO[•] (Lelieveld and Crutzen, 1991; Monod and Carlier, 1999). Le radical HO[•] peut être reconverti en radical HO₂[•] par l'oxydation des COVs (Arakaki et al., 1995; Arakaki and Faust, 1998; Monod and Carlier, 1999). L'ion superoxyde réagit avec HO₂• pour produire du peroxyde d'hydrogène. Le couple HO₂[•]/ O₂[•]réagit également avec les métaux de transition (Fe(II) et Fe(III) et avec le Cu(I) et Cu(II)) (Deguillaume et al., 2004; Walcek et al., 1997) pour produire du H₂O₂. La contribution relative de ces différentes sources et puits en H_xO_v par réactivité en phase aqueuse dépend de la charge en métaux, en nitrates et en composés organiques, et du pH des gouttelettes de nuage.

Dans ce contexte d'évaluation du pouvoir oxydant de la phase aqueuse du nuage, le fer joue un rôle central dans la production/destruction des radicaux HO[•], HO₂[•] et O₂^{•-} (Deguillaume et al., 2005b). La réactivité du fer dans la chimie du nuage dépend de sa spéciation (Fe(II)/Fe(III)) qui est contrôlée par le pH et sa complexation. Les voies réactionnelles majoritaires contrôlant le cycle redox du fer et les teneurs en radicaux dans l'eau atmosphérique sont représentées en Figure 8. Le complexe [Fe(OH)]²⁺ est le complexe le plus photo-réactif de Fe(III) en terme de formation de Fe(II) et sa photolyse peut représenter une source de radicaux HO[•] significative en fonction des teneurs en fer, du pH de l'eau nuageuse, *etc.* (Bianco et al., 2015) (Réaction 3). La réaction entre Fe²⁺ et H₂O₂ communément appelée réaction de Fenton conduit à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et à la formation des radicaux HO[•] (Réaction 1). De nombreuses études de modélisation montrent que cette voie de production de

 HO^{\bullet} est significative, voire prioritaire pour des concentrations importantes en fer dans le nuage (Deguillaume et al., 2004). Les radicaux hydroxyles peuvent également être produits par photolyse du peroxyde d'hydrogène (Réaction 2). La réactivité entre le radical hydroxyle et le peroxyde d'hydrogène tend à produire des radicaux $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}$. Ces derniers peuvent intervenir dans le cycle de conversion du fer (Réactions 5 et 5'). La réactivité de ces espèces radicalaires avec le Fe(II) et Fe(III) modifie leur état d'oxydation (Rush and Bielski, 1985), conduisant à la régénération du Fe(III) en Fe(II), et agit comme un catalyseur pour la formation des radicaux hydroxyles.



Figure 8: Principales voies réactionnelles impliquant la chimie des H_xO_y et du fer. Les voies numérotées représentent les voies majoritaires de production/destruction des espèces impliquées (d'après (Long et al., 2013)).

La réaction de Fenton entre le Fe(II) et H_2O_2 peut contribuer de manière significative à la production des radicaux HO^{\bullet} . La contribution relative de la réaction de Fenton dépend de la concentration de H_2O_2 en phase aqueuse (Deguillaume et al., 2004).

De plus, les métaux de transition (TMI : Transition Metal Ions) interagissent entre eux ce qui modifie leur état d'oxydation et perturbe les réactions impliquant les TMI et H_xO_y . A titre d'exemple, la chimie du cuivre peut agir sur la spéciation du fer à travers la réaction suivante :

(1)
$$Fe^{3+} + Cu^+ \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

Les conversions entre les deux états d'oxydation principaux du fer (Fe(II)/Fe(III)), du manganèse (Mn(II)/Mn(III)) et du cuivre (Cu(I)/Cu(II)) sont très efficaces, ces cycles sont des sources et des puits pour les radicaux HO_x (HO[•] et $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$) (Mao et al., 2013; Tilgner et al., 2013).

Le fer peut également former des complexes avec des composés organiques (Hirose, 2007; Pehkonen et al., 1993) parmi lesquels les acides oxalique, malonique, et tartronique par exemple (Weller et al., 2013). L'acide oxalique est connu pour être un fort complexant du fer sous son état d'oxydation (+III) (Zuo and Hoigné, 1992). La Figure 9 représente la décomposition photolytique de l'acide oxalique par le Fe(III). La photolyse du complexe fer-oxalate par exemple, produit l'espèce radicalaire $C_2O_4^{\bullet -}$ qui réagit avec l'oxygène dissout pour former le radical $O_2^{\bullet -}$ permettant notamment la reproduction de H_2O_2 (Deguillaume et al., 2005b; Graedel et al., 1986).



Figure 9: Schéma de la décomposition photolytique de l'acide oxalique (Ox) par le Fe(III). L'indice n correspond au nombre de ligands organiques susceptibles d'être complexés avec le Fe(III) (adapté de Zuo et Hoigné (1992)).

Le nombre de ligands organiques liés au fer est appelé degré de complexation. Il est fortement dépendant du pH mais également de la concentration en ligands organiques CO(O⁻)CO(O⁻) (Martell and Smith, 1977; Moorhead and Sutin, 1966).

L'oxalate est transformé par la photolyse des complexes de Fe(III)Ox_n (Fe(C₂O₄)⁺, Fe(C₂O₄)₂⁻ et Fe(C₂O₄)₃³⁻) avec n le nombre de ligands oxalate. Les études portant sur la photolyse de ces complexes ont permis de documenter les données de photolyse (rendements quantiques, sections efficaces) qui sont disponibles dans la littérature (Faust and Zepp, 1993). Les travaux de Long et al. (2013) ont permis de documenter la photolyse du complexe Fe(C₂O₄)⁺ qui peut, lorsque la concentration en oxalate est faible et pour des pH inférieurs à 4, être significativement importante par rapport aux autres complexes Fer-oxalate. Elle peut de ce fait perturber le rôle de ces complexes sur la chimie du fer et donc sur la chimie des H_xO_y (Long et al., 2013).

A l'heure actuelle, il existe encore de nombreuses incertitudes concernant la complexation du fer et la quantité de fer libre dans la phase aqueuse des nuages. Les modèles simulent des concentrations en radicaux hydroxyles plus importantes que les concentrations réellement mesurées (Arakaki et al., 2013). Une complexation importante du Fe(III) et du Fe(II) pourrait modifier son rôle dans la production de radicaux hydroxyles modifiant ainsi le bilan des H_xO_y . Pour quantifier ces effets sur la photochimie du fer, le mécanisme en phase aqueuse CAPRAM 3.0i a été mis à jour avec plusieurs nouvelles réactions de photolyse des complexes organométalliques (malonate, succinate, tartrate, tartronate, pyruvate, et glyoxalate) (Weller et al., 2014). Les simulations ont montré que plus de 50% du Fe(III) est complexé par l'oxalate, et jusqu'à 20% du Fe(III) est complexé par les nouveaux ligands implémentés. Cependant, les résultats montrent que la photolyse de ces complexes ne perturbe pas de façon significative la spéciation du fer et donc son rôle dans le bilan des H_xO_y , contrairement à ce qui avait été suggéré par différentes études (Deguillaume et al., 2005b; Faust and Zepp, 1993; Zuo and Zhan, 2005).

Le fer peut être chélaté par d'autres ligands organiques d'origine biologique (Herckes et al., 2013; Herrmann et al., 2015) dans les eaux nuageuses comme les EPS (substances exopolymériques) ou les sidérophores. Dans l'eau de mer, il a été montré que plus de 99% du fer dissout est chélaté par les ligands organiques. Quelques uns de ces ligands sont d'origine biologique, comme les substances humiques, les EPS et les sidérophores (Gledhill and Buck, 2012). Ces derniers présentent une très forte affinité pour le fer avec de grandes constantes de complexation (*i.e.*, $K > 10^{20}$), qui sont produits par les microorganismes et envoyés dans l'environnement extracellulaire pour chélater le fer et le rendre biodisponible. En comparaison, la constante de complexation du fer avec l'oxalate est de l'ordre de 10¹⁸. Récemment, un travail de screening sur 450 souches microbiennes isolées de l'eau nuageuse a été réalisé afin d'étudier la production de sidérophores (Vinatier et al., 2016). Sur l'ensemble de ces souches, 43% ont la capacité de produire des sidérophores et 36% d'entre elles appartiennent au genre Pseudomonas. Ce genre est le groupe majeur présent dans les eaux nuageuses (Vaïtilingom et al., 2012) et est connu pour produire des molécules de type pyoverdine (Visca et al., 2007). Ces molécules sont de forts complexants du fer. Les complexes peuvent par conséquent perturber la chimie du fer dans le nuage en rendant le fer libre indisponible. Ils peuvent également absorber le rayonnement et se photolyser. Par ce biais, ils pourraient être des sources de composés organiques comme des acides carboxyliques. Dans un récent travail, Passananti et al. (2016) ont étudié les comportements photochimiques des complexes de Fe(III)-pyoverdine. Les rendements quantiques de formation pour Fe(II) et HO[•] sont plus faibles d'un facteur 10 que les valeurs reportées pour les complexes de fer-oxalate. Comme la constante de complexation de l'oxalate avec le Fe(III) est plus faible que celle pour les molécules de type pyoverdine, ces composés peuvent entrer en compétition avec l'oxalate pour chélater le fer. De ce fait, la présence de sidérophores dans les nuages pourrait donc réduire le rôle du fer dans le bilan des H_xO_y en phase aqueuse et donc sa contribution dans la capacité oxydante de la phase aqueuse du nuage.

1.2.1.2. MECANISMES DE TRANSFORMATIONS DES COMPOSES ORGANIQUES

Dans la phase aqueuse du nuage les composés organiques volatils peuvent être transformés par deux processus : l'oxydation et l'accrétion (Figure 10). Le phénomène d'accrétion est encore méconnu, il conduit à la formation d'oligomères, des polymères constitués d'environ 2 à 10 unités monomériques portant généralement un grand nombre de fonctions chimiques (Ervens et al., 2011). Le phénomène d'oxydation a été mis en évidence et étudié plus en amont ; il amène à une compétition entre des processus de fonctionnalisation et des processus de fragmentation (Altieri et al., 2006; Monod et al., 2000; Schuchmann et al., 1985; Von Sonntag et al., 1997). Ces composés chimiques produits par ces phénomènes de réactivité chimique en phase aqueuse sont potentiellement responsables de la formation d'aérosols organiques secondaires (aqSOA = aérosols secondaires organiques produits par réactivité en phase aqueuse) lorsque le nuage évapore (Ervens et al., 2011). La première partie a pour objectif de présenter les processus oxydatifs amenant à la fragmentation (par voies directes et indirectes) et/ou la fonctionnalisation des composés organiques qui ont lieu dans la phase aqueuse du nuage. La seconde partie présente les récents travaux de caractérisation des processus d'accrétion en phase aqueuse aboutissant à la formation de composés de plus hauts poids moléculaires.



Figure 10: Schéma simplifié représentant le transfert de masse des composés organiques entre la phase gaz et la phase liquide, et les processus chimiques de transformation des composés organiques volatils (COVs) en phase aqueuse.

a) Oxydation des espèces organiques : fragmentation et/ou fonctionnalisation

Voies directes : photolyse

Dans l'atmosphère, la plupart des réactions chimiques sont amorcées grâce à la lumière solaire. Si l'énergie du photon incident est supérieure ou égale à l'énergie des liaisons au sein de la molécule, alors on peut observer la rupture d'une liaison, c'est la photodissociation. Cette réaction est appelée "photolyse directe". Les radiations contenant cette quantité d'énergie sont essentiellement des radiations UV du spectre solaire (290-400 nm). Ce processus est à l'origine de la formation des radicaux dans les phases gazeuse et aqueuse qui vont à leur tour induire des transformations chimiques sur les composés et engendrer de la photolyse indirecte. Les composés chimiques portant des groupements carbonyles, hydroperoxydes ou nitrates sont susceptibles d'être photolysés.

Dans les gouttelettes d'eau nuageuse, les processus photochimiques peuvent devenir très importants en raison du flux actinique plus élevé dans les gouttelettes par rapport à l'air interstitiel (Ruggaber et al., 1997). Chaque molécule organique est susceptible de subir des réactions chimiques ou photochimiques après leur formation ou leur émission. Il n'existe que peu d'études sur la photolyse directe des molécules organiques en phase aqueuse car ces molécules présentent une faible capacité d'absorption.

La dégradation des composés organiques dans la phase aqueuse du nuage est généralement initiée par les radicaux, le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. De nombreuses espèces radicalaires sont produites dans la phase liquide tels que des radicaux ioniques (sulfate (SO_4^{\bullet}) , dichlore (Cl_2^{\bullet}) , dibrome (Br_2^{\bullet}) , sulfite (SO_3^{\bullet}) , et l'ion superoxyde (O_2^{\bullet})) mais également des radicaux neutres plus étudiés comme les radicaux hydroxyles (HO[•]), nitrite (NO₂[•]), nitrate (NO₃[•]) et le radical hydroperoxyle (HO₂[•]).

Voies indirectes via les espèces radicalaires et les oxydants

Les études réalisées ont permis de mettre en évidence deux étapes principales dans le processus d'oxydation. La première étape consiste en la formation d'un composé radicalaire appelé radical peroxyle, la seconde à sa décomposition. L'étape d'initiation correspond soit à l'abstraction d'un atome d'hydrogène, soit au transfert d'électron par un radical comme HO[•], NO₃[•], SO₄^{•-}, *etc.* Dans les deux cas, un radical alkyle R[•] est créé, et transformé en radical peroxyle (RO₂[•]) en présence d'oxygène (Monod et al., 2000; Poulain et al., 2007). En fonction de la nature des groupements du radical et du milieu réactionnel, différents types de réactions peuvent avoir lieu. Si le radical peroxyle contient une fonction (–OH) en position α , une élimination de HO₂[•]/O₂^{•-} a lieu (décomposition uni-moléculaire) (Bothe et al., 1978; Ulanski et al., 1994; Von Sonntag et al., 1997).

Les radicaux RO_2^{\bullet} peuvent également réagir entre eux en formant une liaison entre les deux atomes d'oxygène de chaque radical, et produire un tétroxyde (R(OOOO)R). Ce mécanisme également appelé "self réaction" se produit pour les radicaux en position β du carbone oxygéné. Le tétroxyde formé est un composé très peu stable qui se décompose rapidement selon différentes voies possibles qui dépendent de la nature du radical peroxyle initial. Quelques études sur les mécanismes de décomposition ont été réalisées (Piesiak et al., 1984; Schuchmann et al., 1985; Zegota et al., 1986) mais restent encore à discuter (Stemmler and von Gunten, 2000). Selon la nature du radical peroxyle, les tétroxydes se décomposent en formant des produits plus stables (composés carbonylés, alcools) (Schuchmann et al., 1985; von Sonntag et al., 1997) ou des espèces radicalaires (radicaux acylperoxyles et alkoxyles). Les radicaux acylperoxyles peuvent subir une décarboxylation avec libération d'une molécule de CO₂ tandis que les radicaux alkoxyle peuvent réagir de deux manières différentes. La première possibilité est un transfert électronique avec déplacement de l'atome d'hydrogène (DeCosta and Pincock, 1989), la deuxième est une rupture de la liaison C-C (Hilborn and Pincock, 1991). Les radicaux alkoxyles ont une durée de vie très courte et aucune constante de réactivité n'a pu à ce jour être déterminée selon nos connaissances.

Pour étudier les transformations en phase aqueuse des espèces chimiques, des expériences en laboratoire sont réalisées pendant lesquelles les espèces chimiques présentes dans de l'eau synthétique ou dans des échantillons d'eau nuageuse sont irradiés en présence de sources de radicaux (Carlton et al., 2006, 2007; Warneck, 2005; Zhang et al., 2010) Ainsi, la photo-transformation de composés organiques comme les composés carbonylés (glyoxal, méthylglyoxal, MACR, MVK, *etc.*) et les acides carboxyliques est analysée. Charbouillot et al. (2012) ont par exemple irradié 12 acides carboxyliques (glutarique, tartrique, malique, lactique, malonique, propionique, pyruvique, glycolique, glyoxylique, acétique, oxalique et formique) en milieu synthétique afin d'étudier leurs voies de dégradation. Les principaux produits de dégradation sont résumés sur la Figure 11. Les plus longs temps de demi-vie sont observés pour les acides malonique, oxalique et acétique (24,0; 15,5 et 8,0 heures respectivement) au cours des expériences. Par ailleurs, ces composés sont également produits par la dégradation d'autres acides organiques. Ce double effet peut donc expliquer une "accumulation" de ces composés notamment l'acide oxalique qui présente de fortes concentrations dans l'eau du nuage (section 1.1.1.2).



Figure 11: Voies de photodégradation de l'acide glutarique jusqu'au CO₂ observées en laboratoire (lignes continues noires). Les voies considérées dans le mécanisme chimique en phase aqueuse CAPRAM sont indiquées en lignes pointillées bleues (Charbouillot et al., 2012).

Marinoni et al. (2011) ont étudié la photo-transformation du peroxyde d'hydrogène et son rôle dans la transformation de la matière organique dissoute par irradiation d'eau nuageuse réelle prélevée au puy de Dôme. Ils montrent que les concentrations des acides acétique, formique, succinique et malonique augmentent en fonction du temps d'irradiation. L'ajout de H_2O_2 comme source de HO^{\bullet} provoque une accélération de la formation d'acide formique principalement à cause de la dégradation de la matière organique présente dans ce milieu.

De nombreuses espèces ne sont cependant pas encore mesurées en raison de leur faible temps de vie comme les radicaux (peroxyles, alkoxyles) ou de leur structure moléculaire complexe difficilement identifiable. Pour compenser les incertitudes expérimentales, des modèles incluant des mécanismes chimiques de plus en plus complexes sont développés. Ces mécanismes tiennent compte de données de laboratoire et décrivent la complexité de la réactivité chimique des composés organiques (voir section 1.3.2).

b) Formation de composés de plus haute masse moléculaire par réactivité chimique

La fragmentation des composés organiques en phase aqueuse par les processus radicalaires constitue une voie significative de transformation dans les nuages. Cependant, des composés de haute masse moléculaire (LMC : large molecular compounds) peuvent également être formés (Chen et al., 2007; Lim et al., 2010), notamment pour des solutions concentrées. Le processus d'accrétion peut avoir lieu dans les aérosols déliquescents et au cours de l'évaporation des gouttelettes d'eau nuageuse (Hallquist et al., 2009) mais aussi à de plus faibles concentrations comme au sein des gouttelettes puisque les LMC sont généralement des composés polaires et fortement solubles (Ervens et al., 2008). Ces composés peuvent ensuite prendre part à la formation d'aérosols organiques (aqSOA). Les précurseurs les plus probables des aqSOA sont les petits composés

carbonylés (<C5) car ils présentent une forte solubilité en phase aqueuse (constante de Henry effective de l'ordre de 10³ à 10⁵ M atm⁻¹) (Ervens et al., 2011) et sont très réactifs en phase aqueuse de part leurs fonctions chimiques (double liaison carbone-oxygène). Quelques composés carbonylés ont plus particulièrement été étudiés dans leur rôle potentiel dans la formation de composés de types oligomère comme le glyoxal (Carlton et al., 2007; Volkamer et al., 2007), le méthylglyoxal (Altieri et al., 2008) et l'acide pyruvique (Altieri et al., 2006). En solution diluée (i.e. aux concentrations relevées in situ dans le nuage < 1 mM), l'oxydation du glyoxal conduit préférentiellement à la formation d'acide glyoxylique (Leitner and Dore, 1997). Carlton et al. (2007) sont les premiers à observer des composés de plus haut poids moléculaire au cours d'expériences de photooxydation du glyoxal en concentrations largement supérieures à celles retrouvées dans l'eau du nuage (2 mM). Pour des solutions plus diluées, la formation de composés moins volatils et avec des fonctions acides (acides acétique, oxalique et glyoxylique) est favorisée (Tan et al., 2010). Pour des concentrations plus fortes de l'ordre du millimolaire, la formation de LMC de type oligomère a été observée (Altieri et al., 2006, 2008; Perri et al., 2009; Tan et al., 2010, 2012). Certaines expériences ont également été réalisées sur deux produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine (MACR) et le méthylvinylecétone (MVK). Ces composés sont oxydés par le radical hydroxyle en phase aqueuse et conduisent à la formation de LMC comme produits intermédiaires réactionnels (Liu et al., 2012; Zhang et al., 2010).

Deux mécanismes différents ont été proposés afin d'expliquer la formation de LMC dans la phase aqueuse : le processus d'accrétion par catalyse acide et des processus radicalaires (Hallquist et al., 2009). Cependant, la plupart des groupes s'accordent sur le fait que les mécanismes radicalaires prévalent dans la formation d'oligomères pour les composés carbonylés atmosphériques comme le méthylglyoxal, le glycolaldéhyde, MVK, et MACR (Liu et al., 2012; Renard et al., 2013; Tan et al., 2012; Zhang et al., 2010). Des mécanismes radicalaires de formation d'oligomères à partir de la recombinaison de deux radicaux alkyles R[•] issus de l'oxydation du glyoxal et du méthylglyoxal ont été proposés (Lim et al., 2010; Tan et al., 2010). L'étude de solutions contenant de l'acide oxalique et pyruvique a également montré la formation d'oligomères en présence d'ozone sous irradiation UV (Grgić et al., 2010). Dans ces expériences, il a été suggéré que l'acide pyruvique agit comme un photo-sensibilisateur qui accélère l'oxydation de l'acide oxalique pour former des oligomères. L'acide pyruvique a aussi été étudié par Griffith et al. (2013) qui a démontré que sa photolyse en phase aqueuse produit des oligomères. La méthylvinylecétone a été largement étudiée dans les travaux de Renard et al. (2013, 2015) qui ont proposé un mécanisme radicalaire pour la formation d'oligomères à partir de MVK et du radical hydroxyle. Il a également montré que la photolyse de l'acide pyruvique pouvait déclencher la formation d'oligomères à partir de MVK conduisant aux mêmes produits que par la réactivité avec le radical hydroxyle. Plus récemment encore, Renard et al. (2016a) ont montré qu'un mélange de précurseurs insaturés avait la capacité de co-oligomériser et de former un seul système d'oligomères complexes portant des monomères de différentes structures. Cette capacité permet la formation d'oligomères à partir de précurseurs en plus faible concentration.

Les processus de formation d'AOS en phase condensée sont encore à l'état exploratoire en raison d'un manque de connaissances des données cinétiques et des produits réactionnels. Toutefois, ces résultats mettent en avant l'importance de considérer les mécanismes d'oxydation en phase aqueuse des COV, de disposer d'intermédiaires réactionnels produits par oxydation et susceptibles de former

des AOS. Cependant, les mécanismes chimiques conduisant à la formation d'oligomères sont très peu documentés c'est la raison pour laquelle leurs études *via* les modèles de chimie du nuage sont encore peu nombreuses (Ervens, 2015).

Récemment, les travaux de Bianco et al. (2016b) ont évalué la formation de composés de haut poids moléculaire de type HULIS par photo-oxydation d'un acide aminé, le tryptophane, dans des échantillons d'eau nuageuse. Ce composé peut en effet absorber directement les radiations solaires ou réagir avec les oxydants conduisant à la formation de produits organiques et inorganiques (Anastasio and McGregor, 2001; Zhang and Anastasio, 2003). Cette découverte montre que l'ensemble des voies de formation des composés de plus haut poids moléculaire sont encore méconnues et que de nombreuses espèces sont potentiellement responsables de leur formation.

Les processus d'oxydation et les processus d'accrétion représentent les deux voies connues de transformation des composés chimiques en phase aqueuse, conduisant à la formation de molécules de plus haut poids moléculaire, ou à l'inverse, à des molécules à chaîne carbonée courte (fragmentation). Ces deux processus sont en compétition dans la transformation des composés organiques mais peuvent tous les deux conduire à la formation de molécules plus oxygénées que leurs précurseurs. Nous avons vu section 1.1.2 que les microorganismes sont présents dans la phase aqueuse du nuage et peuvent donc potentiellement interagir avec le milieu nuageux. De plus, cette activité biologique pourrait entrer en compétition avec les voies photochimiques déjà connues. La suite de ce chapitre fait état des connaissances actuelles sur les transformations microbiologiques qui ont été mises en avant dans le milieu nuageux.

1.2.2. TRANSFORMATION MICROBIOLOGIQUES

Le métabolisme est l'ensemble des réactions biochimiques catalysées par les enzymes. Un premier type de métabolisme, l'anabolisme, permet la biosynthèse de molécules complexes comme les protéines, les acides nucléiques, *etc.* à partir d'éléments extraits de l'environnement. Les réactions associées sont endo-énergétiques. Le second type est le catabolisme qui permet la dégradation de molécules "plus grosses" et complexes en molécules "plus simples". Ces réactions sont exo-énergétiques. Les composés organiques comme les acides carboxyliques, les aldéhydes et les alcools interviennent dans les deux types de métabolisme. La comparaison de schémas de dégradation très simplifiés de composés organiques par voie radicalaire ou par voie biologique montre une grande similitude des produits de réaction. La première partie de cette section résume les rares études qui se sont attachées à décrire et quantifier l'efficacité des mécanismes de dégradation des composés organiques.

Les microorganismes sont également capables d'interagir avec les oxydants de la phase aqueuse du nuage (le fer dont elles ont besoin pour leur activité et le peroxyde d'hydrogène dont elles doivent se prémunir). La deuxième partie s'intéressera aux moyens mis en œuvre par les bactéries pour récupérer le fer et décomposer le peroxyde d'hydrogène. Elle présentera par conséquent comment les microorganismes pourraient modifier la capacité oxydante du nuage.

Enfin, la capacité des microorganismes à synthétiser des molécules sera présentée. Par exemple, les microorganismes sont capables de produire des biosurfactants car ces molécules leur permettent de solubiliser et de récupérer des composés qui présentent de faibles solubilités. Par conséquent, ils

modifient la tension de surface et sont de ce fait, susceptibles de modifier les propriétés physicochimiques du nuage (Gautam and Tyagi, 2006).

1.2.2.1. BIODÉGRADATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

a) Biodégradation des acides carboxyliques à courte chaîne carbonée

Les travaux de Ariya et al. (2002) et Côté et al. (2008) ont montré que les acides malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique et pinique peuvent être dégradés efficacement par les champignons. En revanche, l'acide oxalique n'est pas biotransformé. Les travaux de Amato et al. (2007a) et Vaïtilingom et al. (2010) ont confirmé que les microorganismes ne peuvent pas dégrader l'oxalate, mais qu'ils sont actifs pour dégrader l'acide succinique. Ces travaux ont utilisé des souches simples isolées du puy de Dôme et incubées dans un milieu phosphate tandis que Vaïtilingom et al. (2011) ont étudié la dégradation de ces espèces dans un milieu artificiel nuageux qui mime la composition chimique des nuages échantillonnés au puy de Dôme. Le même résultat a été observé dans des échantillons réels d'eau nuageuse issus de trois masses d'air d'origines différentes et contenant la population microbienne entière (Vaïtilingom et al., 2013). Herlihy et al. (1987) ont été les premiers à étudier la dégradation des acides acétique et formique par les bactéries dans l'eau de pluie. Par la suite, différentes études de dégradation de ces acides carboxyliques par les microorganismes ont été menées, d'abord sur un milieu simple (tampon phosphate) puis sur de l'eau nuageuse artificielle et enfin sur de l'eau nuageuse réelle. Amato et al. (2005, 2007a) ont montré que les soixante souches microbiennes présentes dans les eaux nuageuses sont capables de transformer les acides acétique, formique et lactique. L'étude a été réalisée à 27°C en utilisant des souches pures avec un substrat unique dans un milieu tamponné phosphate. De nombreux intermédiaires métaboliques comme le pyruvate et le fumarate ont été détectés par RMN du proton, ce qui montre que le métabolisme microbien peut servir de puits mais aussi de source de composés organiques pour la chimie atmosphérique. Par la suite, Vaïtilingom et al. (2010) ont étudié en laboratoire la dégradation de six acides carboxyliques (formiate, acétate, succinate, L et D-lactate et oxalate) par cing souches isolées d'eau nuageuse dans un milieu tamponné. Ce milieu présente l'avantage d'être nettement moins complexe que le milieu nuageux pour réaliser des études préliminaires. Les deux études ont été réalisées à 5°C et 17°C, températures typiques mesurées au sommet du puy de Dôme en hiver et en été en présence de nuage. Il est apparu que le formiate, l'acétate, le L et D-lactate, le succinate, ont été dégradés par au moins deux des quatre souches bactériennes testées. Enfin, Vaïtilingom et al. (2013) ont confirmé que la microflore endogène des nuages était capable de dégrader ces composés lors d'expérience d'incubation d'eaux nuageuses réelles.

b) Biodégradation du méthanol et du formaldéhyde

Des souches microbiennes peuvent transformer le méthanol et le formaldéhyde en utilisant des voies métaboliques variées. Le formaldéhyde peut être transformé en méthanol, en formiate de méthyle, ou en formiate et CO₂. Ces voies sont utilisées par les microorganismes pour supprimer le formaldéhyde, qui est un composé toxique. Les voies formant à terme du méthanol ou du formiate et du CO₂ à partir du formaldéhyde conduisent à la production d'intermédiaires qui sont très similaires à ceux de la chimie radicalaire (Figure 12) (Husárová et al., 2011). La différence principale repose sur le fait que seul le processus d'oxydation a lieu en chimie radicalaire, tandis que dans les voies métaboliques, le formaldéhyde peut être réduit en méthanol. Le formaldéhyde peut être

intégré dans les métabolismes centraux des microorganismes et peut être utilisé comme une source de carbone et d'énergie pour la production de sucres et d'acides aminés.

Soixante souches bactériennes isolées des nuages au sommet du puy de Dôme ont été étudiées par Amato et al. (2007a) pour leur capacité à transformer le méthanol et le formaldéhyde. Les microorganismes ont été incubés dans des tampons phosphate et la transformation de ces substrats organiques a été suivie par RMN du proton. Toutes les bactéries et levures examinées ont dégradé activement le formaldéhyde alors que différents comportements ont été étudiés pour la transformation du méthanol. Les bactéries à Gram positif ont principalement dégradé le méthanol, celles à Gram négatif l'ont dégradé mais principalement produit, et les levures ont formé et dégradé le méthanol de manière équivalente. Vaïtilingom et al. (2013) ont montré que la communauté microbienne présente dans les échantillons d'eau nuageuse réelle pouvait dégrader le formaldéhyde entièrement. Il a également été montré que la baisse de température de 17°C à 5°C a un faible impact sur les vitesses de biodégradation des quatre souches différentes isolées du milieu nuageux (deux *Pseudomonas*, une *Bacillus*, et une *Frigoribacterium* (Husárová et al., 2011).



Figure 12: Représentation non exhaustive des voies de dégradation de composés carbonés à un atome de carbone par chimie radicalaire (à gauche, figure adaptée de Monod et al. (2000)) et métabolisme bactérien (à droite, figure de Husárová et al. (2011)).

c) Comparaison entre les vitesses de biodégradation et par voie radicalaire

Les études citées précédemment montrent clairement que les microorganismes sont équipés pour biocatalyser la transformation des acides mono et di-carboxyliques, le méthanol, et le formaldéhyde.

Il a été montré pour un milieu d'incubation simplifié avec des substrats uniques et des souches pures, et pour des échantillons naturels complexes, que la grande majorité des microorganismes des nuages peuvent réaliser ces transformations. La principale question restant concerne l'évaluation des contributions relatives de ces processus biologiques par rapport aux processus abiotiques pour la détermination des effets réels des microorganismes sur la chimie du nuage. Il est ainsi nécessaire de comparer les vitesses de transformation des composés organiques *via* la photo- et la biodégradation. Pour ce sujet, deux stratégies principales ont été employées. La première implique la comparaison des vitesses de biodégradation mesurées avec les vitesses de transformation abiotiques basées sur les constantes de réactivité de HO[•], NO₃[•] et HO₂[•] et O₃. La deuxième stratégie implique de concevoir des expériences où les vitesses de dégradation biotiques et abiotiques peuvent être mesurées expérimentalement. Il est aussi possible de combiner la photo et la biodégradation en utilisant des bioréacteurs.

Ariya et al. (2002) ont mesuré les vitesses de biodégradation des acides di-carboxyliques (succinique, malonique, glutarique, adipique, pimélique et pinique) par la souche *Geotrichum sp.* isolée de l'air et ont déterminé leur temps de vie compris entre 1,5 et 10 jours. Ces valeurs sont dans la même gamme que celles calculées à partir de la réactivité avec le radical HO[•] (0,03 – 24 jours) mais sont nettement plus courtes que celles calculées pour O₃ (>771 jours) et HO₂[•] (>2000 jours). Husárová et al. (2011) ont mesuré les vitesses de biodégradation du méthanol et du formaldéhyde en utilisant quatre souches (deux souches *Pseudomonas*, une souche *Bacillus* et une souche *Frigoribacterium*) isolées à partir d'échantillons nuageux au sommet du puy de Dôme. Ces vitesses ont été comparées à celles résultant des réactions entre le méthanol ou le formaldéhyde et les radicaux libres HO[•] et NO₃[•]. Ils ont montré que les contributions des microorganismes à la chimie nuageuse sont plus importantes la nuit quand seul le radical NO₃[•] est présent. En journée, la réactivité du radical hydroxyle est dominante. Les contributions des microorganismes étaient plus significatives dans les nuages pollués où les concentrations en NO₃[•] sont plus fortes (en raison des concentrations en NO_x fortes dans les cas urbains) par rapport aux nuages non pollués.

En utilisant la même approche, Vaïtilingom et al. (2011) ont réalisé une étude étendue sur 17 souches isolées du puy de Dôme couvrant une large variété de souches bactériennes appartenant aux genres *Sphingomonas, Pseudomonas, Bacillus, Arthrobacter, Clavibacter, Frigoribacterium,* et *Rhodococcus*. Les vitesses de biodégradation de l'acétate, succinate et formiate ont été mesurées et les valeurs moyennes calculées pour les 17 souches ont été comparées avec celles basées sur la réactivité de HO[•] et NO₃[•]. Deux cas extrêmes ont été considérés, l'un impliquant une forte concentration ([HO[•]] = 10⁻¹² M et [NO₃[•]] = 10⁻¹³ M), et le deuxième une concentration modérée ([HO[•]] = 10⁻¹⁴ M et [NO₃[•]] = 10⁻¹⁴ M) des deux espèces radicalaires.


Figure 13: Comparaisons théoriques de la dégradation des acides carboxyliques en milieu artificiel pour l'activité microbienne par rapport à l'activité radicalaire. La contribution relative de chaque processus a été déterminée par comparaison des vitesses de bio et de photodégradation. Les vitesses de biodégradation par cellules ont été mesurées expérimentalement. Les vitesses de photodégradation ont été calculées en utilisant des concentrations standards des radicaux hydroxyles simulées dans les modèles de chimie du nuage et les vitesses de dégradation de chaque acide carboxyliques pour deux concentrations en radicaux (Vaïtilingom et al., 2011).

Dans les deux cas, les résultats montrent que la contribution bactérienne est dominante la nuit. En journée, lorsque les fortes concentrations en radicaux sont considérées, la chimie radicalaire est plus importante que l'activité microbienne. Toutefois, pour de plus faibles concentrations en radicaux, les deux processus sont relativement équivalents (Figure 13). Le principal problème associé à l'utilisation de cette approche théorique est qu'elle est basée sur des estimations des concentrations en HO[•] et NO₃[•] par des études de modélisation car il n'existe pas actuellement de mesures réelles en phase aqueuse de la concentration de ces radicaux. Pour cette raison, il est plus approprié de mesurer directement les vitesses de dégradation en utilisant des microcosmes spécifiquement conçus pour la réalisation d'expériences de photo- et de biodégradation (indépendamment ou simultanément).

Dans cette même étude, des expériences de photodégradation ont été conduites dans un photoréacteur mimant la lumière solaire en parallèle à des expériences de biodégradation. Les vitesses de photodégradation mesurées ont donné des résultats similaires à ceux trouvés avec des concentrations en radicaux modérées (concentrations en HO[•] et en NO₃[•] de l'ordre de 10⁻¹⁴ M). Dans ces conditions expérimentales plus réalistes, les vitesses de biodégradation et de photodégradation sont du même ordre de grandeur en journée, avec un effet des microorganismes dominant la nuit. Toutes ces expériences ont été conduites en utilisant des souches pures dans de l'eau nuageuse artificielle. Une expérience plus réaliste encore a été conduite par Vaïtilingom et al. (2013) dans laquelle des solutions d'eau nuageuse collectée au puy de Dôme ont été incubées avec et sans lumière pour confirmer le potentiel de biotransformation des composés chimiques par la microflore de l'eau nuageuse. Dans ces conditions, aucune culture de souches sélectionnées n'a été effectuée. Chaque échantillon naturel a été divisé en deux. Le premier a été filtré afin de supprimer toute activité microbienne et le deuxième, non filtré, conserve donc sa microflore endogène. Ces deux échantillons ont ensuite été incubés dans des photo-bio-réacteurs à 5°C et 17°C en présence ou en

absence de lumière. Les taux de dégradation de composés organiques des expériences combinant les deux processus de dégradation ont ensuite été déterminés et montrent une réelle aptitude des microorganismes à modifier la composition chimique des nuages. Le formiate, l'acétate, le succinate, le formaldéhyde et le malonate sont dégradés efficacement par la microflore du nuage ; l'oxalate n'est par contre pas dégradé par les microorganismes seuls. En raison de la composition complexe des échantillons naturels de nuage, le formaldéhyde, le malonate, et l'acétate sont photo-produits et non photo-dégradés. Les vitesses de biodégradation de ces composés à 17°C sont globalement proches voire supérieures à celles obtenues en milieu de nuage artificiel (vitesses comprises entre 10⁻¹¹ M s⁻¹ et 10⁻¹⁰ M s⁻¹). Cette étude a mis en lumière l'effet cumulatif de ces deux processus lorsque les échantillons sont soumis à la photo et à la biodégradation en même temps, conduisant ainsi à une dégradation plus rapide des composés organiques étudiés. Les microorganismes peuvent donc avoir un impact sur le bilan carboné au sein de la phase aqueuse des nuages.

1.2.2.2. INTERACTIONS OXYDANTS-MICROORGANISMES

a) Interactions avec le fer

Le fer est un élément essentiel pour la croissance d'une grande partie des bactéries. A pH neutre et en présence d'oxygène, le Fe(II) s'oxyde rapidement en Fe(III) pour aboutir ensuite à la formation d'oxyhydroxyde de fer insoluble (FeO(OH)), rendant le fer indisponible pour les bactéries qui ont besoin d'une concentration en fer de l'ordre de 10⁻⁸ M pour atteindre leur optimum de croissance. Certaines bactéries ont mis au point des systèmes complexants très efficaces pour récupérer le fer et le transporter dans les cellules. Elles produisent ainsi des molécules chélatantes du fer appelées sidérophores (Gledhill and Buck, 2012; Sandy and Butler, 2009). Ces molécules sont très complexes et sont excrétées par les cellules pour chélater le Fe(III). Les complexes de Fe(III)-sidérophore sont ensuite transportés dans les cellules par les microorganismes.

Il existe une grande variété structurale de sidérophores généralement classés, selon la nature des fonctions chélatantes, en catécholates, hydroxamates et carboxylates. Les valeurs classiques des constantes de complexation K des sidérophores pour le Fe(III) varient entre 10¹² et 10²⁷. Quelques sidérophores portent des fonctions chélatantes spécifiques tandis que d'autres peuvent combiner deux ou trois d'entre elles dans la même molécule. L'existence des sidérophores comme ligands organiques du Fe(III) dans les océans est connue depuis longtemps. Pour les eaux de pluie, Cheize et al. (2012) ont également détecté la présence de ligands organiques complexant le fer avec des constantes de stabilité très fortes (valeurs de log K égales à 21-22), ce qui est cohérent avec la présence de sidérophores. Comme les résultats obtenus dans l'eau de pluie résultent des processus de collision/coalescence, le fer peut aussi être complexé par les sidérophores dans l'eau nuageuse.

450 bactéries et levures isolées à partir de 37 échantillons nuageux du puy de Dôme ont été étudiées en laboratoire afin d'évaluer leur capacité à produire des sidérophores. Parmi toutes les souches testées, 42% ont la capacité de produire des sidérophores. 50% des bactéries ayant cette capacité appartiennent au genre *Pseudomonas* et parmi celles-ci, 90% ont la possibilité de produire des sidérophores. Ce travail a également montré que parmi les souches actives, 38% sont productrices de sidérophores portant des groupements fonctionnels catéchols, 18% sont productrices d'hydroxamates et 44% sont productrices de fonctions mixtes. La majeure partie des fonctions mixtes ont été produites par des souches de *Pseudomonas*. Ce résultat est cohérent avec le fait que le genre *Pseudomonas* est connu pour produire des molécules de type pyoverdine, sidérophores à fonction mixte constitués de catéchols et d'hydroxamates. Une corrélation entre le type de sidérophores et l'origine de la masse d'air a été réalisée à l'aide d'une analyse statistique. Toutefois, il est à noter que ce travail préliminaire émet l'hypothèse de leur présence mais ne la confirme pas. Les pyoverdines présentent un intérêt particulier car elles portent un chromophore et pourraient ainsi être aisément photo-transformées dans la phase aqueuse du nuage et affecter directement la chimie nuageuse.

b) Interactions avec les espèces oxydantes réactives

La réactivité chimique du peroxyde d'hydrogène produit, par photolyse ou réaction de Fenton et photo-Fenton, des radicaux qui sont extrêmement nocifs pour les microorganismes s'ils se retrouvent à des concentrations trop élevées dans les cellules. Une situation de stress oxydant apparait et les radicaux peuvent endommager des composants cellulaires vitaux tels que les protéines, l'ADN ou les lipides et induire la mort cellulaire. Afin de se prémunir de ce stress oxydant, les microorganismes ont mis en place des mécanismes protecteurs pouvant transformer les espèces oxydantes (ROS : "Reactive Oxidant Species") telles que H₂O₂, HO₂ $^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ et HO $^{\bullet}$ (section 1.1.2.4).

A l'aide de leur métabolisme du stress oxydant, les microorganismes pourraient ainsi modifier la capacité oxydante des nuages. Pour tester cette hypothèse, Vaïtilingom et al. (2013) et Joly et al. (2015) ont étudié l'interaction des microorganismes avec le H_2O_2 présent dans les eaux nuageuses naturelles et les radicaux induits par les réactions photochimiques. Les échantillons nuageux collectés au sommet du puy de Dôme ont été divisés en deux: La première partie a été filtrée afin d'éliminer les souches microbiennes et exposée ou non à la lumière. La seconde a été laissée telle quelle avec sa microflore et exposée ou non à la lumière.



Figure 14: Evolutions temporelles des concentrations de peroxyde d'hydrogène pour les quatre types d'incubation du nuage 2 (Masse d'air d'origine continentale du 6/08/10). Microorganismes + lumière (vert clair), Lumière seule (Bleu clair), Microorganismes au noir (Vert foncé), Sans microorganismes au noir (Bleu foncé) (Vaïtilingom et al., 2013).

Les réactions qui se sont produites à l'obscurité ont montré que les microorganismes ont la capacité de dégrader efficacement le peroxyde d'hydrogène. Les expériences impliquant l'exposition à la lumière ont permis d'évaluer les interactions des microorganismes avec les radicaux hydroxyles (Figure 14). Les vitesses de disparition du H₂O₂ ont été évaluées dans différents cas (i) en présence de

lumière, (ii) en présence de microorganismes, (iii) en présence de lumière et de microorganismes à la fois. Les résultats ont montré que les vitesses obtenues en présence de lumière et de microorganismes en même temps étaient nettement supérieures à celles des autres conditions d'incubation. Dans le cas d'un nuage résultant d'une masse d'air d'origine continentale, la vitesse de dégradation de H_2O_2 en présence des deux effets a été estimée à 6,84 x 10^{-10} M s⁻¹ contre 4,68 x 10^{-10} M s⁻¹ dans le cas de la photodégradation uniquement et 2,85 x 10^{-10} M s⁻¹ dans le cas de la biodégradation seule. La présence de lumière ne semble pas inhiber l'effet des microorganismes et les processus de photo et de biodégradation de H_2O_2 semblent s'additionner. Ces résultats suggèrent que les microorganismes ont la capacité d'altérer le pouvoir oxydant de l'eau nuageuse mais également la mise en place du métabolisme du stress oxydant chez les microorganismes.

Récemment, les travaux de Wirgot et al. (2017) ont étudié en détail les interactions entre les microorganismes présents dans le milieu nuageux et H_2O_2 . Premièrement, des expériences ont été réalisées avec des souches modèles isolées des nuages en milieu nuageux artificiel, incluant la présence de lumière et de fer. Sous ces conditions, les vitesses de dégradation biotique et abiotique ont montré que les processus de biodégradation et la réaction de photo-Fenton étaient les processus les plus efficaces. Les mesures d'ATP en présence et absence d' H_2O_2 ont montré que le peroxyde d'hydrogène impacte fortement l'état énergétique microbien. Cette perte en ATP n'est cependant pas reliée à la mortalité des cellules, ce qui révèle que les microorganismes sont capables de gérer le stress induit par H_2O_2 à travers leur métabolisme, en particulier par l'implication des enzymes (catalase, peroxydase) et des molécules anti-oxydantes.

1.2.2.3. Formation de composes de haut poids moleculaire *via* l'activite biologique

Comme décrit en section 1.2.2 les microorganismes peuvent métaboliser de nombreux composés carbonés présents dans les eaux nuageuses. Ce métabolisme peut conduire à la production de petites molécules comme le CO₂ mais aussi à la synthèse de molécules de plus haut poids moléculaire que les substrats originaux. Ces composés chimiques peuvent être des macromolécules intégrées à leur propre biomasse (protéines, DNA, *etc.*) ou être excrétées à l'extérieur de la cellule.

Oligosaccharides et substances exopolymériques

Les nombreuses classes de saccharides ont été reportées comme des constituants importants des aérosols atmosphériques ambiants, parmi lesquels des alcools sucrés, des monosaccharides, disaccharides, trisaccharides et les sucres anhydres. La présence de tels saccharides dans l'atmosphère représente un marqueur de sources biogéniques des aérosols (Matulová et al., 2014). A cause de leur forte solubilité dans l'eau, ces sucres sont suspectés d'être présents dans l'eau nuageuse. L'étude de Matulová et al. (2011) a regardé la transformation du sucrose, un disaccharide qui est l'un des sucres les plus abondants dans les aérosols par la souche *Bacillus sp. 3B6* isolée des nuages. La souche produit de nombreux fructo-oligosaccharides qui sont des EPS. Matulová et al. (2014) ont réalisé une étude sur la transformation d'une large variété de sucres atmosphériques par la même souche. Leurs résultats montrent que la plupart de ces sucres peuvent être métabolisés par la *Bacillus sp. 3B6*. La production d'EPS a été observée durant l'incubation du l-arabitol, le d-fructose, le d-glucose (monosaccharides), le sucrose (disaccharide) et le cellotetraose (tétrasaccharide). Ces résultats montrent que les microorganismes présents dans les nuages peuvent

synthétiser des oligosaccharides et des EPS de forte masse moléculaire à partir des monosaccharides, disaccharides et tétrasaccharides. Les microorganismes sont protégés quand ils sont incorporés dans les EPS pour former des agrégats ou pour croître au sein des biofilms adhérés aux surfaces solides (Davey and O'toole, 2000; Flemming and Wingender, 2010). Les EPS sont importants pour les microorganismes présents dans le milieu nuageux car ils peuvent les aider à survivre au stress atmosphérique. Par exemple, Monier et Lindow (2003) ont montré que la souche *Pseudomonas syringae* est plus apte à survivre en agrégat qu'en forme solitaire à la surface d'une feuille exposée à la dessiccation.

Les microorganismes peuvent également synthétiser des biosurfactants qui peuvent rester en surface de la cellule ou être rejetés en dehors. Ces derniers sont des composés amphiphiles portant des groupements hydrophobes (lipides, *etc.*) et hydrophiles (sucres, acides aminés, *etc.*). Ils peuvent ainsi réduire la tension de surface de l'eau et sont extrêmement efficaces comparé aux surfactants classiques. Deux classes principales de biosurfactants peuvent être identifiées (Gautam and Tyagi, 2006; Rosenberg and Ron, 1999). Les biosurfactants de faible masse moléculaire sont principalement composés de glycolipides et de lipopeptides cycliques mais aussi d'acides gras et de phospholipides. Les biosurfactants de haut poids moléculaire sont des structures polymériques composées de polysaccharides, de protéines, de lipopolysaccharides, lipoprotéines, ou de mélanges complexes de ces polymères.

La recherche sur la production de biosurfactants dans l'environnement a principalement porté sur les microorganismes isolés des sols, la rhizosphère, la phyllosphère et sur l'environnement marin (Bodour et al., 2003; Jackson et al., 2015; Raaijmakers et al., 2010). Cependant, peu d'études ont montré que les microorganismes isolés des nuages et de l'eau de pluie pouvaient produire des biosurfactants. Récemment, Renard et al. (2016b) ont conduit un screening intensif sur 480 souches isolées du nuage où approximativement 23,3% des gammaproteobactéries (principalement des Pseudomonas), 19,8% des alphaproteobactéries (principalement des Sphingomonas), 24,2% des actinobactéries et 19,6% des basidiomycota étaient considérées comme des producteurs de biosurfactants. Ce travail montre que les souches Pseudomonas sont le groupe principal rencontré dans l'eau nuageuse et le plus actif en termes de production de biosurfactants. La présence de molécules surfactants d'origine biologique dans l'eau nuageuse n'a pas encore été prouvée mais a été démontrée dans les aérosols atmosphériques (Baduel et al., 2012; Nozière et al., 2014). La présence des biosurfactants dans l'atmosphère pourrait avoir des conséquences sur les processus atmosphériques. En effet, l'activation des particules d'aérosol en gouttelettes d'eau nuageuse est dépendante de la tension de surface qui est fortement réduite en présence de biosurfactants (Köhler, 1936). De plus, l'existence des biosurfactants autour des gouttelettes d'eau nuageuse pourrait changer l'efficacité du processus du transfert de masse des composés chimiques entre la phase gaz et la phase aqueuse du nuage.

1.3. EVALUATION DES PROCESSUS DE TRANSFORMATIONS DANS LE MILIEU NUAGEUX ET DE LEURS EFFETS DANS UN CONTEXTE ATMOSPHERIQUE

1.3.1. Les differentes approches

Afin de comprendre comment les composés chimiques sont transformés au sein de la phase aqueuse du nuage et quels sont les effets de ces transformations sur la chimie atmosphérique, trois approches, complémentaires sont mises en oeuvre (Figure 15) : les mesures *in situ*, les expériences en laboratoire et enfin les outils de modélisation.



Figure 15: Complémentarité des approches "mesures *in situ*", "études en laboratoire" et "études de modélisation" dans la caractérisation des processus biophysicochimiques nuageux et de leurs effets sur la chimie atmosphérique.

Premièrement, les études *in situ* permettent de mettre en évidence les processus majeurs au sein du nuage par des mesures chimiques, microphysiques et météorologiques simultanées. Elles permettent de caractériser de manière fiable et précise des propriétés physiques et biologiques de la phase liquide nuageuse (concentrations, pH, température, *etc.*) associées à des observations détaillées des propriétés microphysiques du nuage (contenu en eau liquide, rayon des gouttelettes, *etc.*) (section 1.1). Cependant, les mesures peuvent être intégrées dans le temps, masquant de ce fait les processus bio-physico-chimiques du nuage qui ont des temps caractéristiques inférieurs au pas de temps d'échantillonnage.

Deuxièmement, les expériences de laboratoire permettent d'étudier les processus qui se déroulent au sein du nuage et notamment les effets de la photochimie et des microorganismes sur le devenir des composés chimiques (processus d'oxydation, dégradation par l'activité biologique, production de nouvelles molécules, *etc.*). Elles permettent également de caractériser les processus d'échange entre les phases (mesures de constantes de Henry, des coefficients d'accommodation par exemple). Le problème pour le laboratoire est d'arriver à reproduire la réalité atmosphérique. La chimie de laboratoire permet principalement de documenter les bases de données chimiques (cinétiques, mécanistiques, thermodynamiques) mais ne permet pas d'étudier de façon globale les processus chimiques complexes de l'atmosphère. De plus, les échanges entre phase et les réactions chimiques sont souvent éloignés de leur état d'équilibre, ce qui est difficilement reproductible en laboratoire.

Enfin, l'outil de modélisation permet d'étudier l'effet des nuages sur la chimie atmosphérique. Ces outils restent théoriques mais ils permettent de quantifier l'efficacité des processus de transformation des composés chimiques au sein du nuage. Ils permettent d'étudier les interactions complexes entre processus microphysiques, chimiques, radiatifs et dynamiques et également l'influence des paramètres environnementaux. Leur structure offre la possibilité d'effectuer des analyses de sensibilité par exemple sur des paramètres incertains ou de comparer deux processus particuliers. Il s'agit d'un outil qui intègre les données de laboratoire et les mesures *in situ*, et aide également à l'interprétation des mesures. Il fait donc le lien entre la chimie de laboratoire et les études *in situ*.

Ces trois approches ont permis de montrer que le nuage est siège de transformations pouvant avoir des effets environnementaux majeurs. Les mesures *in situ* ont montré que la phase aqueuse du nuage fait état de concentrations significatives en oxydants, en matière inorganique et organique et en microorganismes (section 1.1) et que ce milieu était hautement complexe chimiquement et microbiologiquement. Les mesures en laboratoire ont permis de montrer que ce milieu est très réactif (oxydation, accrétion) et également siège de transformations par l'activité microbiologique (section 1.2). La difficulté est de pouvoir évaluer l'impact de la chimie du nuage sur le système multiphasique atmosphérique. Dans ce cadre, seul l'outil de modélisation permet d'étudier ces effets. Il considère des mécanismes chimiques multiphasiques complexes et reproduit les échanges des composés chimiques entre les phases atmosphériques. Ces modèles de chimie des nuages nécessitent également un couplage entre la chimie multiphasique et la microphysique.

Ma thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'un nouvel outil de modélisation permettant de reproduire les processus chimiques et microbiologiques dans le nuage. Dans la suite de ce chapitre, un bref historique des outils de modélisation de la chimie des nuages sera présenté ainsi que les questions scientifiques majeures associées à leurs développements.

1.3.2. LE MODELE : OUTIL D'INTERPRETATION ET D'EVALUATION DES EFFETS SUR LE MILIEU ATMOSPHERIQUE

Des modèles de différentes complexités sont utilisés pour étudier les processus en phase aqueuse. Les modèles de boîte sont appropriés pour la considération des mécanismes de chimie détaillés comportant des centaines d'espèces et réactions chimiques (Ervens, 2015). Les premières études de modélisation portant sur la chimie aqueuse se sont principalement focalisées sur la production d'acides inorganiques conduisant à l'acidification du nuage et au problème des pluies ou brouillards acides (Jacob et al., 1986; Xing and Chameides, 1990). D'autres études ont montré que les nuages peuvent avoir un impact sur l'ozone en phase gazeuse à travers la dissolution du radical HO₂• (Jonson and Isaksen, 1993; Lelieveld and Crutzen, 1991; Walcek et al., 1997) particulièrement en zone polluée avec de fortes concentrations de NO_x mais l'importance de cet effet demeure controversée et incertaine (Liang and Jacob, 1997). La chimie en phase aqueuse des nuages amène également à la production d'oxydants et de radicaux (Jacob, 2000; Monod and Carlier, 1999) qui va influer sur la capacité oxydante de la troposphère et transformer les espèces chimiques qui se dissolvent dans l'eau nuageuse.

De nombreuses études de chimie des nuages ont porté sur le développement de mécanismes chimiques des espèces inorganiques comme le soufre (Warneck, 1999), l'azote, *etc.* (Jacob et al., 1986), cette chimie est actuellement bien connue. La chimie des composés organiques en phase aqueuse s'est développée avec dans un premier temps la description des composés à un atome de carbone comme le formaldéhyde et l'acide formique (Graedel and Weschler, 1981; Herrmann et al., 2000; Warneck, 2003). Les études numériques ont montré que l'oxydation du formaldéhyde hydraté $CH_2(OH)_2$ conduit à une production significative d'acide formique en phase aqueuse par exemple (Chameides and Davis, 1983). L'étude de Monod et Carlier (1999) a évalué la production d'acide formique en phase aqueuse *via* l'oxydation du méthanol suivie de la recombinaison du radical peroxyle ($CH_2(OH)(OO^{\bullet})$). Les composés organiques peuvent également interagir avec les métaux de transition (TMI : Transition Metal lons) *via* la formation de complexes organiques (Graedel et al., 1986; Weschler et al., 1986) et *via* les interactions avec les radicaux hydroperoxydes (Chevallier et al., 2004).

Par la suite, des mécanismes en phase aqueuse ont été développés afin de prendre en compte la réactivité de composés organiques à plusieurs atomes de carbone (Carlton et al., 2008; Chen et al., 2007; Herrmann et al., 2000). Une des mécanismes de référence est le mécanisme CAPRAM (Chemical Aqueous PhaseRadical Mechanism) qui prend en compte la réactivité des composés organiques polyfonctionnels jusqu'à cinq atomes de carbone (version 3.0j) (Ervens et al., 2003, 2004a; Herrmann et al., 2005b; Tilgner et al., 2013). Au cours des quinze dernières années, ce mécanisme a été développé afin de prendre en compte la chimie des métaux de transition (Ervens et al., 2003), la réactivité de nouvelles espèces organiques (Herrmann et al., 2005b), la chimie des composés halogénés (Bräuer et al., 2013) et enfin du DMS (Hoffmann et al., 2016). Par contre, ce mécanisme ne considère qu'un seul produit d'oxydation possible en raison du manque de données expérimentales sur les rapports de branchement des produits d'oxydation (section 2.1.2.2, chapitre 2).

Les modèles de chimie du nuage permettent par exemple d'évaluer la formation d'acides carboxyliques à partir de précurseurs gazeux ou aqueux comme les composés carbonylés. Les travaux de modélisation de Chen et al. (2007), Lim et al. (2005) et Tilgner and Herrmann (2010) ont montré que la phase aqueuse contribue significativement à l'oxydation de ces composés et à la production d'acide carboxyliques qui modifient les propriétés chimiques des aérosols lorsque le nuage évapore. Par exemple, Ervens et al. (2004a) ont étudié comment les particules d'aérosols au cours de leur passage dans le nuage sont modifiées par les processus de transformation chimique en phase aqueuse. L'étude suggère que ces processus peuvent agir comme une source significative de petits acides di-carboxyliques, dont certains peuvent être retenus dans la phase particulaire lors de l'évaporation du nuage. Parmi les acides organiques produits, les sources en phase aqueuse de l'acide oxalique ont été étudiées en détail car on retrouve ce composé à des concentrations importantes dans l'eau nuageuse et dans la phase particulaire (Kawamura et al., 2010). L'oxydation

de composés carbonylés à deux atomes de carbone comme le glycolaldéhyde et le glyoxal est une source significative de ce composé en phase aqueuse (Ervens et al., 2003, 2004a; Lim et al., 2005; Warneck, 2003, 2005). L'éthylène glycol fait parti des précurseurs gazeux majoritaires recensés dans l'étude de Tilgner and Herrmann (2010). Dans le cas de scénarii pollués, ce composé utilisé comme solvant industriel pourrait également être une source d'acide oxalique supplémentaire en phase aqueuse. Cette étude montre également que l'oxydation des composés organiques à trois atomes de carbone comme le méthylglyoxal *via* l'acide pyruvique pourrait également produire de l'acide oxalique en phase aqueuse. Toutefois, les concentrations d'acide oxalique prédites par les modèles divergent. Lim et al. (2005) ont obtenu des concentrations en oxalate de l'ordre du ng m⁻³ (~ 0,01 μ M) soit très inférieures aux concentrations mesurées dans l'eau nuageuse. Comme cela a été vu en section 1.2.1.1, l'acide oxalique est complexé par le fer et la photoréactivité des complexes fer-acide oxalique aboutit à la dégradation de l'acide oxalique. La prise en compte de ces complexes est importante, comme le montre l'étude d'Ervens et al. (2004a) qui a négligé la photolyse de ces complexes et a, par conséquent, surévalué la production d'oxalate en phase aqueuse.

Certains modèles considèrent également les transformations chimiques de la matière organique lorsque le contenu en eau du nuage est très faible, i.e., pour des aérosols déliquescents (Tilgner et al., 2013; Tilgner and Herrmann, 2010). Ces études ont montré que les interactions chimiques multiphasiques de HO_2^{\bullet} avec les particules déliquescentes peuvent réduire de manière considérable le bilan gazeux des HO_x. De plus, les particules déliquescentes agissent comme un milieu réactionnel important à cause des TMI et des H_xO_y . En effet, les travaux de Tilgner et al. (2013) ont étudié le cycle redox du fer dans les particules déliquescentes et la phase aqueuse du nuage. Celui-ci apparait comme deux fois plus efficace dans les particules déliquescentes en journée. Enfin, l'étude de Tilgner and Herrmann (2010) a montré que l'acide oxalique est formé préférentiellement dans les particules déliquescentes, ce qui signifie que ces processus sont susceptibles de modifier fortement la composition chimique du nuage. Par ailleurs, dans les aérosols déliguescents, les concentrations chimiques sont importantes (i.e., cas de solutions non idéales) et la force ionique doit être considérée. Récemment, le modèle de chimie du nuage utilisant le mécanisme CAPRAM a été développé par Rusumdar et al. (2016) afin de prendre en compte la non idéalité des solutions à travers la considération des coefficients d'activité à la place des concentrations. Les résultats du modèle ont montré que le coefficient d'activité des ions inorganiques majoritaires était inférieur à 1, ce qui implique des transformations chimiques de ces ions dans les particules déliguescentes moins efficaces qu'en solution idéale. Concernant les espèces organiques, les coefficients d'activité modélisés sont, selon les espèces chimiques, inférieurs ou supérieurs à 1. L'efficacité des transformations chimiques de ces composés peut donc être augmentée ou diminuée dans les particules déliguescentes. Enfin, très peu d'études de modélisation se sont intéressées à la formation d'oligomères conduisant également à la formation d'AOS en phase aqueuse (section 1.2.1.2). Les travaux de Ervens et al. (2015) ont ajouté dans un modèle de chimie le mécanisme chimique proposé par Renard et al. (2013) lors de ses expériences sur la formation d'oligomères observée à partir de l'oxydation de MVK en laboratoire. Ils ont montré que le modèle pouvait reproduire les vitesses d'oligomérisation pour de fortes ou de faibles valeurs en oxygène. Ces voies réactionnelles se produisent car les radicaux alkyles qui sont formés par l'oxydation de MVK peuvent réagir avec l'oxygène en formant des radicaux peroxyles mais aussi avec un autre radical alkyle issu de l'oxydation du MVK qui conduit à la formation d'oligomères. Ils ont également comparé la contribution potentielle de l'oligomérisation de MVK et MACR dans la phase aqueuse à la production de la masse totale d'aérosols organiques secondaires prédite. Ce domaine reste encore peu étudié à ce jour en raison d'incertitudes importantes associées aux réactions chimiques.

Les processus de transformation des composés organiques ne peuvent être correctement modélisés que si le pouvoir oxydant de la phase liquide atmosphérique est bien connu. A l'heure actuelle, de nombreuses incertitudes persistent sur l'estimation du pouvoir oxydant dont l'acteur principal le jour est le radical hydroxyle (HO[•]). Les sources de ce radical en phase aqueuse sont nombreuses comme vu en section 1.2.1.1. Quelques études de modélisation ont cherché à documenter le pouvoir oxydant de la phase du nuage en analysant les sources et les puits de ce radical (Deguillaume et al., 2004, 2005a; Tilgner et al., 2013), mais les résultats montrent de grandes disparités entre les valeurs modélisées et les mesures expérimentales en terme de concentration et de vitesses de production/destruction de ce radical (Arakaki et al., 2013). Ces études et les incertitudes liées au pouvoir oxydant du nuage seront discutées dans le chapitre suivant.

La réactivité chimique des composés organiques et inorganiques peut aussi être impactée par les processus microphysiques dans le nuage en raison des phénomènes de dilution/concentration qui sont dus aux processus physiques de condensation/évaporation (Figure 16). Le transfert de masse à l'interface gaz/liquide est lui aussi dépendant de la taille des hydrométéores (Ervens et al., 2004b; Leriche et al., 2001, 2003). La prise en compte de la dissolution de la fraction soluble des particules d'aérosol permet de représenter de manière plus réaliste les concentrations des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse du nuage (Leriche et al., 2007; Rose et al., 2017). De même, la considération des processus de collision/coalescence des gouttelettes permet d'étudier la modification de la chimie nuageuse lors de la formation de la pluie (Leriche et al., 2001, 2003). Pour ces raisons, les modèles de chimie des nuages décrivant la réactivité multiphasique de ce milieu doivent être couplés à des modèles représentant les phénomènes microphysiques (Leriche et al., 2001; Tilgner et al., 2005). Les modèles se concentrent le plus souvent soit sur une chimie multiphase complexe et une microphysique des nuages plutôt paramétrisée (Audiffren et al., 1998; Djouad et al., 2002; Ervens et al., 2003; Herrmann et al., 2000) soit sur une microphysique détaillée associée à des mécanismes chimiques simplifiés (Fahey and Pandis, 2001; Liu and Seidl, 1998). Cependant, ces processus doivent être traités avec la même rigueur pour avoir une représentation réaliste d'un évènement nuageux.



Figure 16: Schéma des processus microphysiques s'opérant au sein du système nuageux (d'après Wolke et al., 2005).

Le couplage de la microphysique et des modèles de chimie multiphasique permet de simuler des évènements nuageux plus réalistes et par conséquent de comparer les résultats de simulations à des mesures de concentrations de composés chimiques obtenues lors de campagnes de mesures. Par exemple, Leriche et al. (2003) a étudié l'impact de la conversion de l'eau nuageuse en eau de pluie sur la formation des acides sulfurique et nitrique pour un évènement nuageux pollué échantillonné au sommet du puy de Dôme durant l'hiver. Après analyse, une fraction significative de la production de ces deux acides résulte de la réaction de HNO₄ avec l'ion sulfite. Pendant la formation de la pluie par les processus de collision/coalescence, l'ion sulfite est transféré efficacement de l'eau nuageuse à l'eau de pluie. Il est apparu que la prise en compte de la microphysique conduit à une augmentation de la production d'acides forts dans la phase liquide atmosphérique (nuage + pluie) en ajoutant la part de la réactivité chimique dans l'eau de pluie. Le même cas d'étude a par la suite été utilisé pour simuler la répartition des acides forts et de l'acide formique entre les phases liquides, gazeuses et particulaires (Leriche et al., 2007). Les résultats des simulations ont été confrontés aux mesures permettant d'estimer des sources des composés chimiques de Sellegri et al. (2003a). Il est apparu que le modèle reproduisait correctement les concentrations des acides forts inorganiques mesurées dans les gouttelettes nuageuses. En revanche, les concentrations des acides organiques étaient surestimées par le modèle. Globalement, la modélisation surestime la part de la phase particulaire qui pourrait s'expliquer par une activation trop importante des particules par le modèle. Des campagnes de mesures telles que HCCT ou FEBUKO ont cherché à caractériser les processus de transformation des composés chimiques avant, pendant et après la formation de nuage. Les travaux de Tilgner et al. (2005) ont étudié l'effet de la microphysique sur la chimie multiphasique dans un nuage orographique observé pendant la campagne de mesures FEBUKO (Herrmann et al., 2005a). Pour cela, les différents paramètres physiques et chimiques mesurés lors de la campagne ont été utilisés pour initialiser le modèle, pour pouvoir ensuite comparer les concentrations des composés organiques modélisées et mesurées dans les phases aqueuse, gazeuse et particulaire. Il est apparu que les concentrations en phase gazeuse étaient particulièrement bien reproduites par le modèle. En revanche, des différences importantes de concentrations modèle/mesures notamment des composés carbonylés existent dans la phase aqueuse du nuage. A titre d'exemple, le modèle sous estime les fortes concentrations en acétaldéhyde, propionaldéhyde, et glycolaldéhyde observées durant la campagne de mesure.

Par ailleurs, dans l'atmosphère, une large fraction des nuages sont mixtes c'est-dire constitués d'un mélange d'hydrométéores liquides et glacés (solides). La présence de glace va impacter la chimie multiphase nuageuse et notamment redistribuer les composés organiques entre les différentes phases du nuage. Par exemple, la formation rapide de cristaux de glace dans les nuages peut entraîner, lors de la diffusion des gaz à proximité de la surface de glace, un enfouissement des gaz traces dans la phase glace en cours de croissance (Yin et al., 2002). Par ailleurs, lors de la congélation (les gouttes surfondues se transforment en cristaux de glace) ou du givrage d'hydrométéores liquides sur la glace nuageuse, seule une fraction de gaz est retenue dans le cristal. L'autre fraction est relâchée en phase glacés restent peu étudiées principalement en raison des lacunes en termes de données expérimentales. Par conséquent, peu d'études de modélisation ont évalué l'impact des processus microphysiques en phase mixte sur ces composés chimiques (Kärcher et al., 2009; Long et al., 2010; Wang, 2005).

En conclusion, nous avons vu dans ce premier chapitre que la phase aqueuse du nuage était constituée d'une multitude d'espèces chimiques parmi lesquelles des ions inorganiques, des composés organiques (acides carboxyliques, composés carbonylés mais également des espèces moins connues comme les acides aminés, HAP et les HULIS), et enfin des précurseurs d'oxydants de la matière organique (fer et peroxyde d'hydrogène). La phase aqueuse du nuage abrite également des microorganismes capables de survivre aux conditions hostiles de l'atmosphère.

Le nuage est un milieu de transformation. La réactivité chimique entraine des phénomènes d'oxydation et d'accrétion. Ces processus chimiques sont responsables de la formation de nouvelles molécules qui peuvent participer à la formation d'AOS quand le nuage évapore ("aqSOA" : aérosols organiques secondaires produits par réactivité en phase aqueuse). En ce qui concerne les microorganismes, ceux-ci ont la faculté de dégrader la matière organique, d'interagir avec le fer et le peroxyde d'hydrogène, et enfin de produire des molécules de plus haut poids moléculaire.

Les mesures *in situ*, les expériences en laboratoire et les outils de modélisation sont trois moyens à disposition pour caractériser le nuage et étudier les processus de transformation. Actuellement, il est nécessaire de recourir aux outils de modélisation pour étudier la complexité des transformations physicochimiques et microbiologiques et le devenir de ces espèces dans les différentes phases atmosphériques. Les modèles doivent pour cela représenter de façon détaillée les mécanismes chimiques qui s'opèrent au sein de la phase aqueuse du nuage.

Actuellement, ces modèles doivent être améliorés afin de prendre en compte de façon plus réaliste les mécanismes de transformation des composés chimiques. Notamment, les mécanismes de transformations des composés organiques sont basés sur des hypothèses qui ont des limites. Cela peut être amélioré grandement par l'utilisation de travaux récents permettant d'estimer de façon systématique les données mécanistiques manquantes. Par ailleurs, ces modèles ne considèrent pas les processus de transformation microbiologiques ce qui empêche de représenter de façon réaliste le bilan des espèces chimiques. Pour toutes ces raisons, il était fondamental de développer un nouvel outil numérique de chimie du nuage possédant une structure numérique permettant la prise en compte de schémas réactionnels explicites, et la considération. Au cours de ma thèse, j'ai donc participé à l'élaboration d'un nouveau modèle de chimie du nuage contenant un mécanisme chimique en phase aqueuse, CLEPS basé sur un protocole chimique original, et à l'implémentation de l'activité biologique *via* les vitesses de biodégradation de composés chimiques obtenues en laboratoire. Ainsi, le chapitre suivant présentera les développements de ce modèle et mon implication dans ce cadre.

CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU MODELE DE CHIMIE DU NUAGE

- Préambule -

Le modèle de chimie du nuage initialement développé au LaMP (M2C2 : Model of Multiphase Cloud Chemistry) était composé de deux modules pouvant être couplés. Le premier est un module de chimie qui considère les mécanismes chimiques en phase aqueuse et gazeuse ainsi que le transfert de masse entre ces deux compartiments (Leriche et al., 2000). Le deuxième est un module de microphysique chaude qui prédisait la concentration en nombre et le rapport de mélange des hydrométéores (Chaumerliac et al., 1990; Leriche et al., 2001). Le module de chimie multiphasique utilisait le mécanisme explicite et détaillé en phase gazeuse Master Mechanism (MM) élaboré au NCAR (National Center for Atmospheric Research) pour des composés d'intérêt atmosphérique. Le mécanisme chimique en phase aqueuse contenait les mécanismes d'oxydation des composés organiques à un ou deux atomes de carbone et prenait également en compte la réactivité des H_xO_v $(H_2O_2, HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}, HO^{\bullet})$, la chimie des espèces inorganiques (azote et soufre), des nitrates, des halogènes et des métaux de transition (fer, cuivre et manganèse) (Deguillaume et al., 2004; Leriche et al., 2000, 2007). Les échanges entre la phase aqueuse et la phase gaz étaient décrits par des réactions de transfert de masse suivant la théorie de Schwartz (1986). Les taux de photolyse des composés chimiques étaient calculés en utilisant le modèle de transfert radiatif Tropospheric Ultra-Violet (TUV) développé au NCAR (Madronich and Flocke, 1999). Les taux de photolyse en phase gaz étaient calculés à l'aide de ce modèle et ce calcul avait été étendu à la phase aqueuse du nuage (Deguillaume et al., 2004; Long et al., 2013).

Le mécanisme chimique en phase aqueuse a régulièrement été mis à jour (Deguillaume et al., 2004, 2010; Leriche et al., 2000, 2003; Long et al., 2013) grâce aux données de la littérature ou à travers des études spécifiques sur la réactivité de nouvelles espèces chimiques. Au total, en 2014, ce mécanisme comptait près de 500 réactions chimiques en phase aqueuse ainsi que 99 réactions d'équilibre pour environ 80 espèces chimiques. Le calcul de la concentration de chaque espèce individuelle était réalisé dans le modèle M2C2 mais seule l'évolution temporelle de la concentration des espèces chimiques totales (somme des concentrations de toutes les formes chimiques d'une même espèce) était disponible en sortie. Ainsi, afin d'avoir accès à la concentration d'une forme particulière pour un composé donné, comme une base conjuguée ou un hydrate, il fallait la recalculer à partir du pH, de la constante d'hydratation et de la concentration de l'espèce totale. Le modèle M2C2 ne permettait pas de suivre directement la production et la consommation du proton H^{+} et le pH était calculé en résolvant l'équation d'électro-neutralité. Enfin, le mécanisme en phase gazeuse (Master Mechanism) utilisé devait être amélioré afin de prendre en compte notamment les nouveaux mécanismes d'oxydation de l'isoprène. Le mécanisme le plus explicite actuel en phase gazeuse (MCM : Master Chemical Mechanism) ne pouvait également pas être couplé avec le mécanisme en phase aqueuse développé.

Pour qu'un mécanisme soit le plus explicite et réaliste possible, il est nécessaire de représenter de façon détaillée la réactivité chimique. Cela nécessite de prendre en compte les différents équilibres

d'hydratation et acido-basiques de composés polyacides et multi-hydrates. Des problèmes de raideur numérique sont alors apparus avec l'ajout de la réactivité chimique de nouvelles molécules, notamment dans le cadre du développement de la réactivité chimique des composés organiques. Le mécanisme en phase aqueuse ne considérait que l'oxydation des composés organiques à un ou deux atomes de carbone (C1-C2). Par ailleurs, seul un produit d'oxydation majoritaire pour l'oxydation d'un composé donné était considéré dans le mécanisme afin d'éviter la formation de trop nombreux produits réactionnels. Or, pour la majorité des composés chimiques, il existe une multitude de voies réactionnelles possibles dont il faut tenir compte.

De plus, la structure numérique du modèle ne permettait pas une implémentation aisée dans un modèle de chimie/transport. Enfin, la considération des processus biologiques dans le modèle était impossible car il fallait implémenter l'effet des microorganismes comme une réaction chimique, ce qui n'est pas réaliste. Il était donc impossible de coder les voies de biodégradation et de tenir compte de la contribution des bactéries à la réactivité chimique totale.

Pour toutes ces raisons, il apparaissait donc nécessaire de développer un nouveau modèle de chimie du nuage afin de prendre en compte l'activité biologique, et de construire un nouveau mécanisme en phase aqueuse décrivant explicitement la réactivité des composés organiques. L'objectif étant à plus long terme de coupler ce nouvel outil à un modèle à l'échelle régionale de type chimie/transport. Pour cela, le modèle de boîte existant DSMACC (Dynamically Simple Model for Atmospheric Chemical Complexity, (Emmerson and Evans, 2009)) a été choisi. Il permet de simuler la réactivité en phase gazeuse et utilise le pré-processeur cinétique KPP et le solveur de chimie Rosenbrock pour la résolution du système d'équations différentielles. Pour la réactivité en phase gazeuse, le Master Chemical Mechanism (MCM v3.3.1) est utilisé et remplace le Master Mechanism. Ce mécanisme est plus complet, explicite et est régulièrement mis à jour (constantes cinétiques, nouvelles réactions, nouveaux composés chimiques, etc.). Ce mécanisme peut être extrait directement du site de présentation du mécanisme en phase gaz (http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/) au format KPP. Le mécanisme en phase aqueuse de M2C2 a quant à lui servi de référence pour le développement du nouveau mécanisme en phase aqueuse CLEPS (Cloud Explicit Physicochemical Scheme). Le mécanisme précédent qui décrivait la réactivité des composés inorganiques et organiques à un et deux atomes de carbone a été recodé dans le nouveau modèle de chimie des nuages. Il a été modifié pour les composés organiques en C1-C2 afin de prendre en compte plus de produits formés, et les constantes d'hydratation et acido-basiques ont été réévaluées sur la base d'un travail bibliographique. L'oxydation des composés organiques à trois et quatre atomes de carbone a ensuite été développée dans le mécanisme. Ce nouveau mécanisme est fondé sur un protocole de construction qui repose sur l'utilisation de relation de structure-activité afin d'évaluer les constantes cinétiques et les rapports de branchement non déterminés en laboratoire. Les hypothèses et méthodes utilisées pour la construction de CLEPS sont détaillées en section 2.1.2.2.

Dans la suite de ce chapitre, je présenterai les différentes parties du modèle de chimie du nuage mentionnées sur la Figure 17: le mécanisme en phase gaz (section 2.1.1), le mécanisme en phase aqueuse développé au cours de ma thèse (section 2.1.2) et la paramétrisation du transfert de masse permettant les échanges des composés chimiques entre l'air et les gouttelettes de nuage (section 2.1.3). Le nouveau modèle de chimie des nuages est évalué à travers une simulation d'un évènement nuageux idéalisé dont les principaux résultats sont présentés en section 2.1.5.



Figure 17: Représentation schématique du nouveau modèle de chimie des nuages.

Au cours de ma thèse, j'ai participé au développement du nouveau mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS notamment dans la mise en œuvre du protocole chimique permettant d'estimer les différentes voies réactionnelles d'oxydation des composés organiques. Ce travail s'est effectué en collaboration avec C. Mouchel-Vallon, post-doctorant au LaMP dans le cadre du projet ANR CUMULUS. Sur la base de ce protocole chimique, j'ai participé au développement d'un nouveau mécanisme chimique en phase aqueuse d'oxydation des acides carboxyliques issus de la dissolution de la phase particulaire. Ce travail s'est effectué dans le cadre du développement du module de microphysique chaude couplé au modèle de chimie du nuage réalisé par C. Rose, post-doctorante au LaMP. Ces développements sont résumés en section 2.2. Enfin, j'ai introduit dans cet outil l'activité biologique sous la forme de cinétiques de biodégradation pour des composés organiques et H₂O₂ (section 2.3). Ce travail s'est effectué en collaboration avec l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), dans le cadre de la thèse de N. Wirgot.

2.1. LE MODULE DE CHIMIE DU NUAGE

2.1.1. MÉCANISME GAZEUX

Le mécanisme en phase gaz MCM 3.3.1 (Master Chemical Mechanism http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/) est un mécanisme chimique explicite qui décrit l'oxydation des composés organiques volatiles émis directement dans l'atmosphère comme l'isoprène, les monoterpènes (α-pinène, β-pinène et limonène), les alcènes, les alcanes et les aromatiques (Jenkin et al., 2015; Madronich and Calvert, 1990; Saunders et al., 2003). Il considère les sources gazeuses produisant les radicaux comme le radical hydroxyle (HO[•]), nitrite (NO₂[•]) et nitrate (NO₃[•]). Outre l'oxydation des composés organiques volatils par les espèces radicalaires, le mécanisme considère également la photolyse en phase gazeuse calculée par le modèle TUV 4.5 (Madronich and Flocke, 1999) et variable au cours du temps (http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/). La dernière version en date du mécanisme (V3.3.1) inclut en particulier le traitement des produits d'oxydation de l'isoprène tels que les epoxydiols, l'hydroxymethylmethyl- α -lactone (HMML) et l'acide méthacrylique (MAE). Il est possible de ne sélectionner que certaines espèces précurseurs et de créer un mécanisme adapté aux conditions environnementales représentatives des simulations à effectuer (milieu pollué, milieu continental, milieu éloigné des sources de pollution *etc*.). Pour les simulations effectuées en section 2.1.5, le mécanisme MCM v3.3.1 est utilisé. Il contient 591 espèces chimiques et près de 2043 réactions. Ce mécanisme a été émulé directement depuis le site du MCM au format KPP en considérant des précurseurs spécifiques (alcanes, alcools, composés carbonylés, acides carboxyliques, hydroperoxydes, et espèces inorganiques). Ce mécanisme permet de reproduire une réactivité en phase gaz représentative de conditions où les concentrations en NO_x sont faibles.

2.1.2. MÉCANISME EN PHASE AQUEUSE

2.1.2.1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU MÉCANISME

Le nouveau mécanisme en phase aqueuse CLEPS repose en partie sur le mécanisme de l'ancien modèle de chimie du nuage M2C2. Dans ce modèle, le mécanisme chimique en phase aqueuse considérait la réactivité des H_xO_y, la chimie des espèces inorganiques (azote et soufre), des nitrates, des halogènes et des métaux de transition (fer, cuivre et manganèse) et les mécanismes d'oxydation des composés organiques à un et deux atomes de carbone (Leriche et al., 2000; Deguillaume et al., 2004). Le mécanisme chimique pour les composés inorganiques a été évalué dans des études portant par exemple sur la formation d'acides forts en phase aqueuse (Leriche et al., 2003) ou sur l'effet des métaux sur le pouvoir oxydant du nuage (Deguillaume et al., 2005a). Plus spécifiquement, la chimie des métaux a fait l'objet de développements réguliers car ils semblent contrôler le pouvoir oxydant du nuage (section 1.2.1.1). Ainsi, la réaction de Fenton entre le Fe(II) et H₂O₂ et la photolyse de certains complexes de fer sont considérées dans le mécanisme en phase aqueuse car ce sont des sources importantes du radical HO[•]. A l'opposé, les réactions du Fe(III) et du Fe(II) avec les radicaux $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ sont un puits net de HO_x (HO[•] et $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$) dans le modèle (Rush and Bielski, 1985). Les métaux interagissent également entre eux (fer, cuivre, manganèse) ce qui a pour conséquence de modifier leur état d'oxydation et ainsi perturber les réactions impliquant les métaux de transition et HO_x. Dans le mécanisme chimique, les métaux de transition interagissent également avec la chimie du soufre à travers l'oxydation indirecte du S(IV) en S(VI) (Brandt and van Eldik, 1995). Enfin, les interactions entre le fer et les composés organiques sont prises en compte dans le mécanisme. Comme présenté en section 1.2.1.1, les métaux sont complexés par la matière organique pour former des complexes organo-métalliques (Faust and Zepp, 1993; Weller et al., 2013; Zuo and Hoigné, 1992). Dans le modèle, le fer est complexé par l'acide oxalique. Le degré de complexation (i.e, le nombre de ligands organiques liés à un atome de fer) des complexes fer-acide oxalique est fortement dépendant du pH mais également de la concentration en ligands organiques (CO(O⁻)CO(O⁻)). Le fer peut complexer jusqu'à trois molécules d'oxalate (Fe(III)Ox_n , n = 1,2,3). Ces complexes peuvent être photolysés et produire un radical C₂O₄^{••} qui réagit avec une molécule d'oxygène pour former un radical O2[•] conduisant potentiellement à la formation du peroxyde d'hydrogène (Long et al., 2013).

Pour les espèces organiques, seules les réactions d'oxydation des composés à un et deux atomes (C1-C2) de carbone avec les radicaux HO[•], NO₃[•], Cl₂^{•-}, Cl[•], SO₄^{•-}, et CO₃^{•-} étaient initialement considérées dans le mécanisme en phase aqueuse. Comme décrit en section 1.2 du chapitre 1, les nuages sont un milieu de transformation de la matière organique dissoute. Ces transformations jouent un rôle dans la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS), lorsque le nuage évapore (Blando and Turpin, 2000; Ervens et al., 2011; Ervens, 2015). En phase aqueuse, différentes voies ont été mises en évidence, notamment les processus d'oxydation de la matière organique qui aboutissent à la fonctionnalisation et/ou à la fragmentation de ces composés. Ces composés peuvent également subir des processus d'accrétion (création de liaison carbone-carbone) aboutissant à la formation d'espèces chimiques de plus haute masse moléculaire (Herrmann et al., 2015). Ces deux processus sont en compétition en phase aqueuse (Kirkland et al., 2013; Renard et al., 2015) et peuvent représenter à la fois des sources (processus d'oligomérisation et de fonctionnalisation) et des puits (processus de fragmentation par oxydation) pour la formation des AOS en milieu nuageux. Des études de modélisation et en laboratoire se sont focalisées sur ces processus en milieu nuageux, notamment, et plus récemment sur les processus d'accrétion, moins connus. Il est toutefois fondamental de bien représenter les processus d'oxydation car ils contrôlent la disponibilité des composés organiques et des radicaux qui peuvent former des produits d'accrétion.

C'est dans ce contexte qu'a été conduit le développement du mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS avec pour objectif de décrire de façon la plus explicite possible les processus d'oxydation des composés organiques solubles. Un protocole de construction du mécanisme chimique en phase aqueuse a été développé sur la base de relations de structure-activité (SARs) et d'hypothèses qui sont décrites ci-dessous (section 2.1.2.2). Une première version du mécanisme contient 850 réactions et 154 espèces chimiques différentes et est appelée CLEPS 1.0. Ce mécanisme a été ensuite complété par 65 réactions d'oxydation, 37 équilibres d'hydratation et acido-basiques et 5 composés chimiques pour prendre en compte la réactivité de composés organiques (acides carboxyliques majoritairement) se dissolvant depuis la phase particulaire. Cette nouvelle version correspond à la version du mécanisme CLEPS 1.1.

2.1.2.2. Développement du mécanisme d'oxydation des composés organiques dans CLEPS: protocole chimique

a) Réactions d'oxydation par le radical hydroxyle HO·

• <u>Mécanisme</u>

Pour les composés organiques aliphatiques, l'oxydation par le radical hydroxyle HO[•] procède par l'abstraction d'un atome d'hydrogène conduisant à la formation d'un radical alkyle R[•] (Herrmann et al., 2010, 2015) :

(2)
$$RH + H0^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_20$$

Si le composé chimique porte une double liaison C=C, l'addition est favorisée selon la réaction suivante :

$$(3) \qquad \qquad > C = C + HO^{\bullet} \rightarrow > C(OH) - C^{\bullet} <$$

Le radical HO[•] peut également arracher un électron en présence d'anion qui subit alors un transfert électronique. C'est notamment le cas des composés carboxylates selon la réaction suivante (Von Sonntag and Schuchmann, 1997):

(4)

$$-CO(0^{-}) + H0^{\bullet} \rightarrow -CO(0^{\bullet}) + 0H^{-}$$

• Constantes cinétiques

Quand les constantes cinétiques des réactions entre HO[•] et les composés organiques sont disponibles, elles sont considérées dans le mécanisme. Dans CLEPS, pour un total de 343 réactions d'oxydation des composés organiques par HO[•], seules 43 constantes cinétiques sont documentées. Afin de pallier ce manque, ces constantes sont estimées. Les mécanismes développés dans les modèles de chimie des nuages font pour la plupart des analogies pour documenter les constantes cinétiques manguantes. Par exemple, dans le mécanisme CAPRAM 3.0 (http://projects.tropos.de/capram/capram30.pdf), pour l'acide 3-oxopropanoique CHOCH₂COOH produit lors de l'oxydation de l'acide succinique, sa constante cinétique de réaction avec HO[•] est considérée par analogie comme étant identique à la constante cinétique de l'acide glycolique CH₂OHCOOH avec HO[•]. Notre approche pour le mécanisme CLEPS est différente et fait appel à des estimations obtenues en utilisant une relation dite Structure-Activité (Structure-Activity Relationship : SAR) développée récemment par des chercheurs du LISA (Créteil) et du LCE (Marseille) pour estimer les constantes cinétiques des réactions d'oxydation par le radical HO[•].

Cette SAR basée sur la méthode de contribution des groupes et sur des données expérimentales permet d'estimer la constante cinétique de l'arrachement d'un atome d'hydrogène pour des alcanes linéaires ou cycliques, des alcools, des composés carbonylés, des acides carboxyliques et des carboxylates. Cette méthode inclut des descripteurs qui considèrent l'effet des groupements fonctionnels en position α et β de l'atome d'hydrogène arraché. La SAR utilisée pour le mécanisme CLEPS est la SAR de Doussin and Monod (2013) qui est une extension de la SAR publiée précédemment en 2005 et 2008 (Monod et al., 2005; Monod and Doussin, 2008). Elle utilise maintenant une base de données de 102 composés distincts pour lesquels 252 constantes cinétiques expérimentales ont été rassemblées et revues.

Dans notre mécanisme, la SAR publiée en 2013 a été améliorée pour prendre en compte le transfert électronique sur les composés carboxylates. La prise en compte du transfert électronique paraissait également pertinente car l'oxydation en phase aqueuse aboutit à la formation de nombreux composés présentant des fonctions carboxyliques qui pourraient potentiellement subir ce transfert. La prise en compte de ce transfert électronique a été discutée par Doussin and Monod (2013) et une constante cinétique pour le transfert électronique sur les ions céto-carboxylates avait été déterminée (k(-C(=O)CO(O^{-})) = 2,1 x 10⁸ M⁻¹ s⁻¹). Elle n'a cependant pas été incluse à la SAR originale à cause du nombre très limité de données expérimentales pour contraindre l'estimation. L'analyse a été restreinte aux bases α -carbonyle (notamment le pyruvate, et les ions cétomalonate pour lesquels le transfert électronique est dominant) à cause du manque d'atomes d'hydrogène pouvant être soustrait. Cependant, certains ions carboxylates pourraient toutefois subir ce type de réaction même si l'abstraction d'un atome d'hydrogène est plus rapide. La SAR de Doussin and Monod (2013) a donc été modifiée pour inclure la constante cinétique partielle $k(-CO(O^{-})) = 2,1 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ lorsque le transfert électronique est possible sur les ions carboxylates. Cette constante cinétique partielle est affectée par les facteurs de substitution α et β de la même façon que les constantes d'abstraction originales.

Pour toutes les espèces insaturées présentes dans le mécanisme (méthylvinylecétone (MVK), méthacroléine (MACR), hydroxyméthylvinylecétone (MVKOH) et hydroxyméthacroléine (MACROH)), les constantes cinétique d'addition par HO[•] ont été évaluées en suivant la littérature (valeurs mesurées par Schöne et al. (2014)) et des critères de similarité. Ainsi, la valeur calculée de la constante cinétique de la méthacroléine a été attribuée à l'hydroxyméthacroléine. La même chose est faite pour MVKOH calquée sur MVK. Pour les futurs développements impliquant des composés inconnus insaturés, la SAR de Minakata et al. (2009) devra être utilisée car c'est la seule méthode permettant d'estimer des constantes cinétiques d'addition du radical hydroxyle sur une double liaison.

Rapports de branchement

Les rapports de branchement sont requis pour identifier les produits d'oxydation les plus probables. Jusqu'à présent, dans les mécanismes de réactivité en phase aqueuse (Ervens et al., 2003; Herrmann et al., 2010), l'atome d'hydrogène le plus labile était identifié de manière empirique en utilisant des estimations d'énergie de dissociation (BDE, Bond Dissociation Energy) (Benson, 1976) et seule la réaction d'arrachement de cet hydrogène était considérée. Ainsi, un seul produit d'oxydation était considéré dans ces mécanismes. Les données expérimentales sur les rapports de branchement dans la phase aqueuse pour des réactions d'oxydation par HO[•] étant extrêmement rares, seule cette hypothèse était considérée.

Les récentes méthodes de contribution des groupes (Doussin and Monod, 2013; Minakata et al., 2009) permettent d'estimer la contribution de chaque voie à la réactivité globale de chaque espèce. Dans CLEPS, pour une espèce donnée, la constante globale de réactivité utilisée provient de la littérature ou est calculée par la SAR mais les rapports de branchement sont toujours obtenus par les estimations de la SAR. Ecrire explicitement toutes les réactions possibles conduirait à un nombre trop important d'espèces chimiques, une hypothèse de réduction a donc été considérée dans le mécanisme pour chaque espèce stable. A titre d'exemple, Aumont et al. (2005) ont montré que le nombre d'espèces formées en phase gaz augmente de manière exponentielle avec la taille du squelette carboné des espèces parents. Ils estiment que pour un précurseur ayant quatre atomes de carbone, le mécanisme décrirait la réactivité de 10³ espèces chimiques différentes impliquées dans 10⁴ réactions chimiques. Un tel nombre d'espèces chimiques exclut le développement d'un mécanisme d'oxydation en phase aqueuse à la main. La SAR de Doussin and Monod (2013) a donc été appliquée pour estimer la contribution de chaque voie possible et seules les voies majoritaires représentant au minimum 75% de la réactivité totale ont été considérées dans le mécanisme. Après application du schéma de réduction, les rapports de branchement sont recalculés pour que la réactivité totale soit de 100% et maintenir la constante cinétique d'oxydation globale. Ce schéma de réduction empirique aide à limiter le nombre d'espèces et de réactions (657 formes chimiques différentes (hydrates, anions et radicaux dérivés) représentant 87 espèces stables réagissant dans 673 réactions d'oxydation pour le mécanisme CLEPS 1.0).

Ce nouveau mécanisme en phase aqueuse permet de considérer les réactions d'abstraction de l'atome d'hydrogène les plus probables. Les estimations conduisent souvent à l'abstraction de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle –OH (Doussin and Monod, 2013). La réactivité de la fonction alcool avec le radical HO[•] a été démontrée expérimentalement par Asmus et al. (1973) pour le méthanol, l'éthanol le tert-butanol et les polyols. Pour déterminer si cette réactivité peut être

étendue à toutes les fonctions alcools considérées dans le mécanisme en phase aqueuse, les énergies de Gibbs ont été calculées afin de vérifier que le processus apparait thermodynamiquement faisable. Ce travail a été fait par G. Ghigo de l'Université de Turin (Italie) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT - "Density Functional Theory") qui est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Les valeurs thermodynamiques pour les enthalpies de réaction et les énergies de Gibbs sont calculées pour l'abstraction d'un hydrogène par le radical HO[•] sur des atomes de carbone ou d'oxygène de différentes molécules : acétaldéhyde, proprionaldéhyde, glycolaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal, acide L-lactique et le L-lactate. L'abstraction de l'atome d'hydrogène par HO[•] pour les formes hydratées des aldéhydes présentés ci-dessus est également inclue dans cette étude. Les résultats montrent que l'abstraction de l'atome d'hydrogène est thermodynamiquement favorable pour toutes les molécules étudiées avec des enthalpies de réaction comprises entre -14 et -47 kcal mol⁻¹ et des énergies libres correspondantes entre -13 et -47 kcal mol⁻¹. En thermodynamique, une réaction est dite favorable si la variation d'enthalpie libre est négative et défavorable si elle est positive.

Ainsi, le modèle CLEPS qui tient compte des différentes voies d'oxydation des espèces organiques est plus à même de prendre en compte la variété des produits d'oxydation et ainsi de mieux représenter les processus de fragmentation/fonctionnalisation de la matière organique dissoute. A titre d'exemple, des expériences d'irradiation ont été réalisées sur le glycolaldéhyde (Perri et al., 2009). De nombreux produits d'oxydation ont été détectés notamment le glyoxal, et les acides formique, glyoxylique, glycolique et oxalique. Dans le mécanisme CLEPS, le glycolaldéhyde hydraté par exemple est susceptible de réagir avec HO[•] selon trois voies différentes qui conduisent à 33% d'acide glyoxylique, 28% de glyoxal, et 39% d'acide formique et de formaldéhyde tandis que le mécanisme CAPRAM 2.4 (Ervens et al., 2004a) ne conduit qu'à la production d'acide glyoxylique puisqu'il ne considère que l'abstraction de l'hydrogène sur l'aldéhyde.

b) Réactions d'oxydation par le radical nitrate NO₃·

La nuit, le radical nitrate est le principal oxydant en phase gazeuse. Bien qu'il joue un rôle mineur lorsque les concentrations en NO_x sont faibles (Ervens et al., 2003), la réactivité de NO_3^{\bullet} avec les composés organiques a été prise en compte dans le modèle afin que le mécanisme puisse s'appliquer aux conditions plus polluées dans des simulations futures.

<u>Mécanisme</u>

Le mécanisme d'oxydation de NO_3^{\bullet} est similaire à celui de l'oxydation par HO^{\bullet} . La réactivité procède par l'abstraction de l'hydrogène le plus labile pour former un radical alkyle et de l'acide nitrique selon l'équation 5.

(5)
$$\operatorname{RH} + \operatorname{NO}_3^{\bullet} \to \operatorname{R}^{\bullet} + \operatorname{HNO}_3$$

Dans CLEPS, l'addition du radical NO_3^{\bullet} sur la double liaison n'est pas considérée car les données disponibles (constantes cinétiques, produits réactionnels) sont insuffisantes pour ces réactions et pour décrire le devenir des radicaux peroxyles organo-nitrates. Il sera important de les considérer à terme, car les sources des organo-nitrates sont nombreuses, allant des sources locales d'émission à leur formation par le biais des COVs lorsque les concentrations en NO_x sont importantes en phase gaz (Darer et al., 2011; Farmer et al., 2010; Heald et al., 2010; Paulot et al., 2009; Perring et al., 2013)

suivi de leur transfert en phase aqueuse, et de leurs transformations en phase aqueuse (Nguyen et al., 2011). Les organo-nitrates ont également été identifiés dans les aérosols ambiants (Garnes and Allen, 2002; Lee et al., 2016; Rollins et al., 2012). Toutefois, pour des conditions où les concentrations en NO_x sont faibles, il n'est pas primordial de considérer ces produits de réactions.

• <u>Constantes cinétiques</u>

Certaines constantes cinétiques de réaction d'oxydation de composés organiques par le radical NO_3^{\bullet} sont disponibles dans la littérature, notamment pour les composés organiques en C1 et C2 (De Semainville et al., 2007; Exner et al., 1994; Herrmann et al., 2010, 2015). Une fois encore, des estimations empiriques sont requises pour décrire l'oxydation par les radicaux nitrate quand les données sont indisponibles. Il n'existe actuellement pas de SARs permettant d'évaluer les constantes cinétiques des réactions d'oxydation par NO_3^{\bullet} . Pour les composés en C2 jusqu'au C4 la constante cinétique d'une espèce similaire et documentée est attribuée à la réaction inconnue. Celle-ci est choisie en fonction de sa nature, du nombre et de la position relative des fonctions organiques. Ainsi, par exemple, l'acide 3-hydroxypropionique $CH_2(OH)CH_2CO(OH)$ présente des similarités en terme de structure chimique avec l'acide lactique $CH_3CH(OH)CO(OH)$. Chacune de ces espèces possède trois atomes de carbone avec une fonction acide carboxylique et une fonction hydroxyle. La constante cinétique de l'acide lactique a donc été attribuée à l'acide 3-hydroxypropionique :

(6) $k(CH_2(OH)CH_2CO(OH) + NO_3^{\bullet}) = k(CH_3CH(OH)CO(OH) + NO_3^{\bullet}) = 2.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

• Rapports de branchement

Les rapports de branchement pour l'oxydation par NO₃[•] des composés organiques sont indisponibles dans la littérature. En première approche, on utilise des rapports de branchement pour NO₃* identiques à ceux estimés pour les réactions entre le radical hydroxyle et les composés organiques. Cela se justifie par le fait que l'abstraction de l'atome d'hydrogène par NO₃[•] procède suivant le même mécanisme que l'abstraction de l'atome d'hydrogène par HO[•]. En conséquence, pour l'acide propionique (CH₃CH₂CO(OH)) par exemple, les probabilités d'abstraction des différents atomes d'hydrogène pour une réaction avec NO₃[•] sont similaires à celles calculées pour la réaction d'oxydation par le radical HO[•]. Cependant, sur une chaîne carbonée linéaire, il y a moins d'encombrement stérique autour d'un atome d'hydrogène accroché à la fonction -OH. Or, les radicaux nitrate sont a priori plus sensibles à l'encombrement stérique que le radical hydroxyle. De ce fait, on pourrait penser que l'arrachement de l'atome d'hydrogène de la fonction -OH par le radical NO₃[•] pourrait être plus favorable, mais cette hypothèse ne peut pas être vérifiée en raison du manque de données expérimentales. L'arrachement par NO₃[•] de l'atome d'hydrogène sur les groupements -OH et le transfert électronique n'ont donc pas été considérés dans CLEPS. Si pour un composé donné, ces deux voies sont possibles pour l'oxydation par HO[•], elles ne sont pas conservées pour l'attaque par NO₃[•] et les rapports de branchement pour les réactions restantes sont recalculés pour obtenir une contribution de 100% dans ce cas de figure. C'est notamment le cas du tartronate (CO(O⁻)CH(OH)CO(O⁻)) qui réagit avec HO[•] selon trois voies différentes : par l'abstraction d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone, l'abstraction d'un atome d'hydrogène lié au groupement -OH et le transfert électronique, avec des rapports de branchement respectivement égaux à 13%, 27% et 60%. Lorsque le tartronate réagit avec NO_3^{\bullet} , seule l'abstraction de l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone est considérée comme égale à 100%.

c) Réactions avec d'autres oxydants

Dans la littérature, quelques constantes cinétiques impliquant d'autres espèces oxydantes telles que Cl_2^{\bullet} , CO_3^{\bullet} , FeO^{2+} , et $SO_4^{\bullet-}$ avec des C1 et C2 sont répertoriées (Herrmann et al., 2015; Zellner et al., 1996). Ces réactions ont été ajoutées dans le mécanisme et les rapports de branchement ont été attribués en considérant les mêmes rapports de branchement que ceux obtenus pour les réactions avec le radical hydroxyle (HO[•]). Nous avons également ajouté dans le mécanisme les réactions des hydropéroxydes MHP (Méhylhydropéroxyde) et EHP (Ethylhydropéroxyde) avec Fe²⁺ étudiées par Chevallier et al. (2004). Les réactions de l'acide pyruvique (CH₃COCO(OH)) et sa base conjuguée (CH₃COCO(O⁻)) avec H₂O₂ étudiées récemment par Schöne et Herrmann et al. (2014) ont également été considérées dans CLEPS. Cette réaction peut entrer en compétition avec celle du radical hydroxyle pour de fortes concentrations de H₂O₂ bien que leur constante cinétique soit faible (de l'ordre de 10⁻¹ M⁻¹ s⁻¹). Cette étude a également calculé une constante cinétique de l'acide pyruvique et sa base conjuguée avec l'ozone mais ces réactions n'ont pas été considérées dans le modèle puisque l'ozone en phase aqueuse est beaucoup moins concentré que le peroxyde d'hydrogène, en raison de sa faible solubilité.

d) Réactivité des radicaux organiques

Addition de dioxygène O₂ sur le radical alkyle R[•]

Dans les solutions aqueuses diluées, les radicaux alkyles R[•] réagissent avec l'oxygène dissout pour former un radical peroxyle selon la réaction suivante :

(7)
$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R(OO^{\bullet})$$

De récentes études suggèrent que pour de fortes concentrations en radicaux, cette addition entre en compétition avec les self-réactions et/ou les cross-réactions des radicaux alkyle et donnent lieu à des composés chimiques de haut poids moléculaire comme les oligomères (Ervens et al., 2015; Griffith et al., 2013; Lim et al., 2013; Renard et al., 2015). Cette compétition peut favoriser l'oligomérisation si O_2 n'est pas disponible en phase aqueuse. Pour la majorité des réactions de formation du radical peroxyle, Alfassi (1997) ont montré que la constante cinétique est proche de la limite de diffusion avec une vitesse comprise entre 2,0 et 4,0 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹. Dans CLEPS, l'abstraction de l'atome d'hydrogène et l'addition d' O_2 sont combinées en une seule étape réactionnelle car la constante cinétique de l'addition de O_2 est rapide et la valeur publiée par Neta et al. (1990) est choisie car comprise dans la gamme donnée ci-dessus (2,0 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹).

Décomposition du radical peroxyle

Selon la nature des groupements, le radical peroxyle peut subir une décomposition uni-moléculaire (réaction du premier ordre) ou bi-moléculaire (réaction du second ordre) détaillées ci-après.

• <u>Décomposition uni-moléculaire</u>

Seuls les radicaux hydroxyperoxyles RC(OH)(OO[•]) peuvent subir cette dégradation. Quand le groupement hydroxyle est en position α de la fonction peroxyle, le radical peroxyle subit une élimination de HO₂[•] selon la réaction :

$$(8) \qquad >C(0H)(00^{\bullet}) \rightarrow C=0 + HO_2^{\bullet}$$

Il peut également subir une élimination de O_2^{\bullet} selon une catalyse basique (Zegota et al., 1986) :

(9)
$$>C(OH)(OO^{\bullet}) + OH^{\bullet} \rightarrow >C=0 + O_2^{\bullet} + H_2O$$

Von Sonntag (1987) a montré que la vitesse de l'élimination de HO_2^{\bullet} est dépendante de la nature du groupement attaché à l'atome de carbone. Dans le mécanisme, les constantes cinétiques de l'élimination de HO_2^{\bullet} pour les espèces inconnues ont été attribuées en utilisant des valeurs expérimentales disponibles dans la littérature en fonction de groupement attaché à l'atome de carbone. Les valeurs sont données dans le Tableau 7.

1 ^{er} groupement	2 ^{ème} groupement	k (s⁻¹)*	Généralisation
Н	Н	<10	-
Н	CH₃	52	Radicaux peroxyles primaires
Н	CH ₂ (OH)	190	Radicaux β-hydroxyperoxyles
CH₃	CH₃	665	Radicaux peroxyles secondaires

*Constante cinétique de l'élimination de HO₂•

Tableau 7: Généralisation des constantes cinétiques pour l'élimination de HO₂[•] pour les espèces inconnues, suivant Von Sonntag (1987).

L'étude menée par McElroy and Waygood (1991) a également estimé que le radical α -dihydroxyperoxyl (-C(OH)(OH)(OO[•])) se dégrade à une vitesse très importante et supérieure à 10⁶ s⁻¹. Dans le mécanisme CLEPS, pour tous les radicaux α -dihydroxy-peroxyles, une constante cinétique égale à 10⁶ s⁻¹ est appliquée pour l'élimination de HO₂[•]. Dans le cas de la catalyse basique, llan et al. (1976) et Neta et al. (1990) ont donné des vitesses d'élimination de O₂^{•-} pour la dégradation des radicaux 2, α hydroxypropylperoxyles (CH₃C(OH)(OO[•])CH₃ et α -hydroxyethylperoxyles (CH₃CH(OH)(OO[•])) égales à 5,2 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ et de 4,0 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ respectivement. Avec ces deux exemples, on peut supposer que ce type de réaction est rapide et non limitant. Une constante cinétique égale à 4,0 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹, proche des constantes cinétiques mesurées est appliquée à chaque réaction d'élimination de O₂^{•-}.

• <u>Décomposition bi-moléculaire</u>

Ce mécanisme également appelé self-réaction (réaction entre deux radicaux peroxyles identiques) ou cross-réaction (réaction entre deux radicaux peroxyles différents) se produit pour les radicaux en position β du carbone oxygéné. Leur réaction aboutit à la formation d'un tétroxyde, composé très peu stable qui se décompose très rapidement (Von Sonntag and Schuchmann, 1997). Les cross-réactions où chaque radical peroxyle réagit avec un radical peroxyle différent du premier pourraient être ajoutées au mécanisme mais cela impliquerait l'écriture de 66000 réactions car le mécanisme en phase aqueuse CLEPS 1.0 contient 363 radicaux peroxyles. Seules les self-réactions sont considérées dans le mécanisme. La décomposition du tétroxyde suit différentes voies possibles qui dépendent de

la nature du radical peroxyle initial. Plusieurs études sur différents radicaux peroxyles ont été menées. Piesiak et al. (1984) ont par exemple proposé un mécanisme pour l'évolution du tétroxyde formé après la dimérisation du β -hydroxyéthylperoxyle. Zegota et al. (1986) ont étudié la self-réaction du radical acétonylperoxyle et Schuchmann et al. (1985) le radical peroxyle de l'acétate. Les voies réactionnelles et les produits formés lors de ces études sont détaillés plus bas.

• Radical peroxyle acétate (Schuchmann et al., 1985)

Dans le mécanisme, les radicaux issus des acides β -peroxycarboxyliques et leur base conjuguée sont décrits comme le radical peroxylacétate (CH₂(OO[•])CO(O⁻)) étudié par Schuchmann et al. (1985). Ce radical se dégrade selon quatre voies possibles retenues comme étant les plus importantes d'après cette étude avec une vitesse de réaction globale égale à 7,5 x 10⁷ M⁻¹ s⁻¹. La somme de ces quatre voies réactionnelles correspond à 87% de la réactivité totale. La contribution de chacune de ces voies est recalculée afin que le total de ces voies corresponde à 100% de la décomposition du tétroxyde, ce qui conduit à des rapports de branchement respectivement de 30%, 30%, 30% et 10%.

$$(CHOCO(0^{-}) + CH_2(OH)CO(0^{-}) + O_2$$
 30%

(10)
$$2 \operatorname{CH}_2(00^{\circ}) \operatorname{CO}(0^{\circ}) \rightarrow \operatorname{tetroxyde} \rightarrow \begin{cases} 2 \operatorname{CHOCO}(0^{\circ}) + \operatorname{H}_2 O_2 \\ 2 \operatorname{CH}_2 O_1 + 2 \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 O_2 + 2 \operatorname{OH}^2 \\ 30\% \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} 2 \text{ CH}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ OH}^2 \\ 2 \text{ CH}_2(\text{O}^{\bullet})\text{CO}(\text{O}^2) + \text{O}_2 & 10\% \end{pmatrix}$$

• Radical β-hydroxyéthylperoxyle (Piesiak et al., 1984)

L'évolution des radicaux β -hydroxyéthylperoxyles (>C(OH)C(OO[•])<) est représentée par les résultats expérimentaux de Piesiak et al. (1984) pour le radical β -hydroxyéthylperoxyle (CH₂(OH)CH₂(OO[•])). Ce radical se dégrade selon trois voies réactionnelles avec une constante cinétique égale à 1,0 x 10⁸ M⁻¹ s⁻¹.

(11)
$$2 \operatorname{CH}_{2}(\operatorname{OH})\operatorname{CH}_{2}(\operatorname{OO}^{\bullet}) \rightarrow \operatorname{tetroxyde} \rightarrow \begin{cases} \operatorname{CHOCH}_{2}(\operatorname{OH}) + \operatorname{CH}_{2}(\operatorname{OH})\operatorname{CH}_{2}(\operatorname{OH}) + \operatorname{O}_{2} & 33\% \\ 2 \operatorname{CHOCH}_{2}(\operatorname{OH}) + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} & 50\% \\ 2 \operatorname{CH}_{2}(\operatorname{O}^{\bullet})\operatorname{CH}_{2}(\operatorname{OH}) + \operatorname{O}_{2} & 17\% \end{cases}$$

Les trois voies reportées correspondent à 90% de la dégradation du tétroxyde (Piesiak et al., 1984). Le mécanisme en phase aqueuse CLEPS est restreint à ces trois voies majoritaires recalculées pour correspondre à 100% de la réactivité totale. Les rapports de branchement recalculés sont respectivement de 33%, 50% et 17%.

• Radical β-oxoperoxyle (Poulain et al., 2010; Zegota et al., 1986)

Les radicaux β -oxoperoxyles (-COC(OO[•])<) sont traités de la même manière que le radical β acétonylperoxyle étudié par Poulain et al. (2010) et Zegota et al. (1986). Ce radical possède trois voies de dégradation du tétroxyde majoritaires pour une constante cinétique globale égale à 4,0 x 10⁸ M⁻¹ s⁻¹. Les rapports de branchement sont respectivement de 20%, 45% et 35%.

(12)
$$2 \operatorname{CH}_3\operatorname{COCH}_2(00^{\bullet}) \rightarrow \operatorname{tetroxyde} \rightarrow \begin{cases} \operatorname{CH}_3\operatorname{COCH}_2(0H) + \operatorname{CH}_3\operatorname{COCH}0 + O_2 & 20\% \\ 2 \operatorname{CH}_3\operatorname{COCH}0 + H_2O_2 & 45\% \\ 2 \operatorname{CH}_3\operatorname{COCH}_2(0^{\bullet}) + O_2 & 35\% \end{cases}$$

• Radical ethylperoxyle (Monod et al., 2007)

Les radicaux qui n'ont pas été inclus dans l'une des trois catégories mentionnées précédemment sont traités en utilisant les estimations de Monod et al. (2007), qui ont étudié la dégradation du radical éthylperoxyle qui se décompose selon deux voies réactionnelles dont la prépondérante est la formation d'un radical alkoxyle (RCH(O[•])). La constante cinétique associée est égale à 1,6 x 10^8 M⁻¹ s⁻¹ (Herrmann et al., 1999).

(13)
$$2 \operatorname{CH}_3\operatorname{CH}_2(\operatorname{OO}^{\bullet}) \to \operatorname{tetroxyde} \to \begin{cases} 2 \operatorname{CH}_3\operatorname{CHO} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \\ 2 \operatorname{CH}_3\operatorname{CH}_2(\operatorname{O}^{\bullet}) + \operatorname{O}_2 \end{cases}$$
 20%
80%

(Schuchmann et Von Sonntag (1984) ont estimé que la première voie conduisant à la formation de l'aldéhyde contribuait pour 20% de la dégradation du tétroxyde. En étudiant le radical éthylperoxyle issu de la photo-oxydation de l'éthylhydroperoxyde, il apparait que la seconde voie, conduisant à la formation du radical alkoxyle a plus de chance de se produire (Monod et al., 2007). Un rapport de branchement de 80% a donc été attribué à la voie de formation du radical alkoxyle dans CLEPS en suivant les conclusions de Monod et al. (2007).

Malgré le nombre important de radicaux peroxyles existants, il apparaît avec les quatre exemples donnés précédemment que la décomposition d'un tétroxyde, bien que différente selon la nature du radical peroxyle initial, conduit soit à la formation de composés stables tels que des carbonylés et des alcools soit à la formation d'un radical alkoxyle (RCH(O[•])), leur réactivité est décrite ci-dessous.

Décarboxylation des acylperoxyles

Les radicaux acylperoxyles (-CO(OO[•])) sont traités comme des radicaux peroxyles standards pour lesquels seule la formation d'un radical alkoxyle est considérée à cause de l'absence de l'atome d'hydrogène sur le radical peroxyle. Ce qui donne pour le radical acylperoxyle $CH_3CH_2CO(OO[•])$ dérivé du propionaldéhyde :

(14)
$$2 \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CO}(00^{\bullet}) \xrightarrow{k=1.6 \times 10^{8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} \text{tétroxyde} \rightarrow 2 \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CO}(0^{\bullet}) + 0_{2}$$

Le radical acylalkoxyle subit une rupture de liaison C-C qui conduit à la formation de CO_2 et donc à un phénomène de décarboxylation.

Réactivité des radicaux alkoxyle

Ces radicaux sont formés après la décomposition d'un tétroxyde ou après l'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir du groupement –OH. Ils possèdent un atome d'hydrogène sur le carbone central et se décompose de deux manières possibles.

La première possibilité est un transfert électronique avec déplacement de l'atome d'hydrogène selon la réaction (DeCosta and Pincock, 1989) :

(15)
$$>CH(0^{\circ}) \rightarrow >C^{\circ}(OH)$$

La deuxième est une rupture de la liaison C-C (Hilborn and Pincock, 1991):

(16)
$$R-CHO^{\bullet}R \rightarrow >RCHO + R'$$

Ces deux voies réactionnelles ne sont pas limitantes et entrent en compétition. En étudiant la réactivité du radical peroxyle acétate, Schuchmann et al. (1985) ont montré que la dégradation du radical alkoxyle produit pouvait se faire selon l'une ou l'autre voie énoncée précédemment mais sans pouvoir déterminer la contribution relative de ces deux voies. Cependant, la rupture d'une liaison C-C conduit à la formation du radical le plus stable, ce qui signifie que la création d'un radical secondaire sera toujours privilégiée à la création d'un radical primaire. Les radicaux alkoxyles ont une durée de vie très courte et pour lesquels aucune constante de réactivité n'a pu à ce jour être déterminée selon nos connaissances. Dans le mécanisme en phase aqueuse CLEPS, la rupture d'une liaison C-C est la seule réaction possible quand l'atome de carbone voisin est oxygéné. Le déplacement de l'atome d'hydrogène n'a lieu que dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque l'atome de carbone voisin n'est pas lié à un atome d'oxygène. Les radicaux alkoxyles ne sont pas considérés explicitement dans le mécanisme à cause de leur temps de vie relativement court.

e) Considération des équilibres chimiques

• Equilibre d'hydratation

Parmi les espèces qui se dissolvent, les aldéhydes et les cétones sont susceptibles de s'hydrater pour former un gem-diol selon la réaction suivante :

(17)
$$> CO + H_2O \leftrightarrow > C(OH)(OH)$$

La constante d'hydratation K_{hyd} (sans dimension) est définie comme étant le rapport des concentrations de la forme hydratée sur la forme non hydratée :

(18)
$$k_{hyd} = \frac{[> C(OH)(OH)]}{[> CO]}$$

Dans le mécanisme CLEPS 1.0, on recense 30 espèces carbonylées dont la plupart sont des composés à un ou deux atomes de carbone bien connus. Leurs données sont disponibles dans la littérature, ce qui n'est pas le cas pour les espèces à trois ou quatre atomes de carbone et pour lesquelles des estimations empiriques sont requises. Afin d'estimer les constantes d'hydratation, la SAR GROMHE (GROup contribution Method for Henry's law Estimate) est utilisée. Elle possède une base de données contenant 61 constantes d'hydratation recensées dans la littérature et est entièrement décrite dans les travaux de Raventos-Duran et al. (2010). Cette SAR est appliquée pour toutes les espèces carbonylées stables quand une valeur expérimentale n'est pas disponible. Pour les besoins du mécanisme, la méthode de la SAR a été étendue aux espèces anioniques pour l'estimation des constantes d'hydratation. Cette méthode est basée sur le calcul de descripteurs qui représentent les interactions entre les groupements fonctionnels. Ces descripteurs ont été optimisés pour inclure l'effet des groupements carboxylates –CO(O⁻). La base de données de Raventos-Duran et al. (2010) a été étendue avec les constantes d'hydratation de six espèces carboxylates disponibles dans la littérature (glyoxylate, oxaloacetate monoethyle, pyruvate, α -cétobutyrate, α -cétoisovalérate et β -fluoropyruvate).

Les constantes d'hydratation des radicaux peroxyles et acylperoxyles sont indisponibles dans la littérature mais sont requises car ces radicaux sont susceptibles de s'hydrater. La constante d'hydratation des espèces parents est assignée au RO₂[•] produit quand les constantes d'hydratation

sont indisponibles. Par exemple, pour le radical dérivé du glycolaldéhyde une constante d'hydratation de 10 est considérée dans le mécanisme :

(19)
$$K_{Hyd}(CH_2(0H)CO(00) = K_{Hyd}(CH(0H)(00)CH0) = K_{Hyd}(CH_2(0H)CH0) = 10$$

Cette hypothèse ne peut pas être validée par manque de données expérimentales. De plus, cette approximation n'est valide que si les fonctions peroxyle et carbonyle sont suffisamment éloignées pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre elles, *i.e* quand elles sont séparées par plusieurs atomes de carbone. Elle est également appliquée aux radicaux acyl-peroxyles et aux chaînes d'hydrocarbures courtes considérées dans le mécanisme bien que les fonctions peroxyle et carbonyle ne soient pas suffisamment éloignées. Il sera possible de remplacer les constantes d'hydratation estimées avec cette hypothèse par des données expérimentales quand elles seront disponibles.

Dans le mécanisme en phase aqueuse, une hypothèse de réduction a été appliquée à l'ensemble des composés pouvant s'hydrater. Si une forme est présente à plus de 75% en phase aqueuse alors seule la réactivité de cette forme (non hydratée, monohydratée ou dihydratée) est considérée. C'est par exemple le cas du 2-hydroxypropionaldéhyde dont la forme hydratée représente 86% de l'espèce totale. De ce fait, seule cette forme est considérée. En revanche si aucune forme n'est prépondérante par rapport à l'autre, alors la réactivité de la forme non hydratée et de la ou des formes hydratées correspondantes sont considérées dans le mécanisme. Par exemple, la forme anionique de l'acide 2-3-dioxobutanoïque (CH₃C(OH)(OH)COCO(O⁻)) a deux formes mono-hydratées et une di-hydratée qui représentent respectivement 29%, 29% et 18% de la réactivité totale. La réactivité de ces trois formes est décrite dans le mécanisme.

• Equilibres acido-basiques : constantes d'acidité

Pour représenter la dissociation d'un acide en sa forme anionique, on utilise la constante d'acidité K_A (M) calculée comme suit :

(20)
$$-CO(OH) \xrightarrow{K_A} -CO(O^-) + H^+$$

(21)
$$K_{A} = \frac{[-CO(O^{-})][H^{+}]}{[-CO(OH)]}$$

Dans le mécanisme, chaque acide stable avec un ou deux atomes de carbone est documenté avec une constante d'acidité disponible dans la littérature mais ce n'est pas le cas des composés organiques en C3 et C4 et notamment des espèces multifonctionnelles. Le mécanisme CLEPS 1.0 comprend 38 acides organiques, dont 7 ont une constante d'acidité documentée dans la littérature. Comme les constantes d'hydratation, les constantes d'acidité doivent par conséquent être estimées de manière empirique. Perrin et al. (1981) ont évalué l'effet inductif causé par les groupements fonctionnels portés par la molécule étudiée. Ils ont en effet montré que les valeurs du pKa des espèces organiques aliphatiques étaient influencées par l'effet inductif de la fonction organique la plus proche de la fonction acide. Dans le mécanisme, s'il n'y a pas de données disponibles dans la littérature pour une espèce donnée, la constante d'acidité de l'espèce documentée la plus proche avec la même fonction organique en position α de la fonction carboxylique est choisie. La constante d'acidité de l'acide pyruvique (Lide and Frederikse, 1995) est par exemple attribuée au 3oxopyruvique car ces espèces portent toutes les deux une fonction cétone proche de la fonction carboxylique.

(22)
$$K_A(CHOCOCO(OH) = K_A(CH_3COCO(OH) = 10^{-2.4})$$

Concernant les radicaux peroxyles, les constantes d'acidité des espèces parents sont utilisées quand la constante d'acidité du radical peroxyle est inconnue. Cette hypothèse peut être fortement améliorée. En effet, quelques études montrent que les radicaux peroxyles sont souvent plus acides que leurs espèces parents. Par exemple, le radical peroxyle de l'acide acétique possède un pKa de 2,10 contre un pKa de 4,76 pour l'acide acétique. La même tendance a été observée pour le radical peroxyle de l'acide malonique dont le second pKa est proche de 3 contre 5,7 pour le second pKa de l'acide malonique (Schuchmann et al., 1989). Ces constantes d'acidité obtenues en laboratoire sont utilisées dans le mécanisme et celles estimées pourront être directement remplacées dans le futur par des données expérimentales quand elles seront disponibles ou qu'une SAR permettra de le faire.

f) Photolyse en phase aqueuse

Le modèle de transfert radiatif TUV 4.5 (Madronich and Flocke, 1997) est utilisé pour calculer les taux de photolyse dans la phase gazeuse (Emmerson and Evans, 2009). Cette version du TUV a été modifiée pour inclure des réactions de photolyse en phase aqueuse. Pour calculer les taux de photolyse dans la gouttelette d'eau nuageuse, on considère que le flux actinique est 1,6 fois supérieur aux valeurs du flux actinique en ciel clair (Ruggaber et al., 1997). Ce facteur multiplicatif est défini par Ruggaber et al. (1997) qui considère la diffusion multiple de la lumière au sein des gouttelettes.

Le taux de photolyse J d'une espèce chimique est défini selon l'équation 23.

(23)
$$J(T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda, T) \, \phi(\lambda, T) \, F(\lambda) \, d\lambda$$

Il est nécessaire de connaitre les sections efficaces d'absorption polychromatiques (σ) et les rendements quantiques (ϕ) en fonction de la longueur d'onde (λ). Les sections efficaces et les rendements quantiques considérés dans le modèle correspondent à des données expérimentales (Faust and Zepp, 1993; Long et al., 2013) déterminées en fonction de la longueur d'onde λ et pour différentes températures. Elles sont disponibles pour quelques espèces chromophores : H₂O₂, O₃, NO₃⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HNO₂, les complexes aqueux de fer (Fe³⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺), les complexes de fer-oxalate (Fe(C₂O₄)⁺, Fe(C₂O₄)⁻₂, Fe(C₂O₄)³⁻), et l'acide pyruvique. Le groupement hydroperoxyde (-OOH) étant photosensible, une réaction de photolyse pour les espèces portant cette fonction organique (MHP : CH₃(OOH) et HMHP : CH₂(OOH)(OH)) a donc été ajoutée en attribuant les sections efficaces et les rendements quantiques mesurés pour H₂O₂. De nouvelles réactions de photolyse pourront être ajoutées au mécanisme si de nouvelles données expérimentales sont évaluées en laboratoire.

2.1.3. TRANSFERT DE MASSE

L'interaction entre le mécanisme en phase gazeuse MCM 3.3.1 et le mécanisme en phase aqueuse CLEPS se fait grâce au transfert de masse des espèces stables selon la cinétique de Schwartz (1986) qui a proposé une dissolution d'un gaz dans les hydrométéores suivant quatre étapes (Figure 18) :

- La diffusion en phase gazeuse de la particule vers la surface de l'hydrométéore et le passage à travers l'interface gaz/hydrométéore ; P_A(∞) est la pression partielle de l'espèce A en phase gazeuse;
- 2. La diffusion vers le milieu réactionnel aqueux et établissement rapide d'un équilibre en phase aqueuse (dissociation et hydratation);
- 3. Les transformations résultant de la réactivité de l'espèce considérée A et de sa forme en équilibre B pour donner l'espèce produite C;
- 4. L'équilibre entre la phase gazeuse et aqueuse pour l'espèce nouvellement formée en phase aqueuse C et $P_{c}(\infty)$.



Figure 18 : Processus physico-chimiques limitant du transfert air/gouttelette pour une gouttelette de rayon r.

Ce transfert cinétique est contraint par le coefficient d'accommodation (α) et la constante de Henry (H_A) propre à chaque composé chimique. Ainsi dans le mécanisme CLEPS, pour chaque espèce soluble A, les vitesses de transfert du gaz vers l'eau et inversement sont calculées en fonction du temps de la manière suivante:

(24)
$$A_{(g)} \xrightarrow{k_{I}} A_{(aq)}$$

(25)
$$A_{(aq)} \xrightarrow{k_I/H_A} A_{(g)}$$

Avec H_A (M atm⁻¹), la constante de Henry pour les espèces A et k_1 est la constante cinétique du pseudo premier ordre pour le transfert de masse. Cette constante cinétique fait intervenir le contenu en eau liquide du nuage (L (vol. eau/vol. air), le rayon de la gouttelette (r (cm), le coefficient de diffusion du gaz (Dg (cm² s⁻¹), la vitesse moléculaire moyenne (v (cm s⁻¹) et le coefficient d'accommodation (α (sans dimension) selon l'équation 26.

(26)
$$k_I = Lk_T = L(\frac{r^2}{3D_g} + \frac{4r}{3\nu\alpha})^{-1}$$

Chacun de ces paramètres doit être documenté pour chaque espèce soluble pour décrire le transfert de masse. L'estimation des paramètres inconnus est réalisée en suivant l'approche de Mouchel-Vallon et al. (2013). Les constantes de Henry sont évaluées par GROMHE (Raventos-Duran et al., 2010) qui calcule également comme décrit en section 2.1.3.4 les constantes d'hydratation pour évaluer les constantes de Henry effectives des composés qui s'hydratent. Tous les paramètres nécessaires au calcul du transfert de masse sont décrits ci-dessous.

2.1.3.1. Estimation de la vitesse moleculaire v

La vitesse moyenne moléculaire v (cm s⁻¹) obtenue par la théorie cinétique des gaz se calcule selon la relation suivante :

(27)
$$v_{\rm A} = \sqrt{\frac{8\rm RT}{\pi M_{\rm A}}}$$

R est la constante des gaz parfaits, (R = 8,3145 $\times 10^7$ g cm² s⁻² K⁻¹ mol⁻¹), T la température (K) et M_A la masse molaire de l'espèce A (g mol⁻¹).

2.1.3.2. Estimation du coefficient de diffusion en phase gaz D_G

Le coefficient de diffusion en phase gazeuse Dg est également déterminé à partir de la théorie cinétique des gaz. Ce coefficient dépend du libre parcours moyen, proportionnel à la vitesse moléculaire moyenne v. Le coefficient de diffusion en phase gazeuse est toujours estimé à partir d'un coefficient connu, en l'occurrence celui de l'eau. Comme $v_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$; le rapport des deux coefficients aboutit à l'équation 28.

(28)
$$\frac{D_{g,A}}{D_{g,H_2O}} = \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_A}}$$

Le coefficient de diffusion dans l'air pour la vapeur d'eau est calculé grâce à l'équation 29 (Ivanov et al. 2007) :

(29)
$$D_{g,H_2O}(cm^2 s^{-1}) = \frac{0.214}{P}$$

P étant la pression atmosphérique (en atm) et M_A est la masse molaire (g mol⁻¹).

2.1.3.3. Estimation du coefficient d'accommodation α

Le coefficient d'accommodation α représente la probabilité pour qu'une molécule entrant en collision avec l'interface soit incorporée dans la phase liquide:

(30)
$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules A absorbées dans la phase aqueuse}}{\text{nombre total de collision à l'interface gaz – liquide}}$$

Le coefficient d'accommodation (α) permet d'identifier l'étape limitante pour l'incorporation de composés chimiques dans les hydrométéores. Si α est supérieur à 0,01, la limitation principale concerne la diffusion des espèces chimiques vers l'interface gaz – liquide. Si ce coefficient est à l'inverse inférieur à 0,01, l'étape limitante est le processus à l'interface gaz – liquide. Cependant pour une espèce donnée, ce coefficient peut varier de manière importante selon le dispositif expérimental utilisé. De plus, ce coefficient est très peu documenté. On recense environ 40 constantes expérimentales dans la littérature (Davidovits et al., 2011; Sander et al., 2011). La seule SAR disponible pour estimer α a été proposée par Davidovits et al. (1995) mais est peu fiable à cause du faible nombre de données expérimentales pour contraindre la SAR. Cette méthode n'a par conséquent pas été utilisé et lorsque les données sont indisponibles, la valeur moyenne de 0,05 (Davidovits et al., 2006, 2011; Lelieveld and Crutzen, 1991) est attribuée pour paramétrer le transfert de masse. Le coefficient d'accommodation dépend de la température. Cette dépendance est ajoutée dans le modèle en suivant la paramétrisation de Nathanson et al. (1996):

(31)
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = e^{-\frac{\Delta G_{Obs}}{RT}}$$

Où $\Delta G_{obs} = \Delta H_{Obs} - T\Delta S_{Obs}$ (J mol⁻¹) est interprété comme l'énergie libre qui peut être calculée avec les deux paramètres thermodynamiques de dissolution : l'enthalpie libre ΔH_{Obs} (J mol⁻¹) et l'entropie ΔS_{Obs} (J mol⁻¹ K⁻¹) calculés à partir de travaux expérimentaux portant sur l'estimation de coefficients d'absorption hétérogène (Nathanson et al., 1996) pour différentes températures. Quand les valeurs expérimentales de ΔH_{Obs} et ΔS_{Obs} sont disponibles, elles sont utilisées pour estimer la dépendance en température. Dans le cas contraire, si la valeur du coefficient d'accommodation (α) est disponible dans la littérature elle est utilisée sans la dépendance en température.

2.1.3.4. ESTIMATION DES CONSTANTES DE HENRY

La loi de Henry décrit l'équilibre thermodynamique entre un gaz parfait en contact avec une solution idéale (*i.e.,* dilution infinie) et sa quantité dissoute. Physiquement, elle représente la solubilité du gaz. Elle relie donc la pression partielle (P_A) du gaz et sa concentration en phase aqueuse [A] par la constante de Henry (H_A) :

$$[A] = H_A p_A$$

Où [A] est la concentration de l'espèce A dans la phase aqueuse (M), p_A la pression partielle (atm) et H_A est la constante de Henry (M atm⁻¹) à une température donnée.

Les constantes de Henry dépendent de la température. Cette dépendance se traduit par la loi de Van't Hoff selon l'équation 33:

(33)
$$H_A(T) = H_A(298) \times \exp\left(\frac{\Delta HSolv}{R} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

Où $\Delta HSolv$ est l'enthalpie de dissolution de l'espèce A en kJ mol⁻¹, *i.e.* la variation d'enthalpie du système, supposée constante entre T et 298,15K ce qui est le cas pour les températures de la troposphère ; R est la constante des gaz parfaits en J mol⁻¹ K⁻¹ et $H_A(298)$ est la constante de Henry à 298K.

Certaines espèces chimiques ont plusieurs formes, par exemple les acides qui se dissocient et les composés carbonylés qui s'hydratent en phase aqueuse. Pour un acide, la quantité de l'espèce totale A peut s'écrire de la manière suivante :

(34)
$$[AH]_{tot} = [AH] + [A^{-}] = [AH] (1 + \frac{K_a}{[H^{+}]})$$

Avec $K_a = \frac{[A^-] [H^+]}{[AH]}$ qui est la constante d'acidité de l'espèce A.

En remplaçant dans l'équation décrivant la loi de Henry :

(35)
$$[AH]_{tot} = p_{AH} \times H_A \times (1 + \frac{K_a}{[H^+]})$$

Pour ces espèces, on définit la constante de Henry effective, $H_{eff,A}$ comme l'équilibre entre l'espèce en phase gazeuse et toutes les espèces correspondantes en phase aqueuse :

(36)
$$H_{eff,A} = \frac{[AH]_{tot}}{p_{AH}} = H_A \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)$$

De même, pour un composé carbonylé (le formaldéhyde par exemple), la quantité de l'espèce totale peut s'écrire de la manière suivante :

(37)
$$[CH_20]_{tot} = [CH_20] + [CH_2(0H)(0H)] = [CH_20](1 + K_{hyd})$$

Avec $K_{hyd} = \frac{[CH_2(OH)(OH)]}{[CH_2O]}$ qui est la constante d'hydratation du formaldéhyde.

En remplaçant dans l'équation décrivant la loi de Henry :

(38)
$$[CH_2O]_{tot} = p_{CH_2O} \times H_{CH_2O} \times (1 + K_{hyd})$$

La constante de Henry effective, $H_{eff,A}$ représente alors l'équilibre entre l'espèce en phase gazeuse et toutes les espèces correspondantes (formes hydratées et non hydratées) en phase aqueuse :

(39)
$$H_{eff,CH_2O} = \frac{[CH_2O]_{tot}}{p_{CH_2O}} = H_{CH_2O} (1 + K_{hyd})$$

La constante de Henry associée à chaque composé est une propriété clé nécessaire pour comprendre comment les composés se partitionnent dans les phases aqueuse et gazeuse du nuage. Rappelons que les composés organiques les plus solubles dans l'eau sont les composés polaires c'est-à-dire présentant une ou plusieurs fonctions oxygénées (Gelencsèr and Varga, 2005) et ont généralement une constante de Henry supérieure à 10³ M atm⁻¹. Par conséquent, des composés tels que le glyoxal,

, , , ,	, , , ,		
Espèces	H ₂₉₈ (M atm ⁻¹)	-ΔH/R (K)	Références
1-propanol	1,3 x 10 ²	7470	(Sander, 2015)
Formaldéhyde ¹	3,2 x 10 ³	7100	(Sander, 2015)
Glycolaldéhyde ¹	4,14 x 10 ⁴	3850	(Betterton and Hoffmann, 1988)
Glyoxal ¹	4,19 x 10 ⁵	7480	(Ip et al., 2009)
Acétone ¹	2,8 x 10 ¹	5050	(Sander, 2015)
Acide oxalique	5,0 x 10 ⁸		(Saxena and Hildemann, 1996)
Acide pyruvique	3,1 x 10 ⁵	5090	(Sander, 2015)
CO2	3,4 x 10 ⁻²		(Sander, 2014)

le glycolaldéhyde ou le formaldéhyde se retrouveront principalement en phase aqueuse. A titre d'exemple, le Tableau 8 recense la constante de Henry de quelques composés chimiques (alcools, aldéhydes, cétones, acide carboxyliques).

Tableau 8: Constantes de Henry à 298K et dépendance en température pour quelques COV d'intérêt atmosphérique.

¹ Constante de Henry effective

La mesure des constantes de Henry pour les composés organiques (COV) est réalisée en laboratoire (Sander, 2015). En raison de la grande diversité des COVs dans l'atmosphère, toutes les espèces organiques susceptibles de passer en solution ne sont pas documentées. Récemment, Sander (2015) a recensé 4632 constantes de Henry à la fois pour les espèces organiques et inorganiques. La Figure 19 représente la distribution des constantes de Henry effectives compilées pour 552 hydrocarbures (d'après le travail de thèse de C. Mouchel-Vallon). Peu de composés fortement solubles ($H_{eff} > 10^3 \text{ M atm}^{-1}$) ont une constante de Henry documentée dans la littérature car leur concentration en phase gazeuse se situe en dessous des limites de détection.

Il existe cependant des estimations pour les constantes de Henry non documentées qu'il est possible d'utiliser dans les modèles de chimie atmosphérique. Ces estimations sont basées sur des relations Structure-Activité (SAR: "Structure/Activity Relationship") qui permettent de calculer une constante de Henry théorique à partir de la conformation moléculaire, de la position et de la nature des fonctions chimiques présentes sur la molécule. Dans le cadre du développement du modèle, il a été décidé d'utiliser ces estimations afin de pouvoir considérer la dissolution de tous les composés présents en phase gaz.



Figure 19: Distribution des constantes de Henry effectives compilées pour 552 hydrocarbures. Les espèces non fonctionnalisées sont représentées en noir, les espèces monofonctionnelles en rouge, di-fonctionnelles en vert, trifonctionnelles en bleu et les espèces portant 4 fonctions ou plus sont de couleur cyan ; d'après la thèse de Mouchel-Vallon, 2013.

Parmi les méthodes développées, on retrouve notamment les SAR SPARC (Hilal et al., 2008) et HENRYWIN (HWINb, Meylan et Howard (1991, 2000)). La Figure 20 représente les diagrammes de boîte de la distribution de l'erreur sur l'estimation de log(H_{eff}) pour ces deux méthodes ainsi que leur biais moyens (MBE), les erreurs moyennes absolues (MAE) et les erreurs quadratiques moyennes (RMSE). SPARC et HENRYWIN sont performantes pour les espèces peu solubles comme les alcanes et peu fonctionnalisées mais leur fiabilité diminue quand le nombre de groupements fonctionnels augmente. De même pour le critère où la constante de Henry effective est supérieure à 10³ M atm⁻¹, la figure montre que l'erreur sur l'estimation de log(H_{eff}) augmente quand la solubilité de l'espèce augmente. Les constantes de Henry dépendent fortement du type de groupes fonctionnels attachés à la chaîne carbonée mais également de la longueur de la chaine carbonée (Raventos-Duran et al., 2010). Généralement, plus un composé est multifonctionnel plus la constante de Henry est forte. Pour des composés fortement solubles présents majoritairement en phase aqueuse il a donc été nécessaire de développer une nouvelle méthode d'estimation de leur constante de Henry. Cette méthode se nomme GROMHE (Group contribution Method for Henry's law Estimate) et a été développée au Laboratoire Interuniversitaire des Système Atmosphériques (LISA, CNRS UMR 7583, Créteil).



Figure 20: Diagrammes de boîte de la distribution de l'erreur sur l'estimation de log(H_{eff}) avec les méthodes HWINb et SPARC. Les lignes rouges correspondent aux valeurs médianes, les lignes noires aux 2^{ème} et 3^{ème} quartile et les barres aux 5^{ème} et 95^{ème} percentile. La figure donne également les biais moyens (MBE), les erreurs moyennes absolues (MAE) et les erreurs quadratiques moyennes (RMSE) de ces deux méthodes (Raventos-Duran et al., 2010).

La base de données utilisée par GROMHE contient 488 constantes de Henry effectives de composés organiques comprenant tous les groupes fonctionnels détectés en phase gazeuse et/ou aqueuse. Parmi eux, on trouve des nitrodérivés, péroxyacylnitrates, aldéhydes, cétones, esters, éthers, alcools, hydroperoxyde, peracides, acides carboxyliques et halogénodérivés. Certains de ces composés portent jusqu'à trois groupements fonctionnels. L'une des spécificités de GROMHE est de prendre en compte les interactions entre les groupes fonctionnels (contribution des groupes) en utilisant pour cela cinq descripteurs et une régression linéaire multiple qui permet d'estimer la contribution de chacun de ces descripteurs à la constante de Henry. L'effet inductif des groupements fonctionnels et leur impact mutuel entre eux est notamment utilisé dans un des descripteurs. Perrin et al. (1981) utilisent également l'effet inductif pour estimer les constantes d'acidité. Comme précédemment les diagrammes de boîte de la distribution de l'erreur sur l'estimation de log(H_{eff}) pour différents critères sont présentés sur la Figure 21 cette fois ci pour la méthode GROMHE. Les trois méthodes ont des performances similaires pour les alcanes et les composés monofonctionnels. GROMHE est en revanche plus fiable pour des composés portant plusieurs fonctions grâce à la prise en compte des
interactions de groupes (biais moyen égal à 0,09 pour des espèces portant plus de deux fonctions, contre -0,20 pour la méthode SPARC et 0,06 pour la méthode HENRYWIN).



Figure 21: Diagrammes de boîte de la distribution de l'erreur sur l'estimation de log(H_{eff}) avec la méthode GROMHE. Les lignes rouges correspondent aux valeurs médianes, les lignes noires aux 2^{ème} et 3^{ème} quartile et les barres aux 5^{ème} et 95^{ème} percentile. La figure donne également les biais moyens (MBE), les erreurs moyennes absolues (MAE) et les erreurs quadratiques moyennes (RMSE) de ces deux méthodes (Raventos-Duran et al., 2010).

Pour le modèle CLEPS, le choix s'est porté sur l'utilisation de la SAR GROMHE pour l'estimation des constantes de Henry des composés organiques car il s'agit de la SAR la plus performante pour les composés polyfonctionnels qui sont susceptibles de se dissoudre dans la phase aqueuse du nuage.

Nous avons vu précédemment que les constantes de Henry dépendent de la température d'après la loi de Van't Hoff. Elles requièrent une évaluation de l'enthalpie de dissolution. Celle-ci est toujours négative et la solubilité des gaz augmente donc quand la température diminue. L'enthalpie de dissolution ΔH_{solv} est un paramètre clé dont on recense aujourd'hui environ 400 valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. A l'instar de GROMHE, une méthode de contribution des groupes pour l'estimation de ΔH_{solv} a été développée par Kühne et al. (2005). Bien que cette méthode soit similaire à celles de Cabani et al. (1981) et Nirmalakhandan et al. (1997), elle apparait comme la seule qui s'intéresse à tous les composés d'intérêt atmosphérique. D'après Kühne et al. (2005), les valeurs de ΔH_{Solv} peuvent varier entre 10 et 100 kJ mol⁻¹ avec une majorité des valeurs se trouvant dans la gamme 20-60 kJ mol⁻¹. Pour une température de 5°C, la constante de Henry est réduite de 90% si on considère une enthalpie de dissolution de 100 kJ mol⁻¹ alors qu'elle n'est réduite que de 30% pour ΔH_{solv} égale à 30 kJ mol⁻¹. Avec une enthalpie de dissolution de 50 kJ mol⁻¹, l'erreur engendrée est du même ordre de grandeur que celle induite par GROMHE pour l'estimation de H_A. Comme la majorité des simulations réalisées avec le modèle ont des températures comprises entre 5°C et 25°C, la valeur intermédiaire de 50 kJ mol⁻¹ est choisie quand la valeur de l'enthalpie de dissolution est inconnue (Mouchel-Vallon et al., 2017).

Le transfert de masse décrit par la théorie de Schwartz (1986) est utilisé dans plusieurs autres modèles de chimie du nuage. Toutefois, la plupart des études de modélisation ne considèrent pas le transfert des espèces qui ne se trouvent que dans l'une des deux phases, aqueuse ou gazeuse. Dans notre cas, tous les gaz considérés dans MCM sont dissouts dans la phase aqueuse des nuages même si leurs schémas d'oxydation ne sont pas décrits dans le mécanisme chimique en phase aqueuse

CLEPS. De la même manière, les espèces présentes dans le mécanisme en phase aqueuse CLEPS peuvent retourner en phase gaz même s'il n'existe pas l'espèce gazeuse correspondante dans le mécanisme MCM. Cela permet de prendre en considération le puits associé au transfert de masse dans les deux phases. Au total, la dissolution de 267 espèces chimiques présentes dans le mécanisme en phase gazeuse MCM a été introduite dans le mécanisme en phase aqueuse CLEPS. Pour considérer la dissolution de ces espèces gazeuses en phase aqueuse, la constante de Henry de chaque espèce est nécessaire.

2.1.4. IMPLEMENTATION DES MECANISMES CHIMIQUES ET DU TRANSFERT DE MASSE DANS LE MODELE DE BOITE DSMACC

Les mécanismes en phase gaz, en phase aqueuse, et le transfert de masse ont été implémentés dans un modèle de boite pour la chimie atmosphérique dont la structure existait déjà et qui se nomme DSMACC. Le modèle DSMACC (Dynamically Simple Model of Atmospheric Chemical Complexity) est un modèle de boîte créé pour l'étude de la chimie troposphérique à l'université de Leeds (*https://github.com/barronh/DSMACC*). Certains paramètres physico-chimiques tels que la pression, la température, ou l'évolution temporelle de la concentration d'espèces chimiques peuvent être contraints lors de simulation (Emmerson and Evans, 2009). Ce code utilise le pré-processeur chimique KPP (Damian et al., 2002) et le code de transfert radiatif TUV (Tropospheric Ultra-violet) dans sa version 4.5 (Madronich and Flocke, 1997, 1999) permettant de calculer les taux de photolyse en fonction du temps (toutes les 15 minutes) pour différentes situation (latitude, longitude, saison, *etc.*).

Le préprocesseur numérique KPP génère un code en Matlab, Fortran 77 ou Fortran 90 qui contient le système d'équations chimiques à résoudre. Les variables de ce type d'équation, comme la concentration d'une espèce chimique, peuvent évoluer très rapidement dans le temps en fonction de la réactivité, ce qui provoque des problèmes de raideur si le pas de temps n'est pas suffisamment petit. KPP considère différents solveurs chimiques permettant la résolution d'équations différentielles telles que Rosenbrock ou Runge-Kutta. Les utilisateurs choisissent parmi ces différentes méthodes, celles ci ayant des avantages relatifs qui dépendent du degré de précision souhaité. Dans le modèle DSMACC, le solveur utilisé est le solveur Rosenbrock car il considère une méthode de résolution numérique la plus fiable possible pour les systèmes d'équations ODE (Ordinary Differential Equations) dans la modélisation de la chimie multiphasique (Djouad et al., 2002, 2003). Enfin le préprocesseur numérique KPP est déjà utilisé dans des modèles atmosphériques 3D comme le modèle WRF, il sera donc plus facile de coupler le nouveau modèle à un modèle 3D.

La variation temporelle de la concentration d'un constituant chimique en phase gazeuse et aqueuse est mise en équation de la façon suivante :

(40)
$$\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{chem} = P_g - D_g C_g - \overbrace{q_{aq} k_t C_g}^{(1)} + \overbrace{\frac{k_t}{RTH^*} C_{aq}}^{(4)} + E_m + D_p C_g$$

(41)
$$\left(\frac{\partial C_{aq}}{\partial t}\right)_{chem} = P_{aq} - D_{aq} C_{aq} + Q_{aq} + Q_{a$$

Ce sont ces équations différentielles qui sont résolues par le solveur chimique. Pour rappel, les quatre étapes limitantes du transfert de masse sont indiquées par des numéros, identiques à la Figure 18. C_g et C_{aq} sont les concentrations respectivement en phase gazeuse et en phase aqueuse du composé chimique (molec cm⁻³); P_g (P_{aq}) et D_g (D_{aq}) représentent les termes de production chimique (molec cm⁻³ s⁻¹) et les termes de destruction par réactivité (s⁻¹) en phase gazeuse et aqueuse ; q_{aq} est le contenu en eau liquide (vol vol⁻¹); T est la température en K; R est la constante des gaz parfaits (0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹); E_m est le taux d'émission en molec cm⁻³ s⁻¹; D_p est la vitesse de dépôt sec en s⁻¹; H* la constante de Henry effective faisant intervenir les équilibres chimiques de dissociation et d'hydratation des composés (M atm⁻¹).

La Figure 22 représente de manière schématisée le fonctionnement du modèle et les développements apportés au modèle existant DSMACC afin de prendre en compte la phase aqueuse dont les changements sont représentés en bleu sur la figure. Les réactions en phase aqueuse sont écrites comme un nouveau type de réaction. Les constantes cinétiques ($M^{-n} s^{-1}$) sont converties en molec⁻ⁿ cm⁻³ s⁻¹ et dépendent du contenu en eau liquide. Une nouvelle routine a été créée afin de calculer la vitesse d'oxydation des espèces chimiques. Elle repose sur l'utilisation de la constante de réactivité des espèces chimiques k à 298K et de leur dépendance en température DEP (Equations 42 et 43). Où k est en (s⁻¹) dans le cas d'une réaction d'ordre 1 et en ($M^{-1} s^{-1}$) dans le cas d'une réaction d'ordre 2 et DEP en (K).

(42)
$$A = Produits : REACT1(k_{298}; DEP)$$

(43)
$$A + B = Produits : REACT2(k_{298}; DEP)$$

Les équilibres d'hydratation (équations 44 et 45) et acido-basiques (équations 46 et 47) sont décomposés en réactions forward/backward dans lesquelles le paramètre DEP est la dépendance en température en (K). Le rapport des deux variables CONST d'un équilibre conduit à la valeur de la constante d'hydratation ou d'acidité en (s⁻¹) dans le cas d'une réaction d'ordre 1 (EQUIL1) et en (M⁻¹ s⁻¹) dans le cas d'une réaction d'ordre 2 (EQUIL2). Cette approche a l'avantage de ne plus considérer les espèces totales utilisées dans l'ancien modèle M2C2 (Leriche et al., 2000) mais présente l'inconvénient de créer un système d'ODE (équations différentielles ordinaires) plus raide. Toutefois, le nouveau solveur chimique actuel est plus performant et résout le système d'équations différentielles sans problème numérique apparent. De plus, cette approche a l'avantage de permettre le traitement explicite des équilibres croisés (poly-acides, multi-hydrates). Le pH évolue de manière dynamique comme H⁺ est produit et consommé explicitement dans les réactions d'équilibre.

(44)
$$CH_2O + H_2O = CH_2(OH)(OH) : EQUIL1(CONST, DEP)$$

(45)
$$CH_2(OH)(OH) = CH_2O + H_2O : EQUIL1(CONST, DEP)$$

(46)
$$AH = A^- + H^+ : EQUIL1(CONST, DEP)$$

(47)
$$A^- + H^+ = AH : EQUIL2(CONST, DEP)$$

Le transfert de masse est aussi implémenté comme un nouveau type de réaction (Equations 48 et 49). Il est calculé en suivant la théorie de Schwartz (1986) et est calculé à l'aide de la masse molaire du composé étudié (en g mol⁻¹), de sa constante de Henry H_A (en M atm⁻¹) qui dépend elle-même de la température (DEP), du coefficient de diffusion en phase gazeuse (Dg) (en cm² s⁻¹), et du coefficient d'accommodation (α) (section 2.1.3). Comme pour le traitement des équilibres, les réactions du transfert de masse sont implémentées sous forme de réaction forward pour le transfert de la phase gazeuse (TRANS_GA) et backward pour le transfert de la phase aqueuse à la phase gazeuse (TRANS_AG).

(48)
$$A_{G} = A_{Aq} : TRANS_{GA}(M_{A}, D_{g}, \alpha, H_{A}, DEP)$$

(49)
$$A_{Aq} = A_{G} : TRANS_AG(M_{A}, D_{g}, \alpha, H_{A}, DEP)$$

La version du TUV utilisée (TUV 4.5), (Emmerson and Evans, 2009) contenue dans DSMACC pour calculer les taux de photolyse dans la phase gazeuse a été modifiée pour inclure les réactions de photolyse en phase aqueuse (section 2.1.2.2). Enfin, le contenu en eau liquide et le rayon des gouttelettes d'eau nuageuse utilisés pour simuler des évènements avec une microphysique variable dans le temps ont été ajoutés dans le fichier de conditions initiales du modèle.



Figure 22: Représentation schématique de la version DSMACC du préprocesseur KPP. Les développements relatifs à la phase aqueuse sont représentés en bleu d'après (Mouchel-Vallon et al., 2017).

2.1.5. SIMULATIONS D'UN EVENEMENT NUAGEUX IDEALISE : EVALUATION DU MECANISME

Afin d'évaluer le modèle de chimie du nuage et plus particulièrement le nouveau mécanisme en phase aqueuse, des simulations d'un évènement nuageux idéalisé ont été réalisées. L'objectif est d'évaluer : (1) l'effet du nuage sur la chimie en phase gazeuse, (2) la transformation en phase aqueuse des composés organiques, notamment des composés issus de l'oxydation de l'isoprène pour estimer la fragmentation et/ou la fonctionnalisation de la matière organique. La saison estivale est choisie pour cette simulation afin d'avoir une concentration maximale de radicaux hydroxyles. Le nuage est simulé avec des propriétés microphysiques constantes sur 12h afin d'évaluer les effets de la chimie diurne et nocturne sur la matière organique. Enfin, le scénario chimique choisi est représentatif de masses d'air peu polluées.

Ce travail a fait l'objet d'une publication à laquelle je suis associée dans le journal "Geoscientific Model Development" (GMD) dont les principaux résultats de l'étude sont présentés ici. Les résultats sont décrits en détail dans l'article Mouchel-Vallon et al. (2017) reporté en Annexe A.

2.1.5.1. CONDITIONS DE SIMULATIONS

Le scénario chimique utilisé pour effectuer les simulations correspond à une situation où les concentrations en NO_x sont faibles, adaptée des travaux de modélisation de McNeill et al. (2012). Les valeurs des émissions, dépôts et les concentrations initiales des espèces chimiques en phase gaz sont données dans le Tableau 9. La principale différence avec le scénario chimique décrit par McNeill et al. (2012) est que l'isoprène est le seul composé organique primaire émis. Les émissions d'isoprène sont augmentées à 7,5 x 10^6 molec cm⁻³ s⁻¹ dans ce travail contre 1,5 x 10^6 molec cm⁻³ s⁻¹ dans McNeill et al. (2012) car nous souhaitions évaluer l'oxydation d'une masse d'air contenant de fortes concentrations en composés biogéniques. Un dépôt sec est ajouté pour la majeure partie des produits d'oxydation de l'isoprène pour prévenir l'accumulation des espèces organiques secondaires.

La simulation correspond à un cas estival afin d'obtenir des concentrations en radical hydroxyle importante permettant l'oxydation des composés organiques qui se dissolvent. La simulation commence le 21 juin (1000 hPa, 290,15K, et 10% d'humidité relative). Les coordonnées utilisées pour calculer le flux actinique sont 45,77°N, et 2,96°E, correspondant à la latitude/longitude du puy de Dôme donc à un environnement de moyenne latitude. La température est maintenue constante durant toute la simulation.

Avant d'effectuer la simulation avec nuage, une première simulation de la chimie gazeuse a été effectuée pendant 31 jours. Cette simulation dite de "spin-up" permet d'obtenir un équilibre chimique photo-stationnaire représentatif de la composition chimique atmosphérique.

A midi le $31^{\text{ème}}$ jour de simulation, la valeur de l'humidité relative est de 100% et les conditions en phase aqueuse sont activées en prenant un contenu en eau liquide (Liquid Water Content – LWC) de 3,0 x 10^{-7} vol. d'eau/vol. d'air avec un rayon de gouttelette r fixé à 10 µm pendant 12h. Le fait d'activer la phase aqueuse sur 12h permet d'évaluer l'impact ou (l'absence d'impact) de la chimie des espèces organiques détaillée sur la chimie multiphasique d'un nuage et d'évaluer l'effet de la chimie diurne *vs.* nocturne. La phase aqueuse est initialisée avec une concentration de 1µM de fer,

concentration qui correspond à la concentration typique dans les eaux nuageuses de type continental (Deguillaume et al., 2014) pour recycler les oxydants par les cycles redox impliquant le fer. C'est un moyen artificiel de prendre en compte l'apport en fer depuis sa dissolution de la particule pour la phase aqueuse du nuage. Le pH est laissé libre ; sa valeur initiale de 4 évolue au cours du temps et atteint rapidement la valeur plus acide de 3,2.

Une partie seulement des espèces dissoutes en phase aqueuse a une réactivité connue et décrite dans le mécanisme, d'autres sont dissoutes en phase aqueuse à partir du mécanisme en phase gaz mais leur réactivité est inconnue. Afin de considérer la réactivité aqueuse des espèces organiques dissoutes, une simulation supplémentaire (appelée "Avec DOC" dans les figures qui suivent) est réalisée. Chacune des espèces chimiques dissoutes dont la réactivité aqueuse n'est pas décrite dans le mécanisme réagit avec le radical HO[•] avec une constante cinétique égale à 3,8 x 10⁸ M⁻¹ s⁻¹. Cette valeur a été calculée par Arakaki et al. (2013) à partir de l'estimation des puits des radicaux hydroxyles par le carbone organique dissout DOC. Ce test de sensibilité supplémentaire a été réalisé pour améliorer l'estimation des concentrations de HO[•] dans les gouttelettes atmosphériques. Afin de tenir compte de la conversion des radicaux, on considère que chaque réaction produit un radical HO₂[•] dans la phase aqueuse.

Composés émis en	Concentrations initiales	Emissions	Vitesses de dépôt
phase gazeuse	[ppb]	[molec cm ⁻³ s ⁻¹]	[s ⁻¹]
SO ₂	1	$2,91 \times 10^{5}$	1×10^{-5}
NO	-	$2,86 \times 10^{5}$	-
NO ₂	0,3	-	4×10^{-6}
N ₂ O ₅	-	-	2×10^{-5}
HNO ₃	0,3	-	2×10^{-5}
O ₃	40	-	4×10^{-6}
H_2O_2	1	-	1×10^{-4}
CH ₄	$1,7 \times 10^{3}$	-	-
CO ₂	3,57 × 10 ⁵	-	-
СО	$1,5 \times 10^{2}$	$3,7 \times 10^{6}$	1×10^{-6}
lsoprène	1	7,50 × 10 ^{6 (a)}	-
Dihydroxybutanone	-	-	5×10^{-5}
MACR	-	-	5×10^{-5}
MVK	-	-	5×10^{-5}
Glyoxal	0,1	-	5×10^{-5}
Méthylglyoxal	0,1	-	5×10^{-5}
Glycolaldéhyde	-	-	5×10^{-5}
Acétaldéhyde	0,1	$3,17 \times 10^{3}$	5×10^{-5}
Formaldéhyde	0,5	$3,03 \times 10^{3}$	5×10^{-5}
Acétone	0,1	$8,92 \times 10^{3}$	5×10^{-5}
Acide pyruvique	-	-	5×10^{-5}
Acide acétique	1×10^{-3}	$3,35 \times 10^{3}$	5×10^{-5}
Acide formique	-	-	5×10^{-5}
Méthanol	2	$1,07 \times 10^{4}$	5×10^{-5}
Méthylhydropéroxyde	0,01	3,35 × 10 ³	5×10^{-6}
Composé initialisé en	Concentrations initiales		
phase aqueuse	[µM]		
Fe ²⁺	1		

^(a) = 0 durant la nuit

Tableau 9: Scénario chimique utilisé pour la simulation en phase gazeuse de 31 jours et concentration initiale de fer en phase aqueuse ajoutée pour la simulation de l'évènement nuageux qui suit (Mouchel-Vallon et al., 2017) ; adapté du scénario chimique de McNeill et al. (2012).

2.1.5.2. EFFET DE LA REACTIVITE EN PHASE AQUEUSE SUR LA CHIMIE EN PHASE GAZ

La Figure 23 montre l'évolution temporelle du rapport de mélange (en ppb) de plusieurs espèces chimiques ciblées en phase gazeuse durant le 31^{ème} jour de simulation pour (1) le scénario en phase gazeuse (lignes en pointillés) et (2) le scénario nuageux (lignes continues). L'évènement nuageux est réalisé avec ("Avec DOC" en rouge) et sans ("Sans DOC" en bleu) la réactivité du carbone organique dissout dont la réactivité en phase aqueuse n'est pas décrite dans CLEPS. Il apparait avec cette figure

que l'évènement nuageux perturbe les concentrations des espèces chimiques en phase gazeuse. A midi, lors de l'apparition du nuage, le rapport de mélange des NO_x passe de 0,54 ppbv à 0,45 pbbv tandis que le rapport de mélange de HO_2^{\bullet} diminue de 17% (2,6 x 10^{-2} ppb). Le rapport de mélange de HO^{\bullet} augmente de 75% (passage de 1,2 x 10^{-4} à 2,1 x 10^{-4} ppb). Enfin, le rapport de mélange du peroxyde d'hydrogène subit une décroissance très importante lorsque le nuage apparait, puis augmente de 50% vers 18h par rapport à la situation sans nuage. Cette espèce est soluble et hautement réactive avec SO_2 ce qui explique la diminution initiale de sa concentration en phase gazeuse. Lorsque SO_2 est entièrement consommé, la concentration de H_2O_2 en phase gazeuse augmente à nouveau en raison de sa forte production en phase aqueuse.

Concernant le radical HO[•], cette augmentation du rapport de mélange est causée par l'importante dissolution de la matière organique (produite à partir de l'oxydation de l'isoprène), qui conduit à une réduction des puits de HO[•] en phase gazeuse. Ce résultat ne concorde pas avec les études de modélisation précédentes (Barth, 2003; Ervens et al., 2003; Herrmann et al., 2000; Tilgner et al., 2013) qui montrent une décroissance du rapport de mélange de HO[•] durant les évènements nuageux par dissolution. Cette différence peut s'expliquer par le scénario chimique choisi. Dans nos deux scénarios, le composé organique principalement émis est l'isoprène tandis qu'une large gamme d'hydrocarbures d'origine anthropique (alcanes, alcènes, aromatiques) et d'origine biogénique (limonène et α -pinène) sont émis dans les autres études de modélisation. Dans ces travaux, ces composés émis en phase gaz ne sont pas dissouts en phase aqueuse. Hors, ils sont réactifs en phase aqueuse avec le radical HO[•], ce qui signifie que des puits majeurs de radicaux HO[•] aqueux ne sont pas considérés dans ces études et peuvent engendrer des différences importantes avec nos résultats.

Comme les émissions d'isoprène en phase gazeuse sont constantes dans la journée et coupées la nuit, l'évolution de cette espèce est contrainte par l'évolution diurne des oxydants HO[•] (oxydant principal) et O₃. Le profil diurne de l'isoprène n'est pas réaliste dans notre étude. Dans l'atmosphère il est contraint par la variation diurne de ses émissions et de la concentration des oxydants. Dans ces simulations, le rapport de mélange de l'isoprène pour la simulation de la phase gazeuse montre un pic à 1.5 ppbv dans la matinée et un minimum à 0.9 ppbv dans l'après-midi lorsque le rapport de mélange de HO[•] est maximal. Ce rapport de mélange minimal diminue de moitié lorsque l'évènement nuageux apparait. L'oxydation de l'isoprène conduit à la production d'espèces organiques secondaires en phase gazeuse telles que la méthacroléine (MACR) ou la méthylvinylcétone (MVK) dont les évolutions temporelles sont données en Figure 23. Ces deux produits d'oxydation suivent le même profil temporel que l'isoprène. Les rapports de mélange des autres produits d'oxydation évoluent également dans le temps en fonction de leur production et destruction. Celui du méthylglyoxal, du glyoxal, et du glycolaldéhyde par exemple, diminuent en début de simulation à cause de leur oxydation par le radical hydroxyle et augmentent ensuite fortement car ils sont produits suite à l'oxydation de l'isoprène.



Figure 23 : Evolution temporelle des rapports de mélange en phase gazeuse avec et sans évènement nuageux. En bleu, il s'agit de la simulation de référence "Sans DOC". La courbe rouge correspond à la simulation "Avec DOC" où l'on considère la réactivité du carbone organique dissout dont la réactivité en phase aqueuse n'est pas décrite dans CLEPS. Pour certains composés, les deux évènements nuageux sont confondus (Mouchel-Vallon et al., 2017).

2.1.5.3. TRANSFORMATION DE LA MATIERE ORGANIQUE EN PHASE AQUEUSE

La Figure 25 présente l'évolution temporelle des espèces chimiques majeures en phase aqueuse en μ M. La concentration en radicaux hydroxyles dissouts atteint un pic à 8,5 x 10⁻¹⁴ M. Cette valeur est similaire à la concentration dissoute simulée par Tilgner et al. (2013) pour des nuages non permanent où les concentrations en NO_x sont faibles. La Figure 24 montre le bilan détaillé des sources et puits du radical HO[•] en phase aqueuse pour le cas où l'on considère la réactivité de toute la matière organique dissoute ("Avec DOC"). La photolyse du peroxyde d'hydrogène et la réaction de Fenton sont les sources principales de radicaux hydroxyles. Cependant durant les premières heures du nuage, le transfert de masse apparait comme la source majeure de HO[•]. Cette observation a également été faite dans une précédente étude de modélisation sur un évènement nuageux plus court en considérant un scénario chimique du même type que notre étude (Tilgner et al., 2013). Dans cette publication, la réaction de Fenton et la photolyse de H₂O₂ sont également des sources significatives de radicaux HO[•]. Dans notre étude, les composés organiques représentent les puits de HO[•] les plus importants avec un DOC contributeur à 64%. Les composés à deux atomes de carbone (C2) contribuent pour 18%, et les C4 pour 12% de la destruction des radicaux hydroxyles. Enfin, les C1 et C3 sont responsables à eux deux de 5% des puits de HO[•]. Cette observation est en adéquation avec celle de Tilgner et al. (2013) qui a montré que les seuls puits de HO[•] aqueux sont sa réactivité avec la matière organique, notamment avec des composés carbonylés comme les formes hydratées du formaldéhyde, glycolaldéhyde, et du méthylglyoxal.





La concentration en acide oxalique est faible en journée (environ 2,0 x 10⁻⁸ M) car il est présent sous forme de complexe fer-oxalate qui est rapidement photolysé. Sa concentration augmente (jusqu'à atteindre 10⁻⁷ M) durant la nuit (de 18h45 à 00h00). Le glyoxal, le glycolaldéhyde, l'acide pyruvique, l'acide glyoxylique et l'acide glycolique sont très solubles et s'oxydent dans la phase aqueuse (Herrmann et al., 2015), ce qui explique la décroissance importante dans la phase gazeuse. La dissolution et l'oxydation du nuage agissent comme des puits significatifs pour ces espèces. Le rapport de mélange du glyoxal est réduit de 67% au début du nuage et le rapport de mélange du glycolaldéhyde est réduit significativement jusqu'à 18h45.



Figure 25: Evolution temporelle des concentrations des espèces dissoutes durant l'évènement nuageux. En bleu, il s'agit de la simulation de référence "Sans DOC". La courbe rouge correspond à la simulation "Avec DOC" où l'on considère la réactivité du carbone organique dissout dont la réactivité en phase aqueuse n'est pas décrite dans CLEPS (Mouchel-Vallon et al., 2017).

La réactivité en phase aqueuse est également une source d'espèces organiques secondaires. Les espèces intermédiaires et les produits finaux en phase aqueuse peuvent passer en phase gaz et contribuer à maintenir les rapports de mélange obtenus sans nuage (c'est notamment le cas du méthylglyoxal et du formaldéhyde) ou augmenter significativement les rapports de mélange comparé à des conditions sans nuage (comme les acides acétique et formique). La réactivité en phase aqueuse est également responsable de la production d'une faible quantité d'acide oxalique (<10⁻⁹ ppbv) dans la phase gazeuse, car il n'y a pas de voie de formation d'acide oxalique dans la phase gaz.

267 espèces provenant du mécanisme en phase gazeuse MCM n'ont pas une réactivité décrite dans le mécanisme en phase aqueuse mais une réaction avec HO[•] a été ajoutée pour chacune d'entre elles afin de tenir compte des puits manquants de HO[•] (simulation "Avec DOC"). L'ajout de ces puits en phase aqueuse conduit à une concentration du radical hydroxyle plus faible (réduction de 8,5 à 3,0 x 10⁻¹⁴ M pour la concentration maximale) et à des concentrations plus importantes pour le méthylglyoxal, le 3,4-dihydroxybutanone et le glycolaldéhyde en phase aqueuse. A contrario, les espèces organiques principalement produites dans la phase aqueuse (acides formique, pyruvique, glyoxylique et oxalique) ont des sources et puits réduits avec l'ajout de DOC car les radicaux sont moins présents pour les former et les détruire. En conséquence, leur vitesse de production diminue,

ce qui donne des concentrations maximales plus faibles. Les produits d'oxydation de l'isoprène MACR et MVK sont moins sensibles à l'ajout de DOC puisque leur principale source dans l'eau est leur transfert de masse en phase aqueuse après leur production en phase gazeuse.

Les dix espèces les plus abondantes dans la phase aqueuse contribuent pour 91% des espèces réactives (126 μ M contre 138 μ M). Parmi ces 10 espèces, le glyoxal, l'hydroxybutanedione, le glycolaldéhyde, le 3,4-dihydroxybutanone, et les acides glyoxylique et glycolique sont les contributeurs les plus importants. L'analyse des flux des sources et des puits de ces espèces montre que leur concentration initiale est le résultat du transfert de masse depuis la phase gazeuse. Ainsi, la balance entre les sources aqueuses et les puits définit l'évolution temporelle de leur concentration. Par exemple, la concentration en glycolaldéhyde à travers la réaction avec HO[•] est assez fort pour faire décroitre sa concentration les heures suivantes. Dans les premières heures de simulation, les concentrations d'acides acétique et formique simulées sont dans la gamme des mesures *in situ* comme présenté en section 1.1.1.2. La quantité totale d'acides organiques (en incluant les acides formique et acétique) dans les deux phases est presque doublée en moins d'une heure grâce aux sources en phase aqueuse (Figure 26). La quantité d'acides organiques gazeux est environ égale à 0,48 ppbv avant que le nuage apparaisse puis augmente jusqu'à un total de 0,98 ppbv en considérant les deux phases.



Figure 26: Evolution temporelle du rapport de mélange (en ppb) des acides organiques dans les phases aqueuse (à gauche) et gazeuse (à droite) durant l'évènement nuageux.

La Figure 27 représente l'évolution temporelle du rapport O/C et du nombre d'atomes de carbone moyen n_c dans la phase aqueuse à l'exception du CO_2 et des complexes de fer. Cette évolution temporelle est tracée pour la simulation avec nuage. Le ratio O/C est un indicateur de la fonctionnalisation et/ou de la fragmentation des molécules. Il est défini comme le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes de carbone pour les espèces organiques oxydées. Le rapport O/C a une valeur autour de 1,0 en phase aqueuse et augmente au cours du temps pour atteindre 1,1 en fin de simulation pour la simulation "Sans DOC". Le nombre de carbone augmente jusqu'à 2,9 pendant la première heure de simulation puis décroit jusqu'à 2,7 à la fin de la simulation. Cela montre que la fragmentation est efficace en phase aqueuse. Au début du nuage, en journée, les composés très oxygénés sont dissouts, conduisant à une augmentation du rapport O/C et du nombre de carbone moyen n_c dans la phase aqueuse. Malgré l'apport d'espèces chimiques tout au long de la simulation, la réactivité en phase aqueuse génère des espèces oxygénées plus petites qui dégazent, ce qui tend à montrer que le mécanisme en phase aqueuse simule une fragmentation efficace en journée. Ce résultat est en adéquation avec des études réalisées en laboratoire (Epstein et al., 2013; Epstein and Nizkorodov, 2012) et les modèles (Schrödner et al., 2014). L'étude de modélisation de Schrödner et al. (2014) simule un ratio O/C encore plus élevé (1,8 pour leur cas rural) qui peut être dû aux concentrations importantes en acide oxalique dissout dans la phase aqueuse dans leur modèle quand le nuage est formé. Nos résultats sont par contre en désaccord avec les résultats des campagnes de mesures qui montrent une baisse du rapport O/C .Cela peut être dû au fait que nous ne décrivons pas dans le modèle la formation des composés de haut poids moléculaire et leur réactivité.

Les molécules à longue chaîne carbonée avec une forte fonctionnalisation sont plus solubles que les petites, qui sont moins fonctionnalisées (Mouchel-Vallon et al., 2013; Raventos-Duran et al., 2010). Au début du nuage, les espèces les plus oxygénées sont dissoutes, ce qui explique la forte hausse du nombre de carbone. Les effets observés de la réactivité aqueuse sont également visibles lorsque l'on ajoute des puits de HO[•] (simulation "Avec DOC"). On observe une plus lente augmentation du rapport O/C et une plus lente décroissance du nombre de carbone moyen n_c en phase aqueuse. Ceci s'explique par les concentrations du radical HO[•] plus basses donnant lieu à une capacité d'oxydation de la phase aqueuse plus faible.



Figure 27: Evolution temporelle du rapport O/C (en haut) et du nombre de carbone moyen n_c (en bas) en phase aqueuse. En bleu, il s'agit de la simulation de référence "Sans DOC". La courbe rouge correspond à la simulation "Avec DOC" où l'on considère la réactivité du carbone organique dissout dont la réactivité en phase aqueuse n'est pas décrite dans CLEPS (Mouchel-Vallon et al., 2017).

2.2. Couplage du module de microphysique avec le modele de chimie du nuage

Afin de simuler des évènements nuageux plus réalistes, un module avec une microphysique détaillée a été couplé au modèle de chimie du nuage présenté en section 2.1. Ce module de microphysique permet de simuler la formation d'un nuage, précipitant ou non, à partir de l'activation d'un spectre d'aérosol. Ces développements ont été réalisés par C. Rose dans le cadre de son post-doctorat au LaMP. Le mécanisme chimique a en parallèle fait l'objet de nouveaux développements afin de prendre en compte la réactivité des acides di-carboxyliques majoritaires en phase particulaire et non considérés jusqu'alors : l'acide succinique, l'acide oxaloacétique, les acides maléique/fumarique, l'acide malique et l'acide tartrique. Au cours de ma thèse, j'ai développé le mécanisme d'oxydation de ces espèces, qui comportent toutes 4 atomes de carbone, sont présentes sous 48 formes différentes et sont impliquées dans 65 nouvelles réactions et 37 équilibres. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication soumise à Atmospheric Chemistry and Physics Discussion (ACPD) et vont être résumés succinctement dans la suite de ce chapitre.

Afin de décrire l'activation des particules en gouttelettes de nuage, deux paramétrisations pouvaient être utilisées. La première, issue des travaux de Chaumerliac et al. (1990), propose une formulation simple fondée sur une formule empirique reliant le nombre de particules susceptibles de s'activer à la sursaturation. La seconde paramétrisation provient des travaux d'Abdul-Razzak et al. (1998) et d'Abdul-Razzak and Ghan (2000, 2004). Elle repose sur la théorie de Köhler (1936) et permet de prendre en compte le lessivage par activation des particules d'aérosol ainsi que la dissolution de la fraction particulaire soluble, permettant par la suite d'initialiser la chimie en phase aqueuse de certains composés. Cette deuxième paramétrisation, plus réaliste, permet de considérer l'effet des particules sur la chimie du nuage et également de prendre en compte l'influence des molécules organiques qui peuvent modifier l'hygroscopicité des aérosols et par conséquent la pression de vapeur d'équilibre à la surface de la gouttelette en formation. Parmi ces composés organiques, certains présentent des propriétés particulières et répondent au nom de surfactants. Ces molécules diminuent la tension de surface et diminuent de ce fait la sursaturation nécessaire à l'activation des particules.

Le module de microphysique décrit ensuite les transformations qui affectent ces gouttelettes, conduisant notamment à la formation de gouttes de pluie (Berry and Reinhardt, 1974a, 1974b). Ce dernier prévoit que l'évolution du nombre de gouttes et du contenu en eau de la pluie est lié à l'auto-conversion des gouttelettes de nuage en gouttes de pluie, à l'accrétion des gouttelettes de nuage sur des gouttes de taille supérieure (n'impacte que le contenu en eau), à l'auto-collection des gouttes de pluie entre elles (n'impacte que le nombre), à l'évaporation et à la sédimentation des gouttes de pluie.

Il fournit l'évolution temporelle des données météo dans la masse d'air modélisée (température, pression, humidité relative), des propriétés microphysiques du nuage (rayon des gouttes, contenu en eau) et des taux microphysiques qui gouvernent l'évolution des spectres de gouttes de nuage et de pluie. En outre, la fraction soluble de la masse des particules qui s'activent est également suivie et permet d'initialiser en phase aqueuse la concentration de certains composés chimiques qui ne proviennent que de la phase particulaire (ex : métaux, acides di-carboxyliques). Le couplage est

effectué de manière indirecte ("off-line") (Figure 28). Le module de microphysique fournit des tables qui contiennent les paramètres précédemment évoqués avec une résolution temporelle de 10 secondes, qui sont lues en entrée du modèle de chimie et interpolées sur le pas de temps correspondant.



Figure 28: Schéma global du couplage du module de microphysique et du modèle de chimie. Le dossier « INPUTS » correspond aux données d'initialisation du modèle. Les données sont lues par les routines READ_* et sont interpolées par les routines APPLY_*.

Pour l'ensemble des processus microphysiques impliqués, la variation de concentration chimique en phase aqueuse associée est exprimée par une relation de proportionnalité de la forme :

$$\frac{dC_{yw}}{dt}\Big)_{Y} = \frac{C_{yw}}{q_{yw}} \underbrace{\frac{dq_{yw}}{dt}}_{Y}$$
Corespond directement
aux taux microphysiques
fournis par le module
de microphysique

(50)

où y \in {c,r} suivant que l'on s'intéresse au nuage ou à la pluie et Y représente n'importe lequel des processus microphysiques impliqués (autoconversion, accrétion, sédimentation, *etc.*).

Des modifications ont été apportées au modèle de chimie dans le cadre de ce couplage afin de décrire de manière distincte la chimie et les transferts de masse gaz/eau de la pluie et du nuage, le transfert des espèces du nuage vers la pluie, la perte des espèces par sédimentation des gouttes de pluie ainsi que l'apport en composés chimiques issus de la dissolution de la phase particulaire. L'ensemble de ces modifications sont données en Figure 29.



Figure 29: Diagramme schématique de CLEPS (Mouchel-Vallon et al., 2017). Les développements relatifs au couplage de CLEPS avec le module de microphysique sont encadrés en rouge (Rose et al., 2017).

L'objectif de ce couplage était de permettre la simulation d'évènements nuageux réalistes en prenant en compte l'activation des particules d'aérosol en gouttelettes de nuage et son impact sur la chimie ainsi que la variabilité des paramètres microphysiques du nuage, avec notamment la possible apparition de la pluie. Une première étude a été réalisée afin d'évaluer l'effet de la dissolution des particules sur la chimie du nuage. Plusieurs simulations ont été réalisées pour tester l'influence de différents paramètres (prise en compte ou non de la dissolution des particules d'aérosol, augmentation de la quantité d'acides organiques dans la phase particulaire, modification de la microphysique nuageuse, augmentation du pH, *etc.*). Les résultats de simulation ont été confrontés aux mesures conduites sur le long terme au sommet du puy de Dôme pour des masses d'air peu polluées.

2.2.1. PRESENTATION DU CAS D'ETUDE

Le module de microphysique a été initialisé avec une trajectoire de masse d'air simple qui conduit à la formation d'un nuage orographique non précipitant à l'altitude de la station du puy de Dôme (~ 1400 m). L'apparition du nuage a lieu aux alentours de 12h00 afin de favoriser les processus photochimiques, et ce dernier persiste durant 95 min. Le spectre d'aérosol soumis au processus d'activation provient de mesures conduites au puy de Dôme en hiver et représentatives de masses d'air continentales présentant une signature marine complémentaire (Sellegri et al., 2003b). Ce cas d'étude a été choisi car il présente la composition chimique détaillée de chacun des modes (4 au total) du spectre d'aérosol, incluant en particulier la concentration des acides di-carboxyliques nouvellement implémentés dans CLEPS. On notera toutefois que l'analyse de la masse totale en composés organiques calculée sur l'ensemble du spectre suggère une charge en composés

organiques relativement faible pour ce cas particulier par rapport à d'autres mesures conduites au puy de Dôme (Legrand et al., 2007), ou depuis d'autres sites d'altitude (Müller et al., 2005; van Pinxteren et al., 2014). Le nuage simulé affiche un contenu en eau moyen de 0,4 g m⁻³ et un rayon de gouttes moyen de 10 μ m qui sont des propriétés microphysiques de nuages typiquement échantillonnés au sommet du puy de Dôme. L'initialisation des concentrations chimiques en phase gaz a été faite selon le protocole décrit par Mouchel-Vallon et al. (2017). Les émissions d'isoprène ainsi que les dépôts des espèces organiques secondaires ont été diminués afin d'être plus représentatifs d'une situation hivernale.

Dans la suite, les résultats marquants de cette étude sont présentés afin de démontrer la capacité du modèle à évaluer les contributions des différentes sources à la concentration d'une espèce chimique donnée et à reproduire les niveaux de concentrations observés *in situ*. La publication présentant ces résultats en détail est donnée en Annexe B.

2.2.2. COMPARAISON AVEC LES DONNEES LONG TERME DU PUY DE DOME

A titre d'exemple, la Figure 30 présente les concentrations moyennes calculées et mesurées pour un ensemble d'acides carboxyliques (acide oxalique, succinique, malonique, tartrique et malique), qui sont principalement issus des particules se dissolvant dans les gouttelettes de nuage.



Figure 30: Concentrations moyennes de plusieurs acides carboxyliques calculés par le modèle pour un cas de référence ("Run 1") et pour un test de sensibilité sur l'apport particulaire par nucléation en gouttes de nuage ("Run 3"). Les concentrations mesurées dans des cas définis par Deguillaume et al. (2014) comme "marin" et "hautement marin" sont indiquées avec des triangles pour comparaison. Les triangles indiquent des valeurs moyennes et les barres correspondent aux valeurs limites inférieures et supérieures mesurées au puy de Dôme.

Le test de sensibilité présenté ici a été obtenu en initialisant le modèle avec deux jeux de données disponibles sur le site du puy de Dôme pour les espèces organiques particulaires (Legrand et al., 2007; Sellegri et al., 2003b). Les concentrations en matière organique sur les particules sont plus fortes dans le cas de Legrand et al. (2007) (Run 3) qui ont compilé un ensemble de cas observés lors du programme international CARBOSOL par rapport à Sellegri et al. (2003b) qui se sont concentrés sur des cas d'étude isolés (Run 1). Ce test souligne l'importance de l'apport particulaire à la concentration chimique organique des nuages et on observe que les données fournies par Legrand et al. (2007) permettent un meilleur accord entre mesures et résultats du modèle.

2.2.3. CONTRIBUTION DES VOIES PRINCIPALES A LA CONCENTRATION EN ESPECES CHIMIQUES

La contribution des concentrations en phase gazeuse, particulaire, et aqueuse à la concentration totale d'une espèce donnée peut être évaluée à partir des mesures avec les incertitudes expérimentales (Sellegri et al., 2003a). Elles sont cependant difficiles à évaluer par des procédures expérimentales car le transfert de la phase particulaire au nuage, et le transfert de masse à partir du gaz et de la phase aqueuse influencent les concentrations aqueuses. Le modèle est un outil qui permet le calcul de la contribution de la dissolution des particules d'aérosol, du transfert de masse à partir de la phase gazeuse et de la réactivité en phase aqueuse à la concentration totale pour une espèce donnée. La Figure 31 montre l'origine des espèces dans l'eau nuageuse lorsque la charge en organique dans la phase particulaire est augmentée (Run 3) (valeurs issues de Legrand et al. (2007). L'ammoniaque et l'acide formique se retrouvent en phase aqueuse principalement grâce à l'apport depuis la phase gazeuse, tandis que les acides sulfurique, acétique et glyoxylique sont formés significativement par la réactivité en phase aqueuse. L'acide malonique provient exclusivement de la fraction soluble présente sur les particules d'aérosol. La même observation est faite pour l'acide oxalique quand la chimie du fer-oxalate est considérée dans le modèle. L'acide acétique est produit par les trois sources possibles mentionnées en section 1.1.1.2 du chapitre 1. Leur efficacité relative dépend cependant du pH. La concentration en acide acétique est plus forte quand le pH est moins acide (de l'ordre de 5-6), ce qui est en adéquation avec les observations faites à partir des cas "marin" et "hautement marin". La forme acide (CH₃CO(OH)) est dominante pour les pH plus faibles (Run 1) tandis que la contribution de la forme anionique ($CH_3CO(O^{-})$) est dominante à une valeur de pH égale à 6 (Run 6). Les deux formes sont produites par les réactions de l'acide pyruvique avec le peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse du nuage, mais à des vitesses qui diffèrent de manière significative, 0,12 M⁻¹ s⁻¹ pour la forme acide (CH₃COCO(OH)) et 0,75 M⁻¹ s⁻¹ pour la forme anionique (CH₃COCO(O⁻)). En conséquence, la production aqueuse totale d'acide acétique augmente quand le pH est élevé. Comme attendu, les acides carboxyliques possédant trois à quatre atomes de carbone (succinique, propionique, malonique, tartrique, etc.) viennent principalement de la dissolution de la fraction soluble des particules d'aérosol de la même façon que l'acide malonique présenté ci-dessus.

En conclusion et à l'issue des analyses de sensibilité qui ont été conduites par Rose et al. (2017), on peut résumer parmi les résultats importants obtenus par les développements du module de microphysique que :

- L'apport particulaire contribue très fortement à la composition chimique des nuages suite au processus d'activation de certains de ces aérosols notamment organiques en gouttes de nuage ;

- Le modèle prédit une acidité plus importante que celle observée, qui peut s'expliquer par le fait que le modèle ne prend pas en compte actuellement certains cations comme (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺) qui sont importants, notamment pour des masses d'air continentale et/ou marine ;

- On observe dans le modèle une forte sursaturation en phase aqueuse pour des espèces solubles avec une constante de Henry supérieure à 10⁹ M atm⁻¹. La plupart des acides carboxyliques à trois et quatre atomes de carbone proviennent de la phase particulaire. Les acides formiques et acétiques, au contraire sont plus efficacement transférés depuis la phase gaz en phase aqueuse par transfert de masse et ont une réactivité très variable en phase aqueuse liée au pH du nuage ;

- Certains écarts entre les valeurs simulées et observées des concentrations en phase aqueuse (notamment pour H₂O₂, ou l'acide formique) pourraient être expliquées par le fait que le modèle ne considérait pas dans cette version l'effet des microorganismes qui les dégradent dans le nuage (Vaïtilingom et al., 2013).



Figure 31: Contribution relative de la dissolution de la phase particulaire, du transfert de masse et de la réactivité en phase aqueuse à la production d'espèces chimiques issus de Rose et al. (2017) durant le Run 3.

Cette dernière hypothèse fait le lien avec le travail de développement que j'ai conduit au cours de ma thèse qui concerne la prise en compte de l'activité biologique. Comme souligné dans le chapitre 1, les microorganismes sont vivants et peuvent donc potentiellement interagir avec le milieu nuageux. Jusqu'à présent seules des études de laboratoire regardaient l'effet des microorganismes sur la dégradation des espèces chimiques dans la phase aqueuse du nuage, et aucun modèle numérique ne prenait en compte les aspects de biodégradation. La suite de ce chapitre décrit comment les vitesses de biodégradation de quatre espèces chimiques (acétique, formique, formaldéhyde et peroxyde d'hydrogène) ont été implémentées dans le mécanisme chimique en phase aqueuse.

2.3. Consideration de l'activite microbiologique dans le modele de chimie

2.3.1. COMPARAISON DES CINETIQUES MICROBIOLOGIQUES AVEC LES CINETIQUES CHIMIQUES

Le fait d'implémenter des vitesses de biodégradation dans un modèle de chimie du nuage a présenté deux difficultés majeures. La première est que les vitesses de biodégradation dépendent de la concentration en cellules. Les vitesses sont donc dépendantes du nombre de bactéries dans le nuage qui devient par conséquent une donnée d'entrée du modèle. La deuxième est due à l'évolution temporelle de la dégradation des composés chimiques par l'activité microbienne. La Figure 32 donne à titre de comparaison la vitesse de dégradation de l'acide formique par les processus d'oxydation par HO[•] (à gauche) et par les processus microbiologiques (à droite) en fonction de la concentration

en acide formique. Dans le cas des processus chimiques, la vitesse de dégradation de l'acide formique augmente avec sa concentration selon une réaction d'ordre 2. La constante cinétique chimique associée est une valeur qui ne dépend que de la température et non des concentrations en espèces chimiques. Dans le cas de l'activité biologique, les vitesses de biodégradation augmentent avec la concentration en substrat jusqu'à atteindre un palier. On peut noter que cette valeur seuil est atteinte pour une concentration beaucoup plus élevée par rapport aux concentrations mesurées dans la phase aqueuse du nuage (hors aérosols déliquescents). Par conséquent, dans le cas des processus microbiologiques, il n'était pas possible d'intégrer les réactions de biodégradation des composés chimiques selon des réactions d'ordre 2.



Figure 32: Comparaison des vitesses d'oxydation (en bleu) et de biodégradation (en vert) pour un composé organique, l'acide formique.

L'activité microbiologique introduite dans le modèle est donc paramétrée en utilisant les données obtenues en laboratoire. Les vitesses de biodégradation $V_{cellulaire}$ (en mol cell⁻¹ min⁻¹) mesurées en laboratoire (section 3.3.1.3 du chapitre 3) ainsi que la concentration en cellules dans le nuage sont des données d'entrée du modèle. En fonction de la concentration du composé chimique calculé par le modèle et dégradé par les microorganismes (= substrat), le modèle va alors récupérer dans les tables la vitesse de biodégradation $V_{cellulaire}$ correspondante en effectuant une interpolation linéaire. Les développements apportés au modèle de chimie du nuage sont décrits ci-dessous.

2.3.2. Prise en compte des cinetiques microbiologiques dans le modele

La Figure 33 représente comment le module de chimie du nuage a été modifié afin de prendre en compte l'activité microbiologique. Les réactions de biodégradation ont été ajoutées dans le mécanisme chimique en phase aqueuse pour deux températures (5°C et 17°C). Une nouvelle routine a été créée pour calculer les vitesses de biodégradation à chaque pas de temps pour chaque substrat. Enfin, la concentration en cellules, modulable, a été ajoutée dans les conditions initiales. Dans la suite, les différentes étapes que le modèle effectue pour calculer les vitesses de biodégradation (Figure 34) sont présentées.



Figure 33: Représentation schématique du module de chimie du nuage avec la prise en compte des cinétiques de biodégradation.

La première partie du travail consistait à intégrer les réactions de biodégradation au mécanisme chimique en phase aqueuse qui diffèrent des réactions chimiques. Ces réactions sont codées dans le modèle en considérant également des produits crées par les microorganismes. Par exemple, la dégradation des acides acétique et formique aboutit à la formation de CO₂, la dégradation du formaldéhyde conduit à la formation de méthanol et d'acide formique et celle du peroxyde d'hydrogène aboutit à la formation de O₂. Ces dernières appellent la routine REACT2 qui vient calculer la vitesse de chaque réaction au moyen de la constante cinétique et de la dépendance en température. Dans le cas des réactions de biodégradation, chaque espèce qu'elle soit sous forme anionique et/ou hydratée possède sa propre réaction pour les deux températures concernées (5°C et 17°C). Pour chaque réaction de biodégradation, la fonction REAC_BIO est appelée. Elle vient lire l'index de l'espèce concernée ainsi qu'un fichier qui contient un tableau des vitesses de biodégradation (mol min⁻¹ cell⁻¹) mesurées en laboratoire de l'espèce concernée à plusieurs concentrations (M).



Figure 34: Représentation schématique du calcul des vitesses de biodégradation dans le modèle.

A chaque pas de temps, la fonction REAC_BIO détermine la vitesse de biodégradation par cellule $V_{cellulaire}$ pour une concentration en substrat donnée grâce à une interpolation linéaire. La fonction exécute ensuite le calcul de la vitesse de biodégradation en M s⁻¹ en multipliant la valeur obtenue par l'interpolation linéaire par la concentration en bactéries choisie en conditions initiales selon l'équation 51. Cette façon de procéder permet de pouvoir moduler la concentration en bactéries selon la simulation. A titre d'exemple, la concentration en cellules moyenne obtenue à partir d'échantillons d'eau nuageuse du puy de Dôme a été estimée à 6,81 x 10⁷ cell L⁻¹ (Vaïtilingom et al., 2012). Cette valeur est utilisée pour nos simulations et est appliquée comme donnée d'entrée du modèle.

(51)
$$V_{biodégradation} (M s^{-1}) = \frac{[cellules](cell L^{-1}) \times k_{biodégradation} (mol min^{-1} cell^{-1})}{60}$$

Ce chapitre a présenté le développement du nouveau mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS (Cloud Explicit Physico-chemical Scheme) auquel j'ai participé au cours de ma thèse, notamment dans la mise en œuvre du protocole chimique permettant d'estimer les différentes voies réactionnelle d'oxydation des composés organiques. Sur la base de ce nouveau protocole, j'ai développé le mécanisme d'oxydation en phase aqueuse des acides carboxyliques présents sur la phase particulaire. Enfin, dans le but de tenir compte de la contribution des microorganismes à la dégradation des espèces chimiques dans la phase aqueuse du nuage, j'ai introduit dans ce mécanisme l'activité biologique sous la forme de cinétiques de biodégradation pour des composés organiques et H_2O_2 .

Le chapitre suivant traitera de la validation des développements réalisés dans le mécanisme chimique en phase aqueuse. Pour cela, le modèle sera utilisé pour reproduire des expériences en laboratoire en condition contrôlées. Les deux études présentées dans la suite portent sur l'évaluation de deux sources d'incertitude dans la simulation des transformations chimiques dans le nuage. Une première source d'incertitude concerne la capacité oxydante de la phase aqueuse du nuage. Le modèle sera utilisé pour évaluer les sources de production de l'espèce radicalaire HO[•] également quantifiée en laboratoire sur de l'eau nuageuse. La deuxième source d'incertitude concerne les hypothèses formulées pour la construction du nouveau mécanisme en phase aqueuse représentant l'oxydation des composés organiques (constantes d'hydratation, cinétiques, rapports de branchement, *etc.*). Le modèle sera utilisé pour reproduire l'irradiation d'un composé modèle qui est un acide di-carboxylique (l'acide tartronique), qui s'hydrate et dont la réactivité est estimée par la SAR, notamment pour les produits réactionnels. Enfin, l'ajout des vitesses de biodégradation dans le modèle va permettre d'évaluer l'effet des microorganismes sur la dégradation des espèces chimiques par comparaison des voies de photo et de biodégradation lors d'un scénario nuageux idéalisé.

Chapitre 3 : Evaluation du mecanisme chimique CLEPS et de l'effet de l'activite biologique

Les développements du modèle de chimie multiphasique ont été présentés dans le chapitre précédent. Dans le cadre de mon travail de thèse, les résultats du modèle ont été confrontés à des données expérimentales afin de valider les hypothèses mécanistiques établies et les développements effectués en ce sens. Des expériences d'irradiation sont réalisées en laboratoire sur des solutions synthétiques ou sur de l'eau nuageuse et le modèle est utilisé pour les reproduire. Pour cela, l'outil numérique est initialisé avec les paramètres utilisés pour les expériences de laboratoire (spectre d'émission de la lampe, température, pH, concentrations des espèces inorganiques et organiques). Les sorties du modèle (concentrations des réactifs, des produits formés, *etc.*) sont confrontés aux mesures des expériences (Figure 35). Dans le cas où les résultats obtenus par ces deux approches divergent, les paramètres identifiés comme responsable de ces différences sont évalués. Ces paramètres (constantes cinétiques, taux de photolyse, rapport de branchement, hypothèses mécanistiques, *etc.*) sont alors modifiés/optimisés afin de réduire les écarts entre les mesures et les résultats de simulation. Cela permet d'évaluer la sensibilité du modèle à ces paramètres encore incertains.



Figure 35: Stratégie employée pour évaluer le mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS : comparaisons modèle/mesures en laboratoire (ICCF).

Au cours de ma thèse, j'ai réalisé deux études basées sur des comparaisons modèle/mesures en collaboration avec l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). La première a consisté à évaluer la vitesse de formation des radicaux hydroxyles, considérés comme la principale espèce radicalaire responsable de l'oxydation des composés organiques présents dans la phase aqueuse du nuage en condition diurne. Cette étude permet d'évaluer la capacité du modèle à reproduire les sources d'oxydants par la réactivité en phase aqueuse. Le deuxième objectif est d'évaluer le nouveau mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS à travers des paramètres non documentés comme les constantes cinétiques, les rapports de branchement, les constantes d'hydratation et acido-basiques (section 2.1.2.2). Pour cela, l'acide tartronique a été sélectionné comme composé "modèle", et ses mécanismes d'oxydation ont été suivis en laboratoire et simulés avec le modèle.

Ces travaux de comparaison modèle/mesures permettent de tester les paramètres incertains et de valider nos hypothèses. Dans la suite de ce chapitre, le modèle est utilisé pour réaliser des tests de sensibilité et des études en conditions plus réalistes (*i.e.*, milieu poly-dispersé et non « bulk »). Les expériences en laboratoire sont limitées car elles ne peuvent reproduire les processus physico-chimiques impliqués en conditions nuageuses et qui contrôlent les processus de transformations dans le nuage comme le transfert de masse des espèces chimiques entre les phases aqueuse et gazeuse, et les paramètres microphysiques qui contrôlent l'évolution du contenu en eau liquide et du rayon des gouttelettes.



Figure 36: Implémentation des données de cinétiques microbiologiques évaluées en laboratoire (ICCF) et évaluation de leur effet sur la chimie du nuage à l'aide du modèle de chimie du nuage.

L'outil de modélisation développé est alimenté par des vitesses de biodégradation mesurées en laboratoire (section 2.3). Cela permet de confronter les processus photochimiques et biologiques dans un cadre plus réaliste qu'en condition de laboratoire (Figure 36). Un certain nombre de paramètres sont testés comme l'effet de la température, des conditions d'ensoleillement, le scénario chimique, *etc.* Ces travaux sont présentés dans la section 3.3 de ce chapitre.

3.1. MODELISATION DE LA VITESSE DEPRODUCTION DES RADICAUX HYDROXYLES DANS DES EAUX NUAGEUSES PRELEVEES AU PUY DE DOME

Les processus photochimiques qui se déroulent au sein de l'eau nuageuse génèrent des espèces dites radicalaires ayant un fort pouvoir oxydant. Parmi celles-ci, le radical hydroxyle (HO[•]) conduit à l'oxydation des composés chimiques, organiques et inorganiques, au sein du système nuageux et est considéré comme l'oxydant le plus efficace dans l'environnement (Seinfeld and Pandis, 2006).L'évaluation de la production de ce radical est importante car il détermine le devenir de nombreuses espèces chimiques organiques et inorganiques, notamment en phase aqueuse (Herrmann et al., 2010). Comme vu en section 1.2.1.2 du chapitre 1, l'oxydation de composés organiques par le radical hydroxyle dans la phase aqueuse peut conduire à la formation d'espèces organiques plus courtes mais souvent multifonctionnelles (Charbouillot et al., 2012). Des réactions chimiques complexes catalysées par HO[•] peuvent également se produire en phase aqueuse en formant des produits d'accrétion comme des oligomères (Altieri et al., 2008; Carlton et al., 2007; De Haan et al., 2009; Ervens and Volkamer, 2010; Perri et al., 2009; Tan et al., 2012) (section 1.2.1.2 du chapitre 1). Ces voies chimiques alternatives sont des processus efficaces pour convertir des composés organiques en aérosols organiques secondaires en phase aqueuse ("aq SOA") (Ervens et al., 2011).

Les sources du radical hydroxyle dans la phase aqueuse diffèrent fortement de celles en phase gaz à cause de la présence d'espèces ioniques et des métaux de transition. Comme vu en section 1.2.1.1, ce radical peut être généré dans la phase aqueuse par photolyse directe du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (Herrmann et al., 2010; Yu and Barker, 2003), des complexes de fer (Deguillaume et al., 2005b), et des ions nitrate (NO_3) (Zellner et al., 1990) et nitrite (NO_2) (Zafiriou and Bonneau, 1987). Il peut aussi être produit par la réaction de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le Fe(II). L'autre source significative de HO[•] dans l'eau nuageuse est son transfert depuis la phase gaz (Arakaki and Faust, 1998). L'importance relative des différentes sources du radical hydroxyle dépend de la composition chimique de la phase aqueuse qui est fortement variable (Deguillaume et al., 2014). L'estimation de la concentration et de la vitesse de production/destruction de ces radicaux peut être obtenue par des mesures en laboratoire sur de l'eau nuageuse naturelle, mais aussi par des modèles simulant la chimie multiphasique du nuage. Ces modèles considèrent la réactivité dans les phases gaz et aqueuse ainsi que le transfert de masse entre les deux phases (Leriche et al., 2000; Herrmann et al., 2000; Long et al., 2013; Tilgner and Herrmann, 2010; Tilgner et al., 2013; Mouchel-Vallon et al., 2017). Ces études ont montré que les voies radicalaires conduisaient de manière efficace à l'oxydation des composés organiques présents dans la phase aqueuse du nuage, notamment à la formation d'acides carboxyliques. Ces études de modélisation permettent de quantifier la part relative de chacune des voies dans la production de ce radical. Deguillaume et al. (2004) ont montré que la considération des métaux de transition dans les modèles conduit à des concentrations plus importantes en radicaux hydroxyles par la photolyse des complexes aqueux de Fe(III) et la réaction de Fenton. La dissolution du fer depuis la phase particulaire est également un paramètre sensible sur la chimie radicalaire puisque la capacité oxydante de l'eau nuageuse décroit lorsque le processus de dissolution du fer est considéré dans les modèles de chimie du nuage (Deguillaume et al., 2010). D'une manière générale, ces outils numériques permettent l'estimation de la concentration

CHAPITRE 3 : EVALUATION DU MÉCANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE

stationnaire de HO[•] ([HO[•]]_{ss}; "steady-state"), qui est une quantité cruciale pour comprendre le devenir des polluants atmosphériques (Arakaki et al., 2013). La gamme des concentrations des radicaux hydroxyles varie de 10⁻¹⁶ à 10⁻¹² M selon les études. Les concentrations en HO[•] sont maximales lorsque le flux actinique est le plus important, cette grandeur présente donc une variation temporelle diurne. Ces concentrations dépendent également du scénario chimique (i.e., émissions / dépôts et concentrations initiales des espèces chimiques) utilisé dans les études de modélisation, et également des voies réactionnelles considérées dans les mécanismes chimiques. Les études estiment que les concentrations les plus fortes en radicaux hydroxyles à l'état stationnaire sont obtenues pour des scénarios représentatifs d'une masse d'air d'origine marine (Herrmann et al., 2000; Ervens et al., 2003; Deguillaume et al., 2004). A l'inverse, la concentration est plus faible pour des scénarios urbains, représentatifs de masses d'air polluées (Herrman et al., 2000; Ervens et al., 2003; Deguillaume et al., 2004; Herrman et al., 2010; Tilgner et al., 2013). Ces différences peuvent s'expliquer par des concentrations en composés organiques plus faibles d'au moins un ordre de grandeur en phase gazeuse pour des masses d'air d'origine marine (Herrmann et al., 2000). Dans la phase aqueuse du nuage, le puits principal du radical HO[•] est sa réactivité avec les composés organiques dissouts (Herrmann et al., 2000, 2005; Ervens et al., 2003). Cependant, l'évaluation de ce puits est difficile car la matière organique est complexe, et encore mal caractérisée (Herckes et al., 2013) (section 1.1.1.2). Ces dernières années, les études sur la caractérisation de la matière organique et l'ajout de nouvelles voies de réactivité chimique dans les modèles ont permis de simuler des concentrations en radicaux hydroxyles plus faibles d'un à deux ordres de grandeur (Herrman et al., 2010; Tilgner et al., 2013) que précédemment (Herrmann et al., 2000; Ervens et al., 2003) montrant ainsi que les puits du radical hydroxyle ne sont pas décrits de manière exhaustive dans les modèles numériques.

L'étude de Arakaki et al. (2013) a comparé les paramètres cinétiques tel que la concentration à l'état stationnaire, et la vitesse de formation et de destruction mesurées et modélisées de HO[•] (Figure 37). Dans cette étude sont récapitulées les mesures effectuées dans différentes phases aqueuses atmosphériques (nuage, brouillard, pluie, aérosols déliquescents) échantillonnées sur des sites de mesures de moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. Les valeurs modélisées sont également indiquées sur cette figure, principalement pour des conditions nuageuses. Chaque barre représente la valeur moyenne mesurée ($\pm 1 \sigma$) à partir d'une étude unique tandis que les cercles représentent les valeurs modélisées pour des conditions similaires aux mesures expérimentales.



Figure 37: Paramètres cinétiques (A : vitesse de formation de HO[•], B : constante cinétique de disparition de HO[•], C : concentration de HO[•] à l'état stationnaire) mesurés et modélisés pour le radical hydroxyle HO[•] dans les gouttelettes atmosphériques et les particules déliquescentes pour des sites de mesures de moyennes latitudes de l'hémisphère Nord. L'étude a été menée pour plusieurs types d'hydrométéores : a et b : pluie collectée en Italie (au printemps) et au Japon (en hiver et au printemps), c : rosée (Japon en automne et hiver), d : nuages continentaux (de type "remote", *i.e.*, éloigné des sources, en été), e : nuages continentaux (de type marin en été), f : nuages pollués, g : eaux de brouillard collectées en Californie, et h, i et j : particules déliquescentes d'origine marine collectées respectivement au-dessus de l'océan Pacifique (Est), (principalement en été), de l'océan Atlantique (au printemps et en automne) et de l'océan Pacifique (Ouest) (en automne et hiver) (Arakaki et al., 2013).

La Figure 37a montre que les vitesses de production de radicaux hydroxyles P_{OH} (M s⁻¹) mesurées dans les gouttelettes d'eau nuageuse couvrent approximativement deux ordres de grandeur (de 10⁻¹¹ à 10⁻⁹ M s⁻¹). Cette vitesse de production est plus forte pour les eaux nuageuses où les sources aqueuses de radicaux HO[•] sont concentrées. Généralement, les modèles surestiment la vitesse de production des radicaux HO[•] dans les gouttelettes par des facteurs moyens de 6 pour des masses d'air d'origine continentale et 5 pour des nuages d'origine marine. Les vitesses de disparition du radical HO[•] (k'_{OH} en s⁻¹) mesurées sont également sous estimées par les modèles (Figure 37b). Dans ces derniers, elles sont calculées selon l'équation 52 :

(52)
$$k'_{OH} = \sum k_{s,OH} \times [S]$$

Où $k_{s,OH}$ est la constante de réactivité (en M⁻¹ s⁻¹) et [S] est la concentration de l'espèce considérée (en M). A l'heure actuelle, il existe de nombreuses espèces dissoutes dans la phase aqueuse du nuage qui ne sont pas déterminées. Elles ne sont pas prises en compte dans les modèles ce qui explique la sous estimation des vitesses de disparition du radical HO[•] par rapport aux mesures. Les concentrations de HO[•] à l'état stationnaire estimées d'après les mesures varient dans une gamme de concentrations comprises entre 10⁻¹⁶ et 10⁻¹⁵ M (Figure 37c). Les concentrations modélisées sont beaucoup plus importantes que les valeurs mesurées, en moyenne d'un facteur de 70 pour des nuages de type continental et 1000 pour des nuages marins.

Cette étude montre que les modèles numériques tendent à surestimer les vitesses de production de ces radicaux en comparaison des valeurs mesurées et à sous-estimer les puits de HO[•], notamment par la matière organique. Par conséquent, les valeurs simulées des concentrations du radical HO[•] par

les modèles sont beaucoup plus fortes que les valeurs estimées par les mesures dans les eaux nuageuses. Les principales sources d'incertitude qui conduisent à ces différences sont le transfert de masse qui peut être une source de HO[•] en phase aqueuse, les processus photochimiques conduisant à la production de HO[•] et le scénario chimique.

L'objectif de l'étude qui va suivre est d'évaluer les sources photochimiques en phase aqueuse de HO[•] considérées dans le modèle de chimie du nuage développé au cours de ma thèse. Pour cela, l'approche choisie a été de reproduire les expériences effectuées au laboratoire à l'aide du modèle et de confronter des résultats numériques aux mesures. Le modèle a été utilisé dans une version simplifiée en s'affranchissant du processus de transfert de masse. Outre l'évaluation du mécanisme chimique du modèle, ce travail permet d'interpréter les expériences, et a fait l'objet d'une publication dans le journal "Atmospheric Chemistry and Physics" en 2015 (Annexe C). Les expériences effectuées en laboratoire sont présentées dans un premier temps puis les conditions des simulations effectuées avec le modèle sont décrites. Enfin, les comparaisons modèle/mesures ainsi que les principaux résultats sont analysés.

3.1.1. EVALUATION EN LABORATOIRE DES VITESSES DE PRODUCTION DU RADICAL HO•

3.1.1.1. Collecte de l'eau de nuage et experiences d'irradiation

La partie expérimentale a été réalisée par A. Bianco (ICCF) au cours de sa thèse (2013-2016). Les 41 échantillons d'eau nuageuse ont été prélevés au sommet du puy de Dôme entre 2013 et 2014 lors de trois campagnes de mesures. Les prélèvements de l'eau nuageuse sont réalisés à l'aide d'impacteurs à gouttelettes (Figure 38) installés sur le toit du chalet du puy de Dôme lors d'épisodes nuageux. Un système d'aspiration entraîne l'impaction de ces gouttelettes sur une plaque de métal, celles-ci s'accumulent sur la plaque avant de tomber dans un vase de collecte. Les prélèvements sont généralement effectués pendant une durée de deux heures afin d'obtenir un volume suffisant d'eau nuageuse pour effectuer les analyses physico-chimiques.



Figure 38: Impacteur à gouttelettes (à gauche) et vase de collecte (à droite).

Les paramètres physicochimiques et la concentration des principaux ions inorganiques de chaque échantillon ont été mesurés. Certaines données physico-chimiques comme le pH, les concentrations d'ions inorganiques ont permis de classifier les nuages en utilisant une analyse statistique de type ACP (Analyse en Composante Principale) (Deguillaume et al., 2014) (section 1.1.1.1). Cette analyse statistique permet de classer les masses d'air arrivant au sommet du puy de Dôme en quatre catégories (Marine, Hautement Marine, Continentale et Polluée). Leurs rétro-trajectoires sont

ensuite calculées *via* le modèle HYSLIPT (<u>http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php</u>) ce qui permet de confirmer la classification par l'analyse ACP. Les 41 nuages naturels échantillonnés au sommet du puy de Dôme (France) ont ensuite été irradiés directement après leur collecte, au sommet du puy de Dôme (Figure 39).



Figure 39: (A gauche) Schéma du dispositif expérimental constitué d'une lampe xénon. Le faisceau émis est réfléchi verticalement par un miroir permettant l'irradiation du réacteur constitué d'un filtre en pyrex. L'enceinte est réfrigérée par circulation d'eau thermostatée. (A droite) Spectre d'émission de la lampe Xénon et du spectre solaire en condition nuageuse et en ciel clair.

Chaque échantillon d'eau nuageuse prélevé au puy de Dôme est placé dans un réacteur en pyrex de 40 mL refroidi par une circulation d'eau pour maintenir une température de 278K, qui est la température moyenne de l'eau nuageuse. Les échantillons sont continuellement sous agitation magnétique pour assurer l'homogénéité des solutions. L'irradiation de celles-ci est réalisée à l'aide d'une lampe xénon équipée d'un filtre en pyrex permettant de couper les longueurs d'onde inférieures à 290 nm. Le spectre d'émission de la lampe est mesuré avec une CCD Caméra (Figure 39).

3.1.1.2. QUANTIFICATION DE LA VITESSE DE FORMATION DES RADICAUX HYDROXYLES EN UTILISANT LA SONDE CHIMIQUE **TA**

La vitesse de formation du radical hydroxyle est déterminée en utilisant du téréphtalate (TA) comme une sonde chimique (Charbouillot et al., 2011). La réaction entre les radicaux hydroxyles et le téréphtalate conduit à la formation de l'hydroxytéréphtalate (TAOH) (Equation 53), qui est quantifié par spectroscopie de fluorescence :

(53)
$$TA + HO^{\bullet} \rightarrow TAOH + produits$$

La concentration de la sonde est en large excès par rapport à la concentration en matière organique dissoute de façon à piéger tous les radicaux HO[•] photo-générés avant qu'ils ne puissent réagir et estimer ainsi une valeur de vitesse de formation des radicaux la plus réaliste possible. La vitesse de dégradation R^{d}_{TA} et la vitesse de formation du radical hydroxyle et de TAOH peuvent être exprimés comme suit (Equation 54):

(54)
$$R_{HO}^{f} \approx R_{TA}^{d} \approx \frac{R_{TAOH}^{f}}{\gamma}$$

Avec :

(55)
$$R_{TA}^{d} = k_{HO^{\bullet},TA}[HO^{\bullet}][TA]$$

Où $k_{HO^{\bullet},TA} = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ est la constante de deuxième ordre entre HO[•] et TA, [TA] est la concentration initiale de téréphtalate et y est le rendement de TAOH calculé en fonction du pH. Cette valeur est corrélée à la valeur du pH et est estimée entre 0,15 et 0,25 pour un pH compris entre 4 et 7.

Les vitesses de formation des radicaux déterminées expérimentalement sont données dans le Tableau 10. La gamme de R_{HO}^{f} s'étend de 3,3 x 10^{-12} à 5,1 x 10^{-10} M s⁻¹ pour des échantillons d'origine continental, marine et hautement marine.

Ech.	R ^f _{HO} ₊ (M s ⁻¹)	Classe	Ech.	R ^f _{HO∙} (M s ⁻¹)	Classe
1	(3,30 ± 0,23) x 10 ⁻¹¹	Mar	22	$(3,37 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	Cont
2	NM	Mar	23	$(4,16 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	Cont
3	NM	Mar	24	$(5,10\pm0,01)\times10^{-10}$	Mar
4	$(1,40 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	H-Mar	25	$(2,42 \pm 0,08) \times 10^{-11}$	Cont
5	(1,24 ± 0,02) x 10 ⁻¹⁰	H-Mar	26	$(1,41 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	Cont
6	(2,77 ± 0,01) x 10 ⁻¹¹	Mar	27	(4,95 ± 0,01) x 10 ⁻¹¹	Cont
7	(5,60 ± 0,06) x 10 ⁻¹¹	Mar	28	NM	Cont
8	(2,48 ± 0,01) x 10 ⁻¹¹	Mar	29	$(8,48 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	Mar
9	(2,20 ± 0,02) x 10 ⁻¹¹	Mar	30	(8,43 ± 0,02) x 10 ⁻¹¹	Mar
10	(2,93 ± 0,02) x 10 ⁻¹¹	Mar	31	$(6,11 \pm 0,21) \times 10^{-11}$	Mar
11	(6,77 ± 0,02) x 10 ⁻¹¹	Mar	32	NM	Mar
12	(6,10 ± 0,19) x 10 ⁻¹¹	Mar	33	$(3,27 \pm 0,23) \times 10^{-12}$	Mar
13	(4,66 ± 0,01) x 10 ⁻¹¹	Mar	34	$(2,73 \pm 0,01) \times 10^{-11}$	Mar
14	(2,81 ± 0,01) x 10 ⁻¹¹	Mar	35	$(3,60 \pm 0,30) \times 10^{-11}$	Mar
15	$(1,09 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	Mar	36	(5,97 ± 0,12) x 10 ⁻¹¹	Mar
16	NM	Mar	37	$(2,41 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	Mar
17	(6,05 ± 0,44) x 10 ⁻¹¹	Cont	38	$(5,76 \pm 0,13) \times 10^{-11}$	Mar
18	(3,39 ± 0,20) x 10 ⁻¹¹	Cont	39	$(2,69 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	Mar
19	(8,11 ± 0,02) x 10 ⁻¹¹	Mar	40	$(1,27\pm0,01) \times 10^{-10}$	Cont
20	(8,46 ± 0,01) x 10 ⁻¹¹	Mar	41	$(1,09 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	Cont
21	$(1,54 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	Cont			

Tableau 10 : Vitesse de formation R^F_{HO}* expérimentales calculées à partir des échantillons d'eau nuageuse par irradiation avec l'acide téréphtalique. NM : non mesuré. Mar : marine. H-Mar : hautement marine. Cont : Continentale.

3.1.2. EVALUATION DES VITESSES DE FORMATION DU RADICAL HYDROXYLE PAR LE MODELE

Le modèle de chimie du nuage est utilisé pour simuler les 41 expériences d'irradiation. Pour reproduire au mieux les conditions du laboratoire, il est initialisé avec les données physico-chimiques

de chaque échantillon d'eau nuageuse : les concentrations en phase aqueuse des sources chimiques du radical HO[•] (nitrite, nitrate, H₂O₂, fer), le pH et la température (Tableau 11). Enfin, le spectre (en W m⁻² nm⁻¹) de la lampe xénon utilisée pour irradier les échantillons d'eau nuageuse est considéré dans le modèle car il va permettre de calculer le taux de photolyse du H₂O₂, NO₃⁻, et NO₂⁻.

	Concentrations (µM)							Concentrations (µM)					
Ech.	F	er	H ₂ O ₂	NO ₃	NO ₂	рН	Ech.	Fer		H ₂ O ₂	NO ₂	NO ₂	рΗ
	Ш	III						Ш	ш				P
1	NM	NM	12,3	16,7	0,46	6,1	22	BDL	BDL	52,3	131,9	0,72	6,9
2	NM	NM	9,0	6,1	1,44	5,6	23	BDL	BDL	49,4	133,1	0,95	6,8
3	NM	NM	15,1	9,9	0,40	5,6	24	BDL	BDL	8,1	7,5	BDL	5,4
4	NM	NM	14,0	14,2	0,30	5,0	25	0,08	0,02	6,7	21,2	0,15	4,7
5	NM	NM	13,0	14,7	0,38	5,6	26	0,40	0,20	6,8	39,7	BDL	4,1
6	NM	NM	7,8	2,6	BDL	5,8	27	0,70	0,20	6,6	75,6	BDL	4,1
7	NM	NM	6,2	1,7	BDL	5,5	28	0,70	0,30	7,2	73,8	BDL	4,2
8	NM	NM	9,7	6,9	BDL	5,6	29	0,01	0,10	8,0	24,7	0,27	5,4
9	NM	NM	8,2	8,2	BDL	5,0	30	BDL	0,16	8,8	19,7	0,52	5,5
10	NM	NM	10,2	2,3	BDL	5,4	31	BDL	0,45	9,1	20,7	0,61	5,6
11	NM	NM	17,2	5,6	BDL	5,7	32	BDL	BDL	13,1	21,4	0,07	5,4
12	BDL	0,57	18,0	24,7	0,28	6,7	33	BDL	0,10	2,1	6,1	BDL	5,5
13	BDL	0,12	24,6	23,7	1,10	6,7	34	0,09	BDL	8,4	10,3	0,47	5,6
14	BDL	0,11	12,0	19,0	BDL	6,6	35	BDL	BDL	2,2	15,1	0,51	5,7
15	BDL	BDL	14,5	19,0	0,23	6,4	36	BDL	0,03	2,1	20,3	BDL	5,3
16	BDL	BDL	9,1	21,3	0,10	6,1	37	BDL	0,03	2,1	18,5	BDL	5,4
17	BDL	0,11	16,2	219,6	0,05	5,5	38	0,07	BDL	2,4	13,5	0,34	5,7
18	0,10	0,01	16,2	205,6	0,07	5,4	39	0,04	BDL	3,1	20,8	BDL	5,3
19	BDL	BDL	14,9	20,0	0,12	6,2	40	BDL	0,01	5,7	39,1	BDL	4,9
20	BDL	BDL	15,7	37,4	0,19	6,5	41	BDL	0,02	5,3	46,5	0,16	4,6
21	BDL	BDL	22,2	72,6	0,42	6,6							

Tableau 11: Paramètres chimiques (concentration de chaque source photochimique (μM) et pH) de chaque échantillon considérés en conditions initiales dans le modèle afin de simuler les expériences d'irradiation. NM : Concentration non mesurée. BDL : Concentration en dessous de la limite de détection.

Comme vu en section 2.1.2.2, les taux de photolyse d'une espèce chimique A sont calculés dans le modèle suivant l'équation 56 :

(56)
$$J(T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda, T) \, \phi(\lambda, T) \, F(\lambda) \, d\lambda$$

Où le taux de photolyse J en s⁻¹ dans un intervalle de longueur d'onde comprise entre λ_1 et λ_2 dépend de l'intensité lumineuse reçue, du spectre d'absorption de la molécule A et de l'efficacité de la réaction. Il faut tout d'abord évaluer le flux actinique F(λ) qui correspond au flux radiatif intégré sur une sphère. Il s'exprime en nombre de photons par cm² par seconde et par longueur d'onde. Le code de photolyse TUV 4.5 utilise le spectre d'émission de la lampe pour calculer le flux actinique. La section efficace d'absorption σ de l'espèce A à la longueur d'onde λ s'exprime en cm². Enfin, le rendement quantique φ de la réaction en molécules par photons traduit la probabilité que la molécule A se décompose par absorption d'un photon d'une longueur d'onde λ . Le modèle permet de calculer la vitesse de formation des radicaux hydroxyles en multipliant la concentration de l'espèce considérée (H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- , Fe(III)) par le taux de photolyse de la réaction considérée. Dans le cas de la réaction de Fenton, la vitesse de formation de HO[•] est calculée en multipliant la constante de réactivité entre H_2O_2 et Fe(II) à la température de l'expérience par la concentration de ces deux espèces chimiques. Les vitesses de formation des radicaux hydroxyles sont calculées à chaque pas de temps, puis une moyenne est réalisée sur l'heure de simulation.

3.1.3. COMPARAISON DES VITESSES DE FORMATION DU RADICAL HYDROXYLE PAR LE MODELE ET PAR L'EXPERIENCE

Dans la suite de cette partie, les vitesses de formation des radicaux hydroxyles calculées par le modèle sont comparées à celles obtenues expérimentalement. Cette comparaison permettra d'évaluer la capacité du modèle à reproduire la production du radical HO[•]. Des modifications pourront éventuellement être apportées au mécanisme en phase aqueuse afin de mieux reproduire l'expérience. Pour finir, le modèle permettra d'évaluer la contribution relative des différentes sources photochimiques de ce radical.

La Figure 40 (à gauche) représente les vitesses de formation des radicaux HO[•] modélisées en fonction des vitesses de formation mesurées en laboratoire pour nos simulations de référence. Deux régimes photochimiques apparaissent de part et d'autre de la droite y = x. Le modèle tend à surestimer la vitesse de production de HO[•] pour une partie des échantillons d'eau nuageuse et sous-estime cette vitesse pour une autre population d'échantillons. La différence entre les vitesses de formation des

radicaux modélisées et expérimentales est ensuite estimée en calculant le biais $\left(\frac{R_{HO}^{f}, mod - R_{HO}^{f}, exp}{R_{HO}^{f}, exp}\right)$

(en %) pour chacun des échantillons d'eau nuageuse. La Figure 40 (à droite) représente la dispersion des valeurs de ces biais sous la forme de diagramme de boite ou "boxplot". Globalement, le modèle reproduit correctement les vitesses de formation des radicaux avec une légère sous-estimation, la médiane du biais étant de -23%. Cependant, la valeur du biais du premier et du troisième quartile (respectivement égale à -50 et 60%) montrent que les vitesses de formation du radical sont relativement dispersées.



Figure 40: (A gauche) Vitesses de formation des radicaux HO[•] modélisées en fonction des vitesses de formation des radicaux HO[•] mesurées en laboratoire pour chaque échantillon. (A droite) Distribution du biais pour tous les échantillons d'eau nuageuse pour la simulation dite de référence. Le nombre d'échantillons analysés est indiqué au-dessus de chaque diagramme de boîte. Les lignes continues représentent la valeur médiane du biais et le premier et le troisième quartile. Les tirets représentent le premier et le neuvième décile (Bianco et al., 2015).

CHAPITRE 3 : EVALUATION DU MÉCANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE

Par la suite, nous avons donc cherché à comprendre l'origine de ces différences entre les mesures expérimentales et les calculs réalisés par le modèle. Parmi les sources connues et présentes dans le mécanisme chimique, la contribution du fer à la production de radicaux hydroxyles représente encore une grande source d'incertitude. En effet, dans le mécanisme chimique du modèle, la complexation du fer par la matière organique n'est que partiellement prise en compte puisque seul l'oxalate, un acide di-carboxylique, peut le complexer. La majeure partie du fer est donc libre et peut réagir pour former des radicaux hydroxyles à travers la photolyse du Fe(III) et la réaction de Fenton (section 1.2.1.1). Afin de vérifier si le fer joue un rôle important dans la vitesse de production des radicaux dans notre modèle, $R_{HO mod}^{f}$ est à nouveau tracée en fonction de $R_{HO exp}^{f}$ selon la concentration initiale en fer total (Figure 41 (à gauche)). On s'aperçoit alors qu'il y a bien une répartition des vitesses de formation des radicaux de part et d'autre de la droite y = x qui dépend de la concentration en fer. En effet, quand la concentration initiale de fer est supérieure à 0,1 μ M, la photochimie du fer domine dans le modèle et les vitesses de formation du radical hydroxyle sont surestimées.



Figure 41: (A gauche) Vitesses de formation des radicaux HO[•] modélisées en fonction des vitesses de formation des radicaux HO[•] mesurées en laboratoire pour chaque échantillon. Les échantillons sont discrétisés en fonction de la concentration initiale en fer total. (A droite) Distribution du biais pour tous les échantillons d'eau nuageuse (en noir) et pour les échantillons classés en fonction de leur teneur en fer (en couleur). Le nombre d'échantillons analysés est indiqué au-dessus de chaque diagramme de boîte. Les lignes continues représentent la valeur médiane du biais et le premier et le troisième quartile. Les tirets représentent le premier et le neuvième décile (Bianco et al., 2015).

La médiane du biais et la dispersion des valeurs de la vitesse de formation des radicaux ont été calculées pour trois catégories de concentration initiale en fer total (Figure 41 (à droite)). Il apparaît alors que la médiane du biais augmente avec la concentration en fer. En effet, pour une concentration inférieure à 0,1 μ M, la médiane du biais vaut -50% ; elle passe à 61% pour des concentrations en fer comprises entre 0,1 et 0,4 μ M puis à 260% quand elle dépasse 0,4 μ M. La dispersion des valeurs augmente également avec la concentration en fer total. La différence interquartile est égale à 55% pour des concentrations en fer inférieure à 0,1 μ M, 175% pour des concentrations en fer comprises entre 0,1 μ M et 0,4 μ M et 275% pour des concentrations en fer supérieures à 0,4 μ M. Ces résultats démontrent que le fer libre peut agir comme une source significative dans le modèle de radicaux hydroxyles grâce à sa photolyse efficace et à la réaction de Fenton avec H₂O₂.

Il reste encore une part importante d'incertitude concernant la spéciation du fer dans les eaux nuageuses et dans notre mécanisme en phase aqueuse, seul l'acide oxalique réagit avec le Fe(III) pour former les complexes aqueux $[Fe(C_2O_4)]^+$, $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ et $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Cependant, même si la composition de la matière organique n'est pas encore bien connue dans les eaux nuageuses, certains acides organiques comme les acides malonique et tartronique peuvent complexer les métaux présents (Weller et al., 2013). Ces complexes possèdent leur propre photo-réactivité mais ne produisent pas directement de radicaux HO[•]. De plus, comme cela a été montré en section 1.2.2.2, les bactéries présentes dans l'eau nuageuse sont aussi capables de produire des molécules chélatant le fer et le rendant indisponible pour la production de radicaux hydroxyles. Tout cela montre que le fer ne produit probablement pas autant de radicaux hydroxyles qu'estimé par les modèles. A cause du manque d'information sur la spéciation du fer et sa complexation dans les eaux nuageuses, le modèle surestime probablement la quantité de Fe(III) libre disponible et donc sa contribution à la formation de HO[•]. Pour évaluer cette hypothèse, une deuxième série de simulations est effectuée pour les 41 échantillons nuageux en considérant cette fois ci le Fe(III) comme totalement complexé par la matière organique, donc non réactif dans le modèle. Par conséquent, pour chaque échantillon d'eau nuageuse simulée, la concentration en fer total est initialisée à $0 \mu M$ dans le modèle.



Figure 42: (A gauche) Vitesses de formation des radicaux HO[•] modélisées en fonction des vitesses de formation des radicaux HO[•] mesurées en laboratoire dans le cas où la concentration initiale en fer est égale à 0 μ M. (A droite) Distribution du biais pour les échantillons d'eau nuageuse pour la simulations dite de référence et un premier test de sensibilité où la concentration en fer est égale à 0 μ M. Le nombre d'échantillons analysés est indiqué au-dessus de chaque diagramme de boîte. Les lignes continues représentent la valeur médiane du biais et le premier et le troisième quartile. Les tirets représentent le premier et le neuvième décile (Bianco et al. 2015).

La Figure 42 (à gauche) montre que le modèle sous-estime cette fois-ci les vitesses de formation. La Figure 42 (à droite) indique que les valeurs des vitesses de formation des radicaux sont moins dispersées que dans la simulation de référence avec une valeur interquartile égale à 60% et avec une médiane du biais à -40%. Une explication plausible pourrait être une différence entre les taux de photolyse mesurés expérimentalement et calculés par le modèle.

Pour évaluer la contribution de chaque source photochimique possible (peroxyde d'hydrogène, nitrite et nitrate) à la formation du radical hydroxyle dans l'eau nuageuse, de l'eau Milli-Q est dopée avec une seule source d'oxydant à différentes concentrations puis irradiée. Les concentrations utilisées sont dans les gammes de concentration détectées dans les échantillons d'eau nuageuse.



Une corrélation linéaire entre R_{HO}^{f} et la concentration des précurseurs photochimiques est ensuite réalisée en Figure 43 et permet d'estimer le taux de photolyse J (s⁻¹) à partir des pentes déterminées.

Figure 43: Vitesse de formation du radical hydroxyle R_{HO}^{f} en fonction de la concentration en H_2O_2 , NO_3^{-} et NO_2^{-} . Le trait plein correspond à la droite de régression linéaire, et les tirets à un intervalle de confiance de 90% de cette droite de régression. Le taux de photolyse J (s⁻¹) de chaque source photochimique est estimé à partir de ces pentes.

Le modèle a globalement tendance à sous-estimer les taux de photolyse par rapport à ceux mesurés en laboratoire. A titre de comparaison, les valeurs des taux de photolyse expérimentaux et modélisés de H_2O_2 , NO_3^- , et NO_2^- sont données dans le Tableau 12. Le taux de photolyse de H_2O_2 calculé en laboratoire est égal à $2.5 \times 10^{-6} s^{-1}$ contre $1.5 \times 10^{-6} s^{-1}$ avec le modèle. Il est donc de 1.5 fois supérieur à la valeur modélisée. Le taux de photolyse des nitrates expérimental est supérieur d'un facteur 2 par rapport au taux de photolyse du modèle. En revanche, le taux de photolyse des nitrites est 0,5 fois plus faible en laboratoire. Ces différences pourraient potentiellement expliquer le biais obtenu entre les valeurs des vitesses de formation modélisées et expérimentales. Par conséquent, les taux de photolyse expérimentaux ont été implémentés dans le modèle à la place de ceux calculés de façon numérique et de nouvelles simulations avec ces paramètres sont effectuées.
Réactions de photolyse	Taux de photolyse J (s ⁻¹)				
	Modélisés	Expérimentaux			
$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 HO^{\bullet}$	1,52 x 10 ⁻⁶	$(2,50 \pm 0,11) \times 10^{-6}$			
$HNO_2 \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + NO^{\bullet}$	6,16 x 10 ⁻⁵				
$NO_2^- + H_2O \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + NO^{\bullet} + HO^{-}$	9,98 x 10 ⁻⁶	(5,15 ± 0,30) x 10 ⁻⁶			
$NO_3^- + H_2O \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + NO_2^{\bullet} + HO^{-}$	6,71 x 10 ⁻⁸	$(1,23 \pm 0,04) \times 10^{-7}$			
$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^+$	1,24 x 10 ⁻⁶				
$(FeOH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + Fe^{2+}$	2,81 x 10 ⁻⁴				
$Fe(OH)_2^+ \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + Fe^{2+} + HO^{-}$	3,53 x 10 ⁻⁴				

Tableau 12 : Comparaison des taux de photolyse J (s⁻¹) expérimentaux et calculés par le modèle.

Pour cette troisième série de simulations des irradiations des 41 échantillons nuageux, la Figure 44 (à gauche) présente la vitesse de formation des radicaux hydroxyles modélisée en fonction de la vitesse de formation expérimentale avec une discrétisation des échantillons en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène. La vitesse de formation des radicaux hydroxyles modélisée est plus forte que lors de la précédente simulation sans fer. Toutefois, il subsiste encore des différences modèle/mesures liées à la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène. Pour des valeurs de concentrations en H₂O₂ inférieures à 7 μ M, le modèle sous-estime la vitesse de production des radicaux hydroxyles. Pour des valeurs comprises entre 7 et 21 μ M, le modèle reproduit correctement les vitesses de production calculées en laboratoire. Enfin, pour des valeurs de concentration en H₂O₂ supérieures à 21 μ M, le modèle surestime la vitesse de production du biais $\left(\frac{R_{HO*}^f mod - R_{HO*}^f exp}{R_{HO*}^f exp}\right)$ pour les trois simulations réalisées. Pour la cimulation cancel les vitesces de production du biais ($\frac{R_{HO*}^f mod - R_{HO*}^f exp}{R_{HO*}^f exp}$) pour les trois simulations réalisées. Pour la

simulation sans fer avec les vitesses de photolyse expérimentales, le modèle a tendance en moyenne à mieux représenter les vitesses de production du radical HO[•] faisant cette fois-ci apparaitre une médiane du biais égale à -3%. Les valeurs des vitesses de formation des radicaux sont toutefois plus dispersées, car la valeur interquartile est approximativement égale à 100%.



Figure 44: (A gauche) Vitesses de formation des radicaux HO[•] modélisées en fonction des vitesses de formation des radicaux HO[•] mesurées en laboratoire pour chaque échantillon. Les échantillons sont discrétisés en fonction de la concentration initiale en H_2O_2 . (A droite) Distribution du biais pour les échantillons d'eau nuageuse pour la simulation dite de référence et pour deux tests de sensibilité réalisés avec le modèle : (i) concentration en fer égale à 0 μ M et avec les taux de photolyse expérimentaux des sources photochimiques dans le modèle. Le nombre d'échantillons analysés est indiqué au dessus de chaque diagramme de boîte. Les lignes continues représentent la valeur médiane du biais et le premier et le troisième quartile. Les tirets représentent le premier et le neuvième décile (Bianco et al., 2015).

Il apparait également que ces vitesses sont directement corrélées à la concentration du peroxyde d'hydrogène. En effet, le modèle permet de calculer la contribution relative de chaque source photochimique et montre pour ce dernier test que la photolyse de H_2O_2 contribue pour 93% à la production totale de radicaux HO[•] (Figure 45). Les médianes de la photolyse du nitrate et du nitrite sont respectivement égales à 1% et 5%. Ce résultat suggère que H_2O_2 est responsable majoritairement de la capacité oxydante des échantillons d'eau nuageuse quand les concentrations en fer sont relativement faibles ou quand le fer est totalement complexé par la matière organique.



Figure 45: Distribution des contributions relatives de chaque source photochimique à la vitesse de formation des radicaux hydroxyles modélisée pour tous les échantillons nuageux. Le nombre d'échantillons analysés est indiqué audessus de chaque diagramme de boîte. Les lignes continues représentent la valeur médiane du biais et le premier et le troisième quartile. Les tirets représentent le premier et le neuvième décile (Bianco et al., 2015).

Ce travail a permis de confronter le mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS avec des expériences d'irradiation réalisées en laboratoire sur de l'eau nuageuse prélevée au sommet du puy de Dôme. Par le biais de comparaisons de données simulées et mesurées, cette étude a eu pour objectif de déterminer et de quantifier les sources de production des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse du nuage. L'étude a permis de mettre en évidence la part d'incertitude qui subsiste quant à la complexation du fer dans les eaux nuageuses. Le modèle a permis de mettre en évidence la contribution majoritaire de la photolyse du peroxyde d'hydrogène (93%) à la production du radical hydroxyle pour les échantillons nuageux étudiés lorsque le fer est considéré comme totalement complexé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la même démarche a été appliquée afin d'évaluer les hypothèses mécanistiques décrivant l'oxydation des composés organiques considérés dans le mécanisme CLEPS.

3.2. EVALUATION DU MECANISME PHASE AQUEUSE **CLEPS** : SIMULATION D'UNE EXPERIENCE D'IRRADIATION D'UN COMPOSE MODELE, L'ACIDE TARTRONIQUE

Au cours de ma thèse, j'ai participé au développement du nouveau mécanisme en phase aqueuse CLEPS décrit en section 2.1.2 du chapitre 2. Lorsque les paramètres physico-chimiques des espèces considérées dans le modèle ne sont pas disponibles dans la littérature, ils sont évalués à l'aide de relations de structure-activité décrites en section 2.1.2.2. Les incertitudes concernent principalement les constantes d'oxydation et d'hydratation des espèces organiques à trois et quatre atomes de carbone et les probabilités d'arrachement de l'atome d'hydrogène (*i.e* rapports de branchement). Ce nouveau mécanisme en phase aqueuse conduit à la prise en compte de nombreux produits d'oxydation dans des quantités estimées. Afin d'évaluer le mécanisme, un des objectifs de ma thèse a été de simuler des expériences conduites en laboratoire d'oxydation de composés organiques dont la réactivité est encore mal caractérisée. Notre choix s'est porté sur l'acide tartronique qui a servi d'espèce "modèle" pour valider les hypothèses mises en jeu dans le mécanisme. En phase aqueuse, ce composé est connu pour être généré par l'oxydation du D-glucose (Smith et al., 2012). Dans notre mécanisme, l'acide tartronique est produit par l'oxydation des acides malonique, 2-hydroxy, 3-oxopropionique et 2-oxomalique. Dans le mécanisme CAPRAM, il est produit par la self réaction de l'acide malonique qui provient de la phase particulaire (Deguillaume et al., 2009).

Cet acide possède deux pKa (pKa₁ = 2,42 et pKa₂ = 4,54) et ainsi trois formes différentes, une forme acide (H₂T), une forme mono-anionique (HT⁻), et di-anionique (T²⁻) prédominantes à différentes valeurs de pH (Figure 46). Chaque forme possède donc sa propre réactivité, notamment avec le radical hydroxyle HO[•].



Figure 46: Spéciation des différentes formes chimiques de l'acide tartronique en fonction du pH.

Afin de simplifier les conditions de l'étude, les expériences ont été conduites dans un premier temps à un pH de 7, car la forme di-anionique est alors la seule présente en solution. En premier lieu, les données de réactivité du tartronate et de ses produits d'oxydation considérés dans le mécanisme sont décrites. Puis les expériences d'irradiation et la détection des produits conduites en laboratoire sont détaillées. Ces expériences ont été réalisées au sein de l'ICCF de Clermont-Ferrand dans le cadre de la thèse d'Angelica Bianco (Bianco, 2016). Enfin, les données de simulation seront présentées et comparées aux données expérimentales. Cette démarche permettra d'évaluer la faculté du modèle à reproduire les mécanismes d'oxydation du composé étudié, l'acide tartronique.

3.2.1. MECANISME CHIMIQUE DEVELOPPE DANS CLEPS

Le mécanisme chimique d'oxydation de l'acide tartronique considéré dans CLEPS est détaillé en Annexe D. La Figure 47 schématise les produits d'oxydation de la forme di-anionique, le tartronate, d'après le mécanisme considéré dans CLEPS. L'oxydation par HO[•] conduit selon la SAR de Doussin and Monod (2013) à la formation du mésoxalate (voie a), du glyoxylate (voies b et c), et de CO_2 (voies b et c). Le glyoxylate est formé par l'arrachement de l'atome d'hydrogène sur le groupement –OH du tartronate (27%, voie c) et par transfert électronique sur -CO(O⁻) (60%, voie b). L'arrachement de l'atome d'hydrogène sur un groupement -OH est une voie d'oxydation qui n'est habituellement pas considérée dans les mécanismes chimiques en phase aqueuse (comme CAPRAM). Le mésoxalate est formé par l'arrachement de l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone sur le groupement -CH(OH) du tartronate (13%, voie a). L'oxydation du mésoxalate conduit à son tour à la formation d'oxalate et de CO₂ (voie d). Dans le mécanisme, le glyoxylate s'hydrate (non-indiqué sur la Figure 47 par soucis de clarté) et son oxydation conduit à la formation d'oxalate (voie e), de formiate (voie f) et de CO_2 (voie g). Enfin, l'oxydation de l'oxalate et du formiate conduit à la formation de CO_2 comme produit final. L'oxalate est formé par transfert électronique à partir du mésoxalate (100%), et par arrachement de l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone sur le groupement -CH(OH)(OH) du glyoxylate (26%, voie e). Le formiate est formé par l'arrachement de l'atome d'hydrogène sur un des groupements –(OH) du glyoxylate (74%, voie f). Enfin, le CO_2 est formé par décarboxylation pour chacune des voies conduisant à sa formation. Il est à noter que dans le mécanisme, le formiate et CO_2 sont également formés à partir de la réactivité entre le glyoxylate et H_2O_2 (Schöne and Herrmann, 2014). Les concentrations des produits réactionnels sont déterminées par les rapports de branchement. Ces données estimées constituent une source d'incertitude dans les modèles de chimie du nuage qu'il est nécessaire d'évaluer.



Figure 47: Schéma simplifié des voies de dégradation du tartonate et de ses produits d'oxydation par HO[•] considérées dans le mécanisme CLEPS.

Le deuxième verrou concerne les constantes cinétiques du tartronate et des espèces stables formées suite à son oxydation. Ces constantes ont été mesurées expérimentalement par différents groupes de recherche et ont été ajoutées dans le mécanisme. Le Tableau 13 recense les réactions d'oxydation et les constantes cinétiques associées des différents produits réactionnels. La vitesse de formation des espèces chimiques produites par réactivité chimique dépend de sa constante de réactivité avec le peroxyde d'hydrogène et/ou le radical hydroxyle.

Réactions d'oxydation	Constante cinétique k _{298K} (M ⁻ⁿ⁺¹ s ⁻¹)	Références
Tartronate + HO [•]	4,4 x 10 ⁸	(Schuchmann et al., 1995)
Glyoxylate + H_2O_2	1,1 x 10 ⁻¹	(Schöne and Herrmann, 2014)
Glyoxylate + HO [•]	2,5 x 10 ⁹	(Schaefer et al., 2012)
Mésoxalate + HO [•]	1,6 x 10 ⁸	(Schaefer et al., 2012)
Oxalate + HO	1,6 x 10 ⁸	(Ervens et al., 2003)
Formiate + HO [•]	3,4 x 10 ⁹	(Chin and Wine, 1994)

Tableau 13: Constantes cinétiques des espèces chimiques considérées dans le mécanisme CLEPS.

Dans le travail présenté ci-dessous, les constantes cinétiques et les rapports de branchement seront évalués sur la base des comparaisons des résultats de simulations avec des expériences effectuées en laboratoire et décrites ci-après.

3.2.2. Experiences en laboratoire de photodegradation du tartronate

L'expérience d'irradiation est réalisée sur une solution d'eau milli-Q à pH 7,0 contenant 10 μ M de tartronate en présence de 100 μ M de H₂O₂ pendant quatre heures. La photolyse de H₂O₂ produit des radicaux HO[•] qui dégradent le tartronate. Des expériences de photolyse directe du tartronate (*i.e.*, sans H₂O₂) ont également été effectuées. Ces expériences ont montré que le tartronate ne se dégradait que très peu en raison de son faible rendement quantique ($\phi_{290-400nm}$ = 2,02 x 10⁻³). Les résultats de ces expériences ne sont donc pas présentés.

Le système d'irradiation utilisé pour ce travail a été présenté en section 3.1.1.1 de ce chapitre. Les concentrations du tartronate, de l'oxalate et du formiate en fonction du temps ont été suivies par chromatographie ionique (Dionex DX320 équipé d'une pré-colonne AG11 et une colonne AS11). La méthode d'analyse est basée sur un gradient d'éluant (KOH) permettant la séparation des composés présents dans la phase aqueuse des nuages avec une bonne sensibilité (quelques dizaines de nM) (Bianco et al., 2015) et une détection par conductimétrie.

Pour suivre la formation et la dégradation du glyoxylate pendant les irradiations, nous avons utilisé une UHPLC (Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000) équipée d'une colonne C-18 luna Omega qui permet la séparation de molécules polaires à faible poids moléculaire. La détection du glyoxylate a été possible grâce à un couplage avec un orbitrap Thermo Q-exactive. La détection de ces acides carboxyliques a permis de suivre la dégradation du tartronate et la formation de ses produits d'oxydation tout au long de l'irradiation. Les évolutions temporelles des concentrations des espèces chimiques détectées sont présentées en Figure 48.



Figure 48: Evolutions temporelles des concentrations en tartronate, formiate et glyoxylate mesurées en laboratoire au cours de l'expérience d'irradiation de 10 μ M de tartronate et 100 μ M de H₂O₂. Les barres correspondent aux incertitudes de mesures (environ 10%).

L'expérience montre que le tartronate réagit avec le radical hydroxyle et que l'un des principaux produits finaux est le formiate. Le tartronate est complètement dégradé après 4h et la concentration

finale de formiate est de 5 μ M. La formation d'acétate, d'oxalate ou de mésoxalate n'a pas été détectée pendant l'irradiation. La détection par spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence la formation du glyoxylate à une concentration maximale de 2,2 μ M après trois heures. La SAR de Doussin and Monod (2013) est donc en partie vérifiée puisqu'elle prédit la formation de glyoxylate par deux des trois rapports de branchement. Les autres mécanismes chimiques, tels CAPRAM, ne prédisent pas la formation de ce composé par l'oxydation du tartronate.

En parallèle, la constante de réactivité entre le tartronate et HO[•] a été mesurée en laboratoire. Ce composé est notre précurseur à la formation de nombreux produits d'oxydation. L'objectif ici était de valider la constante cinétique préalablement introduite dans le mécanisme.

Cette constante a été déterminée en utilisant la photolyse laser (LFP "Laser Flash Photolysis"). La méthode consiste à générer le radical hydroxyle par photolyse d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 266 nm correspondant à la quatrième harmonique d'un laser ND:YAG. Le radical hydroxyle formé (qui ne peut pas être détecté directement à cause du maximum d'absorption vers 230 nm et le faible coefficient d'absorption molaire) est quantifiable à travers la réactivité avec le thiocyanate qui porte à la formation du radical (SNC)₂^{•-} et le tartronique (TAR).

$$(57) H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO^{\bullet}$$

$$(58) \qquad \qquad HO^{\bullet} + SCN^{-} \rightarrow SCNHO^{\bullet-}$$

$$(59) \qquad \qquad SCNHO^{\bullet-} \rightleftharpoons SCN^{\bullet} + HO^{-}$$

(60)
$$SCN^{\bullet} + SCN^{-} \rightleftharpoons (SCN)_{2}^{\bullet-}$$

$$(61) H0^{\bullet} + TAR \to P$$

La constante de deuxième ordre entre les radicaux hydroxyles et le tartronate (k_d) est obtenue grâce à une interpolation linéaire des données expérimentales à partir de l'équation 62.

(62)
$$\frac{Abs_0}{Abs} = 1 + \frac{k_d}{k_a} \frac{[TAR]}{[SCN^-]}$$

où Abs₀ et Abs sont respectivement les valeurs de l'absorption de $(SNC)_2^{\bullet-}$ suivie à 465 nm en absence et présence de tartronate (Figure 49), k_a est la constante cinétique entre HO[•] et le thiocyanate (1,10 x 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹) (Buxton et al., 1998), [TAR] et [SCN⁻] les concentrations initiales de tartronate et de thyocianate. A partir de l'équation nous obtenons les égalités suivantes : $y = \frac{Abs_0}{Abs}$, b = 1, x = [TAR] et $a = \frac{k_{HO:[TAR]}}{k_{HO:[SCN^-]}[SCN^-]}$



Figure 49: Evolution de l'absorption à 465 nm en présence de différentes concentrations de tartronique (à gauche) et régression linéaire des valeurs de Abs₀/Abs (à droite).

Grâce à la photolyse laser, la constante d'oxydation du tartronate a été mesurée comme étant égale à $5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.2.3. Simulations des experiences de laboratoire

Le modèle est utilisé en ne considérant que la réactivité en phase aqueuse et est initialisé avec 10 μ M de tartronate et 100 μ M de H₂O₂. La simulation dure quatre heures. Le spectre d'émission de la lampe xénon est considéré dans le modèle comme décrit en section 3.1.2 de ce chapitre. Le pH est maintenu constant à la valeur de 7 tout au long de la simulation. La température est également constante et égale à 283 K.

La Figure 50 représente l'évolution temporelle de la concentration en tartronate simulée et expérimentale. La dégradation du tartronate simulée est sous-estimée par rapport à celle obtenue en laboratoire. Seulement 3,5 μ M de tartronate sont dégradés après analyse des résultats de simulation contre environ 10 μ M expérimentalement sur quatre heures.



Figure 50: Evolution temporelle de la concentration en tartronate (mol L⁻¹) simulée (en bleu) et expérimentale (en rouge).

La vitesse de dégradation du tartronate dépend de sa constante de réaction avec le radical HO[•] et de la concentration du radical hydroxyle qui est liée à la photolyse de H_2O_2 le produisant. La constante d'oxydation du tartronate a été mesurée en laboratoire comme étant égale à 5,0 x 10⁸ M⁻¹ s⁻¹

(section 3.2.2). Elle est proche de celle mesurée par Shuchmann et al. (1995) qui est considérée dans le modèle (4,4 x $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Le taux de photolyse de H₂O₂ a été calculé en laboratoire en divisant la vitesse de formation des radicaux HO[•] par la concentration initiale de H₂O₂. Ce taux est égal à 20 x 10^6 s^{-1} , cette valeur est supérieure à l'estimation du modèle qui est de 3,3 x 10^{-6} s^{-1} . Cette différence avait déjà été observée dans l'étude sur l'évaluation des vitesses de production des radicaux hydroxyles où le modèle sous-estimait le taux de photolyse de H₂O₂ (section 3.1.3 de ce chapitre). Une deuxième simulation est donc réalisée mais en considérant cette fois-ci le taux de photolyse mesuré en laboratoire dans le mécanisme chimique en phase aqueuse (Figure 51). Dans ce cas, la dégradation du tartronate simulée est en adéquation avec la dégradation obtenue au cours de l'expérience.



Figure 51: Evolution temporelle de la concentration en tartronate (mol L⁻¹) simulée (en bleu) et expérimentale (en rouge) lorsque le taux de photolyse $JH_2O_2 = 20 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ expérimental est considéré dans le modèle.

Les expériences de laboratoire ont montré que le glyoxylate était formé lors de la dégradation du tartronate. Le modèle prévoit la formation de glyoxylate par voie directe (rapport de branchement égal à 27%, voie c) et suite à la décomposition rapide du radical CH(OH)(OO[•])CO(O⁻) (rapport de branchement égal à 60%, voie b). La Figure 52 compare l'évolution temporelle du glyoxylate simulée et expérimentale. L'allure générale de la concentration en glyoxylate simulée est relativement similaire aux mesures en laboratoire. La concentration maximale simulée est légèrement plus faible d'un facteur 1,2 par rapport à la concentration expérimentale. Dans le mécanisme, le glyoxylate simulé est plus rapidement produit et dégradé que le glyoxylate expérimental. Deux facteurs peuvent expliquer ces différences. Le premier est lié aux rapports de branchement. Des tests de sensibilité ont été réalisés en réduisant les valeurs des rapports de branchement des voies conduisant à la formation du glyoxylate. Il est apparu que la vitesse de formation de cette espèce chimique reste inchangée quelle que soit la modification des rapports de branchement. En revanche, la concentration en glyoxylate s'en retrouve fortement diminuée. Ce résultat montre que les rapports de branchement estimés par la SAR de Monod et Doussin sont plutôt réalistes, puisqu'une diminution de leur réduction conduit à une concentration en glyoxylate plus faible que celle mesurée expérimentalement.

Le deuxième facteur qui peut expliquer les différences observées entre le modèle et les mesures est la valeur des constantes cinétiques d'oxydation du glyoxylate. Contrairement aux rapports de branchement qui modifient la concentration du glyoxylate, les constantes de réactivité influent sur sa vitesse de dégradation. Dans le mécanisme, cette espèce chimique réagit avec H_2O_2 avec une constante cinétique égale à $(0,11\pm0,01)$ M⁻¹ s⁻¹ (Schöne and Herrmann., 2014). Avec les concentrations de H_2O_2 de l'étude, cette voie est minoritaire en comparaison de l'oxydation par HO[•]. Sur la durée de la simulation, cette voie ne représente que 1,7% de la dégradation du glyoxylate. Le glyoxylate réagit avec le radical HO[•] avec une constante cinétique égale à $(2,50\pm0,9) \times 10^9$ M⁻¹ s⁻¹ (Schaefer et al., 2012). Cette valeur est entachée d'une incertitude significative et une simulation est donc effectuée en réduisant la constante cinétique du glyoxylate avec HO[•] à $1,9 \times 10^9$ M⁻¹ s⁻¹. La Figure 52 permet de comparer les différences de concentrations simulées pour deux valeurs de k_{glyoxylate,HO}[•]. Lorsque k = $1,9 \times 10^9$ M⁻¹ s⁻¹, le glyoxylate est dégradé moins rapidement et sa concentration maximale est augmentée d'un facteur 1,15. Cette valeur de constante cinétique permet d'aboutir avec le modèle à la même concentration maximale qu'expérimentalement mais plus rapidement. Toutefois, après trois heures d'expérience, l'écart entre la concentration expérimentale et simulée est à nouveau d'1 μ M.



Figure 52: Evolution temporelle de la concentration en glyoxylate (mol L⁻¹) simulée pour $k_{HO}^{,}_{,glyoxylate} = 2,5 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (en bleu), $k_{HO}^{,}_{,glyoxylate} = 1,9 \times 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (en vert) et expérimentale (en rouge). Le taux de photolyse $JH_2O_2 = 20 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ expérimental est considéré dans le modèle.

Parmi les produits formés observés en laboratoire, le formiate est continuellement produit pour atteindre une concentration de 4,5 μ M à la fin des quatre heures d'irradiation (Figure 53). Dans le mécanisme, le formiate est formé à hauteur de 64% suite à la dégradation du glyoxylate. La simulation réalisée montre cependant que le formiate simulé atteint une concentration maximale de 0,5 μ M au bout d'une heure avant d'être dégradé. Cela peut s'expliquer par le fait que dans notre mécanisme, le formiate réagit avec HO[•] avec une constante cinétique égale à 3,4 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹. En conséquence, tout le formiate produit est instantanément dégradé en CO₂. Cette constante cinétique a été estimée dans de nombreuses études, et il n'existe que peu d'incertitude sur cette valeur. Ces biais importants entre le modèle et les mesures sont en cours d'analyse. La quantité de radicaux formés pourrait expliquer ces différences car ils contrôlent la vitesse d'oxydation des composés organiques. Dans le mécanisme, la concentration moyenne en radicaux HO[•] simulée est égale à 7,5 x 10⁻¹³ M. Un des objectifs à court terme est de quantifier la vitesse de production de HO[•] comme

décrit dans Bianco et al. (2015) et également d'estimer la concentration en HO[•] à l'état photostationnaire. Anastasio et McGregor (2001) ont mis au point une méthode de mesures de ces radicaux HO[•] dans l'eau nuageuse. Elle repose sur l'utilisation d'une sonde chimique, le benzène, qui réagit avec HO[•]. Le produit de formation est ensuite dosé par chromatographie liquide haute performance (HPLC) ce qui permet, en utilisant plusieurs concentrations en benzène, de calculer un rendement de formation et la concentration à l'état photostationnaire de HO[•]. Cette méthode a récemment été adaptée par Lallement et al. (2017 en préparation) qui utilisent l'acide téréphtalique comme sonde chimique puisque le benzène est une espèce volatile et a été classé comme toxique.



Figure 53: Evolution temporelle de la concentration en formiate (mol L⁻¹) simulée (en bleu) et expérimentale (en rouge). Le taux de photolyse $JH_2O_2 = 20 \times 10^{-6} s^{-1}$ expérimental est considéré dans le modèle. $k_{HO}^{\bullet}_{,glyoxylate} = 1.9 \times 10^{9} M^{-1} s^{-1}$.

Le mécanisme prévoit également la formation d'oxalate, de mésoxalate et de CO_2 . Dans le mécanisme CLEPS, l'oxalate est formé par la dégradation du mésoxalate (voie a) et du glyoxylate (voie e) avec un rapport de branchement total de 80% et atteint une concentration de 2 μ M en fin de simulation (Figure 54). La formation d'oxalate n'a pas été observée en laboratoire. Cela peut s'expliquer par le fait que dans notre mécanisme, le glyoxylate est rapidement dégradé par le radical HO[•] et conduit essentiellement à la formation de formiate et d'oxalate par la suite. De plus, la constante cinétique de l'oxalate avec le radical hydroxyle est peu élévée (1,6 x 10⁸ M⁻¹ s⁻¹). La vitesse de dégradation de l'oxalate est par conséquent moins importante que sa vitesse de production par l'oxydation du glyoxylate, ce qui conduit à une accumulation de ce composé sur les quatre heures de simulation.



Figure 54: Evolution temporelle de la concentration de l'oxalate (mol L⁻¹). Le taux de photolyse $JH_2O_2 = 20 \times 10^{-6} s^{-1}$ expérimental est considéré dans le modèle. k_{HO}^{-} , $g_{Iyoxylate} = 1.9 \times 10^{9} M^{-1} s^{-1}$.

Le mésoxalate est formé dans le mécanisme par la dégradation du tartronate (voie a) selon un rapport de branchement de 13% et conduit en fin de simulation à une concentration totale de 0,75 μ M (Figure 55). Le mésoxalate n'a pas été détecté en laboratoire. Son faible rapport de branchement peut expliquer qu'il soit peu formé et donc proche de la limite de détection.



Figure 55: Evolution temporelle de la concentration du mésoxalate (mol L⁻¹). Le taux de photolyse $JH_2O_2 = 20 \times 10^{-6} s^{-1}$ expérimental est considéré dans le modèle. k_{HO}^{-} , $g_{ijyoxylate} = 1,9 \times 10^{9} M^{-1} s^{-1}$.

Enfin, dans notre mécanisme, le CO_2 est le produit terminal formé à la suite de la dégradation de chacune des espèces considérées (tartronate, glyoxylate, oxalate, mésoxalate et formiate). Il s'accumule donc jusqu'à atteindre une valeur de 22,5 μ M en fin de simulation (Figure 56).



Figure 56: Evolution temporelle de la concentration du CO₂ (mol L⁻¹). Le taux de photolyse $JH_2O_2 = 20 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ expérimental est considéré dans le modèle. $k_{HO}^{\bullet}_{,glyoxylate} = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Cette étude préliminaire avait pour objectif d'évaluer les hypothèses mécanistiques considérées dans le mécanisme CLEPS concernant l'oxydation des composés organiques. Le modèle a été utilisé afin de simuler des expériences d'irradiation d'un composé modèle, le tartronate. Sous l'action de la lumière et avec H_2O_2 comme source de radicaux, le tartronate s'oxyde et aboutit à la formation de produits secondaires comme le glyoxylate, le formiate, l'oxalate, le mésoxalate. Globalement, le modèle reproduit correctement l'évolution des concentrations en tartronate et en glyoxylate sur les deux premières heures. L'étude a permis de mettre en évidence des biais entre le modèle et les mesures qui concernent d'une part la photolyse du peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse, et d'autre part les constantes cinétiques des produits formés. La concentration en formiate est fortement sousestimée par le modèle en comparaison de la valeur mesurée expérimentalement. Des expériences supplémentaires sont nécessaires afin d'expliquer ces différences. Celles-ci pourraient être dues à une concentration en radicaux hydroxyles [HO[•]]_{ss} surestimée par le modèle. On peut supposer que d'autres espèces radicalaires pourraient piéger les radicaux HO[•] en solution, les rendant indisponibles pour l'oxydation du formiate. Une mesure du COD en fin d'expérience pourrait être réalisée en laboratoire. La comparaison de la concentration finale des produits formés à partir de l'oxydation du tartronate et de la concentration en carbone dissout permettrait de vérifier cette hypothèse.

3.3. Evaluation de l'effet des processus de biodegradation a l'aide du modele de chimie du nuage

– Préambule –

La composition chimique de la phase aqueuse du nuage est complexe et ce milieu est siège de nombreuses transformations. Les gouttelettes de nuage abritent également des microorganismes métaboliquement actifs et possédant la capacité de survivre aux conditions hostiles de l'atmosphère (faibles températures, chocs osmotiques, espèces oxydantes, *etc.*). Ces microorganismes utilisent

notamment les espèces chimiques carbonées comme nutriments et peuvent de ce fait modifier la chimie nuageuse. Comme décrit en section 1.2.2.1, de nombreuses études en laboratoire ont été conduites afin d'évaluer l'efficacité des processus de biodégradation. Ces expériences ont été réalisées sur différents milieux et en considérant des souches pures ou la microflore du nuage (Figure 57). En laboratoire, les comparaisons entre les vitesses de transformation biotique et abiotique dans des microcosmes mimant l'environnement nuageux et dans l'eau nuageuse ont démontré que la biodégradation peut être compétitive avec la chimie radicalaire (Vaïtilingom et al., 2011). Cependant, les expériences en laboratoire sont limitées à l'étude de la réactivité en phase aqueuse où les paramètres microphysiques du nuage (rayon des gouttelettes, contenu en eau liquide) et les processus dynamiques entre les phases gaz et aqueuse (transfert de masse) qui se produisent dans le milieu nuageux n'interviennent pas. Par conséquent, afin d'évaluer la capacité des microorganismes à dégrader la matière organique en milieu nuageux réel, il est nécessaire de recourir à des outils numériques.



Figure 57: Evolution des travaux de recherche conduits au sein de l'ICCF qui visent à évaluer l'effet de la dégradation des espèces chimiques par les microorganismes dans le milieu nuageux.

Des modèles numériques de différentes complexités ont été développés pour simuler la chimie nuageuse (Ervens, 2015) (section 1.3.2). Ces modèles reproduisent les transformations multiphasiques des espèces organiques et inorganiques durant le temps de vie d'un nuage en simulant les échanges entre phases et en prenant en compte l'évolution microphysique du nuage (principalement la taille des gouttelettes et le contenu en eau du nuage). Ils permettent d'analyser dans le détail le bilan chimique de chaque espèce et d'évaluer le rôle de la réactivité chimique, du transfert de masse et de la microphysique nuageuse. A l'heure actuelle, seuls les processus abiotiques sont considérés dans ces outils numériques. L'objectif de ce travail réalisé en collaboration avec l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) est d'introduire dans le modèle de chimie du nuage des vitesses de biodégradation ce qui permettra de comparer les processus radicalaire et microbiologique dans un cadre physique plus réaliste. Par ailleurs, l'outil numérique permettra d'évaluer l'éffet de paramètres environnementaux clés comme la température et le flux actinique.

La première partie de ce travail porte sur la détermination expérimentale des vitesses de biodégradation de quatre composés chimiques (les acides formique et acétique, le formaldéhyde et H₂O₂). Ce travail a été effectué par N. Wirgot au cours de sa thèse (Wirgot, 2017). Ces vitesses de biodégradation ont été introduites dans un modèle de chimie du nuage développé au cours de ma thèse qui utilise le mécanisme explicite en phase aqueuse CLEPS. Les développements relatifs à la prise en compte des vitesses de biodégradation dans le modèle sont présentés en section 2.3, chapitre 2. La deuxième partie de ce travail est dédiée à l'analyse des résultats de simulations avec l'objectif de quantifier l'effet de l'activité microbiologique sur les processus nuageux et plus généralement sur la chimie atmosphérique.

3.3.1. EXPERIENCES EN LABORATOIRE

3.3.1.1. Choix des especes chimiques et des souches bacteriennes

Dans le cadre de ce travail, trois composés organiques ont été étudiés : le formiate, l'acétate et le formaldéhyde, ainsi que le peroxyde d'hydrogène, appartenant à la famille des hydroperoxydes. Les espèces organiques ont été sélectionnées car elles représentent des espèces majeures dans la phase aqueuse du nuage et sont à la fois produites par réactivité en phase aqueuse et transférés en phase aqueuse par transfert de masse. Trois souches bactériennes isolées à partir d'échantillons d'eau nuageuse collectés au puy de Dôme ont été sélectionnées pour cette étude parmi 17 souches. Elles ont été choisies en raison de leur capacité à dégrader efficacement les composés étudiés (Vaïtilingom et al., 2011). Ces bactéries appartiennent au genre *Pseudomonas* qui est le genre rencontré le plus fréquemment dans les nuages (section 1.1.2.3) et sont présentées dans le Tableau 14 ainsi que le substrat qu'elles dégradent.

N° Souche	Espèce	Substrat dégradé
12b-8	Pseudomonas syringae	Formaldéhyde
13b-3	Pseudomonas graminis	Formiate / H ₂ O ₂
14b-10	Pseudomonas sp.	Acétate

Tableau 14: Souches bactériennes utilisées et substrats associés.

3.3.1.2. EXPERIENCES DE BIODEGRADATION

Ces bactéries sont cultivées sur un milieu nutritif R2A liquide puis introduites dans une solution artificielle d'eau nuageuse à pH 6 qui mime la composition chimique représentative de masses d'air d'origine marine (Tableau 15). Les expériences de biodégradation sont réalisées avec un ratio (concentration du substrat)/(concentration cellulaire) proche de celui mesuré dans l'eau nuageuse. En effet, Vaïtilingom et al. (2010) ont démontré que lorsque ce ratio est maintenu, la vitesse de dégradation des espèces présentes l'est également. Pour l'évaluation des vitesses de biodégradation du peroxyde d'hydrogène, la concentration en cellules a été fixée à 10⁵ cell mL⁻¹, et les solutions artificielles d'eau nuageuse n'ont pas été concentrées, car le peroxyde d'hydrogène est plus rapidement dégradé que les espèces organiques. Dans le cas des composés organiques, la concentration en cellules a été choisie à 10⁷ cell mL⁻¹ et les concentrations des espèces présentes dans l'eau artificielle nuageuse ont été concentrées par 100.

		Espèces chimiques							
	Cl	$Cl^{-} NO_{3}^{-} SO_{4}^{2-} Na^{+} NH_{4}^{+} K^{+} Mg^{2+} Ca^{2+}$							
Concentration (µM)	250	200	50	250	200	10	10	40	

Tableau 15: Composition chimique de l'eau nuageuse artificielle marine.

Les expériences d'incubation ont été réalisées à deux températures (5°C et 17°C), qui correspondent respectivement aux valeurs en hiver et en été mesurées au puy de Dôme en condition nuageuse. Pour déterminer les vitesses de biodégradation de chaque espèce à une concentration donnée, une seule espèce chimique est ajoutée à chaque solution d'eau nuageuse artificielle. Durant l'expérience, les espèces chimiques sont biodégradées par les souches sélectionnées et leur concentration est mesurée par chromatographie ionique pour le formiate et l'acétate, par chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour le formaldéhyde, et par spectroscopie de fluorescence pour le peroxyde d'hydrogène. Toutes les expériences de biodégradation sont réalisées en conditions stériles. Chaque expérience de biodégradation est réalisée en triplicat pour s'assurer de la répétabilité des mesures biologiques. En parallèle, une solution de contrôle sans bactéries a été suivie et a permis de vérifier que la concentration des espèces chimiques étudiées était stable. Afin de contrôler les variations du pH, un prélèvement a été effectué sur les solutions en début et en fin d'expérience. Il est apparu que le pH reste stable lors des expériences de biodégradation.

3.3.1.3. CALCUL DES VITESSES EXPERIMENTALES DE BIODEGRADATION

Les vitesses de biodégradation par cellules sont calculées pour des concentrations initiales en substrat allant de 0 à 1 mM selon l'espèce étudiée, suivant le protocole proposé par Vaïtilingom et al. (2011). Les coefficients de biodégradation k sont déterminés en traçant l'évolution temporelle de ln (C/C₀) de chaque espèce pour chaque concentration initiale. Ces coefficients s'apparentent à des constantes cinétiques de pseudo premier ordre en (min⁻¹) et sont calculés par régression linéaire selon l'équation 63 :

(63)
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t) = -k \times t$$

Avec C_0 la concentration initiale en substrat. Les coefficients de biodégradation sont déterminés sur les six premières heures d'incubation. Les vitesses de biodégradation $V_{cellulaire}$ par cellule (mol cell⁻¹ min⁻¹) sont ensuite déterminées grâce à l'équation 64 et sont données dans le Tableau 16 pour chaque concentration en substrat étudiée.

(64)
$$V_{cellulaire} = \frac{(k \times C_0)}{N_{cells}}$$

 N_{cells} est la concentration en cellules (cell L⁻¹). Cette méthode permet ainsi de calculer la vitesse de biodégradation en fonction des concentrations initiales en substrat, pour chaque substrat. Les vitesses de biodégradation ont été intégrées au modèle de chimie du nuage CLEPS comme décrit en section 2.3.2 du chapitre 2 et celles-ci sont ensuite calculées en M s⁻¹ dans le modèle selon l'équation 51.

Il apparait que les vitesses de biodégradation du formiate sont plus rapides que celles de l'acétate. De plus, la totalité des vitesses de biodégradation sont plus faibles à 5°C qu'à 17°C. Ces résultats sont

en accord avec ceux de Husárová et al. (2011), qui ont montré que la diminution de température à 5°C avait un impact sur les vitesses de biodégradation pour quatre souches isolées du milieu nuageux (deux *Pseudomonas sp.*, une *Bacillus sp*. et une *Frigoribacterium sp*.).

Les valeurs expérimentales des vitesses de biodégradation pour les souches sélectionnées peuvent être comparées avec d'autres travaux expérimentaux qui ont évalué les vitesses de biodégradation des microorganismes dans les nuages. Ces expériences ont été réalisées sur des souches uniques incubées avec un seul substrat (Ariya et al., 2002; Côté et al., 2008; Husárová et al., 2011; Vaïtilingom et al., 2010; Matulová et al. 2014), mais également sur des systèmes plus complexes, en utilisant de l'eau artificielle nuageuse (Vaïtilingom et al., 2011) ou encore des eaux nuageuses réelles contenant l'intégralité de la microflore endogène (Vaïtilingom et al., 2013). Dans Vaïtilingom et al. (2013), les vitesses de biodégradation des quatre espèces chimiques (acides formique, acétique, formaldéhyde et H₂O₂) calculées pour la microflore du nuage sont du même ordre de grandeur que dans ce travail. Bien que notre approche présente des limitations (souche modèle, milieu artificiel, *etc*.), cette comparaison confirme que les résultats ne sont pas si éloignés de ceux qui ont été observés pour l'eau nuageuse réelle.

Permaideremperaturesx 10 ⁴ (M)x 10 ¹⁷ (mol min ⁻¹ cell ¹)1,11 + 0.229,14 ± 4,791,11 + 0.229,14 ± 4,791,85 ± 0,439,40 ± 4,244,18 ± 0,1312,74 ± 6,346,66 ± 0,1114,92 ± 5,009,43 ± 0,0511,97 ± 3,461,32 ± 0,143,53 ± 1,046,67 ± 10,216,63 ± 1,976,67 ± 0,235,83 ± 0,799,39 ± 0,246,63 ± 1,976,67 ± 0,235,83 ± 0,799,39 ± 0,246,67 ± 1,006,76 ± 0,235,83 ± 0,797,71 ± 0,296,33 ± 2,731,16 ± 0,156,62 ± 3,227,71 ± 0,296,33 ± 2,731,04 ± 0,186,46 ± 2,127,71 ± 0,296,33 ± 2,731,04 ± 0,186,46 ± 2,127,71 ± 0,296,33 ± 2,731,04 ± 0,182,00 ± 0,431,04 ± 0,182,00 ± 0,431,04 ± 0,355.99 ± 2,731,17 ± 0,751,32 ± 0,502,94 ± 0,592,20 ± 0,605°C1,21 ± 0,512,94 ± 0,592,20 ± 0,601,08 ± 0,741,79 ± 0,971,85 ± 0,2516,17 ± 8,351,18 ± 0,167,79 ± 4,331,18 ± 0,163,79 ± 2,051,22 ± 0,6017,40 ± 14,442,23 ± 0,6017,40 ± 14,442,23 ± 0,6017,40 ± 14,442,23 ± 0,6017,40 ± 14,442,23 ± 0,6017,40 ± 14,442,23 ± 0,6017,40 ± 14,442,23 ± 0,6017,40 ± 14,442,23 ± 0,6017,40 ± 14,44	Fan à ann ab iminung	Tomménatumos	Concentrations	Vitesses de biodégradation
Formiate 1.11 ± 0.22 9.14 ± 4.79 1.85 ± 0.43 9.400 ± 4.24 1.85 ± 0.43 9.400 ± 4.24 4.18 ± 0.13 12.74 ± 6.34 6.86 ± 0.11 14.92 ± 5.00 9.43 ± 0.05 11.97 ± 3.46 1.32 ± 0.14 3.53 ± 1.04 3.53 ± 1.04 3.53 ± 1.04 2.42 ± 0.42 6.44 ± 1.87 6.76 ± 0.23 5.83 ± 0.79 9.39 ± 0.24 6.57 ± 1.00 1.36 ± 0.15 6.25 ± 3.22 2.77 ± 0.30 4.90 ± 3.94 4.49 ± 0.18 6.46 ± 2.12 7.71 ± 0.29 6.33 ± 2.73 10.41 ± 0.35 5.99 ± 2.73 10.41 ± 0.35 5.99 ± 2.73 10.41 ± 0.35 5.99 ± 2.73 10.41 ± 0.59 2.20 ± 0.60 5°C 5.12 ± 0.51 2.36 ± 1.40 7.88 ± 0.09 2.09 ± 0.43 10.82 ± 0.74 1.79 ± 0.97 10.82 ± 0.74 1.79 ± 0.97 10.82 ± 0.74 1.79 ± 0.91 10.82 ± 0.74 1.79 ± 0.91 10.82 ± 0.02 1.61 ± 1	Especes chimiques	Temperatures	x 10 ⁻⁴ (M)	x 10 ⁻¹⁷ (mol min ⁻¹ cell ⁻¹)
Formiate 1.85 ± 0.43 9.40 ± 4.24 4.18 ± 0.13 12,74 ± 6,34 6,86 ± 0.11 14,92 ± 5,00 9,43 ± 0.05 11,97 ± 3,46 1,32 ± 0.14 3,53 ± 1,04 2,42 ± 0,42 6,44 ± 1,87 5°C 4,29 ± 0,21 6,63 ± 1,97 6,76 ± 0,23 5,83 ± 0,79 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 1,44 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 1,04 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 1,94 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,84 ± 0,13 1,87 × 1,43 1,94 ± 0,74 1,79 ± 0,97 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 1,94 ± 0,75 1,32 ± 0,50			1,11 ± 0,22	9,14 ± 4,79
Formiate 17°C 4,18 ± 0,13 12,74 ± 6,34 6,86 ± 0,11 14,92 ± 5,00 9,43 ± 0,05 11,97 ± 3,46 1,32 ± 0,14 3,53 ± 1,04 2,42 ± 0,42 6,44 ± 1,87 5°C 4,29 ± 0,21 6,63 ± 1,97 6,76 ± 1,02 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 17°C 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 17°C 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 17°C 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 17°C 1,36 ± 0,15 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,20 ± 0,50 2,20 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,50 2,20 ± 0,50 2,20 ± 0,50 1,98 ± 0,09 2,09 ± 0,43 1,99 ± 0,97 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,05 1,98 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,21 ± 0,71			1,85 ± 0,43	9,40 ± 4,24
Formiate 6,86 ± 0,11 14,92 ± 5,00 9,43 ± 0,05 11,97 ± 3,46 1,32 ± 0,14 3,53 ± 1,04 2,42 ± 0,42 6,43 ± 1,97 6,63 ± 1,97 6,76 ± 0,23 5,58 ± 0,79 9,39 ± 0,24 6,63 ± 1,97 6,76 ± 0,23 5,58 ± 0,79 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,99 ± 3,94 1,46 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,99 ± 3,94 1,44 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,04 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,04 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 7,81 ± 0,99 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,19 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 7,99 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 7,44 0,31 ± 0,16 7,29 ± 1,404 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 1,18 ± 0,16 7,39 ± 1,59 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 7,40 3,22 ± 10,60 17,40 3,22 ± 10,60 17,40 3,22 ± 10,60 17,40 3,22 ± 10,60 17,40 3,22 ± 10,60		17°C	4,18 ± 0,13	12,74 ± 6,34
Formiate 9,43 ± 0,05 11,97 ± 3,46 4,24 ± 0,42 6,44 ± 1,87 5°C 4,29 ± 0,21 6,64 ± 1,87 6,76 ± 0,23 5,83 ± 0,79 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,34 4,49 ± 0,18 6,46 ± 2,12 7,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,01 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,01 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,01 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,014 ± 0,35 5,90 ± 2,73 1,014 ± 0,35 5,92 ± 0,73 1,014 ± 0,35 5,92 ± 0,73 1,014 ± 0,35 5,92 ± 0			6,86 ± 0,11	14,92 ± 5,00
Formiate 1,32±0,14 3,53±1,04 5°C 1,32±0,14 3,53±1,04 6,76±0,23 6,48±1,87 4,29±0,21 6,63±1,97 6,76±0,23 5,83±0,79 9,39±0,24 6,57±1,00 1,36±0,15 6,25±3,22 2,77±0,30 4,90±3,94 4,49±0,18 6,46±2,12 7,71±0,29 6,33±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 5,99±2,73 10,41±0,35 1,32±0,50 5°C 5,12±0,51 2,36±1,40 10,8±0,59 2,00±0,03 1,8±0,50 5°C 1,20±0,14 13,20±7,23			9,43 ± 0,05	11,97 ± 3,46
Acétate 2,42 ± 0,42 6,44 ± 1,87 4,29 ± 0,21 6,63 ± 1,97 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,52 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,77 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 11,41 ± 0,35 5,59 ± 2,73 10,41 ± 0,35 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,08 ± 0,74 1,320 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,74 0,11 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,87 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 1,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,22 ± 0,	Formiate		1,32 ± 0,14	3,53 ± 1,04
5°C 4,29 ± 0,21 6,63 ± 1,97 6,76 ± 0,23 5,83 ± 0,79 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 4,49 ± 0,18 6,46 ± 2,12 7,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 7,78 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 11,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,87 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28			2,42 ± 0,42	6,44 ± 1,87
Acétate 1,76 1,36 1,15 5,83 0,79 9,39 0,24 6,57 1,00 1,36 0,15 6,25 3,22 2,77 0,30 4,90 3,34 0,490 3,34 4,49 0,18 6,46 2,12 7,71 0,29 6,33 2,73 10,41 0,35 5,99 2,20 1,060 2,94 0,59 2,20 1,060 5°C 5,12 0,51 2,36 1,02 0,60 7,29 2,09 1,04 7,88 0,09 2,09 0,43 1,08 1,02 1,08 1,02 1,02 0,60 7,29 2,09 1,03		5°C	4.29 ± 0.21	6.63 ± 1.97
Acétate 9,39 ± 0,24 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,57 ± 1,00 1,36 ± 0,15 6,57 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 4,49 ± 0,18 6,46 ± 2,12 7,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,59 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,59 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,59 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 0,03 ± 0,01 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 0,02 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,05 ± 0,01 3,22 ± 0,6			6.76 ± 0.23	5.83 ± 0.79
Acétate 1,36 ± 0,15 6,25 ± 3,22 2,77 ± 0,30 4,90 ± 3,94 4,49 ± 0,18 6,46 ± 2,12 7,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 11,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 11,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 11,7°C 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 11,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,32 ± 0,600 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,22 ± 0,600 17,40 ± 14,44 0,023 ± 0,03 2,46 ± 0,15 ± 5,15,15 0,11 ± 0,01			9.39 ± 0.24	6.57 ± 1.00
Acétate 17°C 0.75 ± 0.30 0.4,90 ± 3,94 17°C 4,49 ± 0,18 6,46 ± 2,12 7,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,041 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 5°C 5,12 ± 0,51 2,34 ± 1,40 7,78 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,65 ± 0,06 7,29 ± 2,45 17°C 1,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 17°C 1,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 17°C 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 17°C <t< td=""><td></td><td></td><td>1.36 + 0.15</td><td>6.25 + 3.22</td></t<>			1.36 + 0.15	6.25 + 3.22
Acétate 17°C 4,9 ± 0,18 6,46 ± 2,12 7,71 ± 0,29 6,33 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 5°C 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 2,54 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,22 ± 0,00 1,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 1,46 ± 2,22 ± 6,00 1,19°C 0,03 ± 0,01 <td< td=""><td></td><td></td><td>2 77 + 0 30</td><td>4 90 + 3 94</td></td<>			2 77 + 0 30	4 90 + 3 94
Acétate 1,71 ± 0,75 0,73 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 10,41 ± 0,35 5,99 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,73 ± 0,74 0,40 ± 0,18 2,73 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,05 ± 0,01 3,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,05 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,023 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,023 ± 0,03 1,88 ± 0,93		17°C	4 49 + 0 18	6 46 + 2 12
Acétate 1,71 ± 0,75 0,53 ± 2,73 1,71 ± 0,75 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 10,88 ± 0,74 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 17°C 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,444 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,01 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 2,46 ± 2,4,19 0,05 ± 0,01 3,27 ± 0,40 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 2,46 ± 2,4,19 0,04 ± 0,06 4,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 <td></td> <td>17 0</td> <td>7 71 + 0 29</td> <td>6 33 + 2 73</td>		17 0	7 71 + 0 29	6 33 + 2 73
Acétate 1,71±0,75 1,32±0,50 4,71±0,75 1,32±0,50 2,94±0,59 2,20±0,60 5°C 5,12±0,51 2,36±1,40 7,88±0,09 2,09±0,43 10,88±0,74 1,79±0,97 10,88±0,74 1,79±0,97 0,55±0,06 7,29±2,45 11°C 1,20±0,14 13,20±7,23 1,20±0,14 13,20±7,23 1,85±0,25 16,17±8,35 2,44±0,31 18,877±8,43 0,40±0,18 2,51±0,74 0,81±0,22 4,79±2,06 5°C 1,57±0,28 10,21±4,04 2,39±0,36 9,13±5,28 3,22±0,60 17,40±14,44 3,27±2,04 0,05±0,01 3,27±2,04 0,05±0,01 5,60±4,47 0,11±0,01 13,39±9,53 0,15±0,02 15,15±15,91 0,23±0,03 24,62±24,19 0,49±0,06 42,22±6,00 1,00±0,06 58,25±2,38 1,18±0,16 87,98±1,99 1,18±0,16 87,98±1,99 0,023±0,03 1,88±0,93 0,045±0,01 3,29±1,54 0,093±0,01 4,17±2,20 0,14±0,07 8,58±4,66 0,19±0,03			10 /1 + 0 35	5 99 + 2 73
Peroxyde 1,71 ± 0,73 1,32 ± 0,50 2,94 ± 0,59 2,20 ± 0,60 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 1,52 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,02 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20	Acétate		1 71 + 0 75	1 22 + 0 50
Peroxyde 2,5°C 2,54 ± 0,39 2,20 ± 0,00 5°C 5,12 ± 0,51 2,36 ± 1,40 5°C 5,78 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,25 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,32 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,32 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,05 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 0,014 ± 0,07 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 <td></td> <td></td> <td>2.04 ± 0.50</td> <td>2 20 ± 0 50</td>			2.04 ± 0.50	2 20 ± 0 50
Formaldéhyde 5°C 5,12 ± 0,31 2,36 ± 1,40 7,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 0,56 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 6/hydrogène 0,023 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 6,0045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20		F*C	2,94 ± 0,59	2,20 ± 0,00
Formaldéhyde 1,88 ± 0,09 2,09 ± 0,43 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,066 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 d'hydrogène 0,023 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 5°C 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66		50	5,12 ± 0,51	2,30 ± 1,40
Formaldéhyde 10,88 ± 0,74 1,79 ± 0,97 9,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,7°C 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,01 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,023 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20			7,88 ± 0,09	2,09 ± 0,43
Formaldéhyde 0,26 ± 0,04 4,40 ± 2,00 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,01 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 6,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			10,88 ± 0,74	1,79 ± 0,97
Formaldéhyde 17°C 0,55 ± 0,06 7,29 ± 2,45 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 1,00 ± 0,06 2,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 2,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 d'hydrogène 0,023 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			0,26 ± 0,04	4,40 ± 2,00
Formaldéhyde 17°C 1,20 ± 0,14 13,20 ± 7,23 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 3,29 ± 1,54		17°C	0,55 ± 0,06	7,29 ± 2,45
Formaldéhyde 1,85 ± 0,25 16,17 ± 8,35 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,05 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			1,20 ± 0,14	13,20 ± 7,23
Formaldéhyde 2,44 ± 0,31 18,77 ± 8,43 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 0,023 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,077 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			1,85 ± 0,25	16,17 ± 8,35
Peroxyde 0,40 ± 0,18 2,51 ± 0,74 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,03 1,48 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20	Formaldéhvde		2,44 ± 0,31	18,77 ± 8,43
S°C 0,81 ± 0,22 4,79 ± 2,06 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,01 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,014 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			0,40 ± 0,18	2,51 ± 0,74
5°C 1,57 ± 0,28 10,21 ± 4,04 2,39 ± 0,36 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ± 0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 d'hydrogène 0,023 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			0,81 ± 0,22	4,79 ± 2,06
Peroxyde 0,03 ± 0,01 9,13 ± 5,28 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ±0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84		5°C	1,57 ± 0,28	10,21 ± 4,04
No. 3,22 ± 0,60 17,40 ± 14,44 0,03 ±0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,03 1,88 ± 0,93 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			2,39 ± 0,36	9,13 ± 5,28
Peroxyde 0,03 ±0,01 3,27 ± 2,04 0,05 ± 0,01 5,60 ± 4,47 0,11 ± 0,01 13,39 ± 9,53 0,15 ± 0,02 15,15 ± 15,91 0,23 ± 0,03 24,62 ± 24,19 0,49 ± 0,06 42,22 ± 6,00 1,00 ± 0,06 58,25 ± 2,38 1,18 ± 0,16 87,98 ± 1,99 0,045 ± 0,01 3,29 ± 1,54 0,093 ± 0,01 4,17 ± 2,20 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			3,22 ± 0,60	17,40 ± 14,44
Peroxyde $0,05 \pm 0,01$ $5,60 \pm 4,47$ $0,11 \pm 0,01$ $13,39 \pm 9,53$ $0,15 \pm 0,02$ $15,15 \pm 15,91$ $0,23 \pm 0,03$ $24,62 \pm 24,19$ $0,49 \pm 0,06$ $42,22 \pm 6,00$ $1,00 \pm 0,06$ $58,25 \pm 2,38$ $1,18 \pm 0,16$ $87,98 \pm 1,99$ $0,023 \pm 0,03$ $1,88 \pm 0,93$ $0,045 \pm 0,01$ $3,29 \pm 1,54$ $0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$			0,03 ±0,01	3,27 ± 2,04
Peroxyde $0,11 \pm 0,01$ $13,39 \pm 9,53$ $0,15 \pm 0,02$ $15,15 \pm 15,91$ $0,23 \pm 0,03$ $24,62 \pm 24,19$ $0,49 \pm 0,06$ $42,22 \pm 6,00$ $1,00 \pm 0,06$ $58,25 \pm 2,38$ $1,18 \pm 0,16$ $87,98 \pm 1,99$ $0,023 \pm 0,03$ $1,88 \pm 0,93$ $0,045 \pm 0,01$ $3,29 \pm 1,54$ $0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$			0,05 ± 0,01	5,60 ± 4,47
Peroxyde $0,15 \pm 0,02$ $15,15 \pm 15,91$ $0,23 \pm 0,03$ $24,62 \pm 24,19$ $0,49 \pm 0,06$ $42,22 \pm 6,00$ $1,00 \pm 0,06$ $58,25 \pm 2,38$ $1,18 \pm 0,16$ $87,98 \pm 1,99$ $0,023 \pm 0,03$ $1,88 \pm 0,93$ $0,045 \pm 0,01$ $3,29 \pm 1,54$ $0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$			0,11 ± 0,01	13,39 ± 9,53
Peroxyde $0,23 \pm 0,03$ $24,62 \pm 24,19$ $0,49 \pm 0,06$ $42,22 \pm 6,00$ $1,00 \pm 0,06$ $58,25 \pm 2,38$ $1,18 \pm 0,16$ $87,98 \pm 1,99$ $0,023 \pm 0,03$ $1,88 \pm 0,93$ $0,045 \pm 0,01$ $3,29 \pm 1,54$ $0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$		17%0	0,15 ± 0,02	15,15 ± 15,91
Peroxyde $0,49 \pm 0,06$ $42,22 \pm 6,00$ $1,00 \pm 0,06$ $58,25 \pm 2,38$ $1,18 \pm 0,16$ $87,98 \pm 1,99$ d'hydrogène $0,023 \pm 0,03$ $1,88 \pm 0,93$ $0,045 \pm 0,01$ $3,29 \pm 1,54$ $0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$		1/0	0,23 ± 0,03	24,62 ± 24,19
Peroxyde $1,00 \pm 0,06$ $58,25 \pm 2,38$ d'hydrogène $1,18 \pm 0,16$ $87,98 \pm 1,99$ 0,023 \pm 0,03 $1,88 \pm 0,93$ 0,045 \pm 0,01 $3,29 \pm 1,54$ 0,093 \pm 0,01 $4,17 \pm 2,20$ 0,14 \pm 0,07 $8,58 \pm 4,66$ 0,19 \pm 0,03 $14,67 \pm 7,84$			0,49 ± 0,06	42,22 ± 6,00
Peroxyde $1,18 \pm 0,16$ $87,98 \pm 1,99$ d'hydrogène $0,023 \pm 0,03$ $1,88 \pm 0,93$ $0,045 \pm 0,01$ $3,29 \pm 1,54$ $0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$			1,00 ± 0,06	58,25 ± 2,38
d'hydrogène $0,023 \pm 0,03$ $1,88 \pm 0,93$ $0,045 \pm 0,01$ $3,29 \pm 1,54$ $0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$	Peroxyde		1,18 ± 0,16	87,98 ± 1,99
$\mathbf{5^{\circ}C} \qquad \begin{array}{c c} 0,045 \pm 0,01 & 3,29 \pm 1,54 \\ \hline 0,093 \pm 0,01 & 4,17 \pm 2,20 \\ \hline 0,14 \pm 0,07 & 8,58 \pm 4,66 \\ \hline 0,19 \pm 0,03 & 14,67 \pm 7,84 \\ \end{array}$	d'hydrogène		0,023 ± 0,03	1,88 ± 0,93
$0,093 \pm 0,01$ $4,17 \pm 2,20$ $0,14 \pm 0,07$ $8,58 \pm 4,66$ $0,19 \pm 0,03$ $14,67 \pm 7,84$			0,045 ± 0,01	3,29 ± 1,54
5°C 0,14 ± 0,07 8,58 ± 4,66 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			0,093 ± 0.01	4,17 ± 2,20
5°C 0,19 ± 0,03 14,67 ± 7,84			0,14 ± 0,07	8,58 ± 4,66
		5°C	0,19 ± 0.03	14.67 ± 7.84
0.58 ± 0.03 31.25 ± 4.03			0.58 ± 0.03	31.25 + 4.03
1.07 + 0.08 49 27 + 1.65			1.07 + 0.08	49.27 + 1.65
1.45 + 0.01 54.28 + 2.78			1.45 ± 0.01	54.28 + 2.78

Tableau 16: Vitesses de biodégradation pour chaque compose chimique (formiate, acétate, formaldéhyde, H_2O_2) pour chaque concentration en susbtrat à deux températures (5°C et 17°C). Les valeurs sont moyennées à partir des trois réplicats réalisés. Les écarts-types ont été calculés et démontrent une bonne reproductibilité des mesures.

3.3.2. TRAVAIL DE MODELISATION

3.3.2.1. CONDITIONS INITIALES

Pour ce travail, un scénario chimique en phase gaz représentatif de conditions où les concentrations en NO_x sont faibles a été choisi. Une première simulation d'une durée de 31 jours est réalisée avec le mécanisme en phase gaz uniquement, dans le but d'avoir un équilibre chimique photo-stationnaire. Les concentrations initiales en phase gaz sont adaptées du travail de McNeill et al. (2012). La phase aqueuse apparait à midi au $31^{\text{ème}}$ jour de simulation et dure 12h. La composition chimique de la phase aqueuse du nuage est initialisée avec 1 µM de fer. Cette valeur est représentative des concentrations mesurées dans les eaux nuageuses de type continental (Deguillaume et al., 2014). Les conditions chimiques du scénario estival sont identiques au travail présenté en section 2.1.5.1, Tableau 9 (Mouchel-Vallon et al., 2017). La taille des gouttelettes d'eau nuageuse est fixée à 10 µm et le contenu en eau liquide est égal à 3 x 10⁻⁷ vol/vol tout au long de la simulation. La valeur initiale du pH est fixée à 4 et est libre d'évoluer dans le temps.

La concentration en radicaux hydroxyles est un paramètre clé puisqu'elle détermine le pouvoir oxydant du nuage. Les modèles numériques tendent à surestimer les concentrations de ce radical dans l'eau nuageuse par rapport aux mesures. Ainsi, les espèces organiques dissoutes qui proviennent de la phase gaz et dont la réactivité n'est pas considérée dans le modèle ont chacune une réactivité avec le radical hydroxyle dans le mécanisme en phase aqueuse. Chacune de ces espèces réagit avec le radical HO[•] avec une constante cinétique k = 3.8×10^8 M⁻¹ s⁻¹, valeur proposée par Arakaki et al. (2013) qui a estimé le puits de HO[•] aqueux par le carbone organique dissout (COD). Cela permet de considérer le piégeage des radicaux hydroxyles par la matière organique.

Les simulations réalisées représentent deux saisons (cas estival et cas hivernal). Dans le cas hivernal, les émissions d'isoprène sont réduites à $4,5 \times 10^6$ molec cm⁻³ s⁻¹ (Tableau 17). La température et le flux actinique sont différents dans les deux cas pour simuler cet effet saisonnier. Dans le cas estival, le flux actinique à midi est 1,5 fois plus fort que dans le cas hivernal (Tableau 18). La température est fixée à 17°C dans le cas estival contre 5°C pour la condition hivernale. Ces deux températures sont identiques à la température maintenue en laboratoire pour évaluer les vitesses de biodégradation. Un test de sensibilité dans lequel la concentration en fer en phase aqueuse est égale à 0 μ M a été réalisé. Cela conduit à une réduction de la concentration en phase aqueuse des radicaux HO[•]. Les différentes simulations réalisées dans cette étude sont résumées dans le Tableau 18.

	Raport de	Cas esti	val	Cas hivernal		
Espèces en phase gaz	mélange initial (ppb)	Emissions (molec cm ⁻³ s ⁻¹)	Dépôts (s ⁻¹)	Emissions (molec cm ⁻³ s ⁻¹)	Dépôts (s ⁻¹)	
SO ₂	1	2,91 × 10 ⁵	1 × 10 ⁻⁵	2,91 × 10 ⁵	1×10^{-5}	
NO	-	2,86 × 10 ⁵	-	2,86 × 10 ⁵	-	
NO ₂	0,3	-	4×10^{-6}	-	4×10^{-6}	
N ₂ O ₅	-	-	2 × 10 ⁻⁵	-	2 × 10 ⁻⁵	
HNO ₃	0,3	-	2 × 10 ⁻⁵	-	2×10^{-5}	
O ₃	40	-	4×10^{-6}	-	4×10^{-6}	
H ₂ O ₂	1	-	1×10^{-4}	-	1×10^{-4}	
CH_4	$1,7 \times 10^{3}$	-	-	-	-	
CO ₂	3,57 × 10 ⁵	-	-	-	-	
CO	$1,5 \times 10^{2}$	3,7 × 10 ⁶	1×10^{-6}	3,7 × 10 ⁶	1×10^{-6}	
Isoprène	1	$7,50 \times 10^{6}$ ^(a)	-	$4,5 \times 10^{6}$ ^(a)	-	
Dihydroxybutanone	-	-	5 × 10 ⁻⁵	-	1×10^{-5}	
MACR	-	-	5 × 10 ⁻⁵ -		1×10^{-5}	
MVK	-	-	5 × 10 ⁻⁵	-	1×10^{-5}	
Glyoxal	0,1	-	5 × 10 ⁻⁵	-	1×10^{-5}	
Méthylglyoxal	0,1	-	5 × 10 ⁻⁵	-	1×10^{-5}	
Glycolaldéhyde	-	-	5 × 10 ⁻⁵	-	1×10^{-5}	
Acétaldéhyde	0,1	$3,17 \times 10^{3}$	5 × 10 ⁻⁵	$3,17 \times 10^{3}$	1×10^{-5}	
Formaldéhyde	0,5	3,03 × 10 ³	5 × 10 ⁻⁵	3,03 × 10 ³	1×10^{-5}	
Acétone	0,1	8,92 × 10 ³	5 × 10 ⁻⁵	8,92 × 10 ³	1×10^{-5}	
Acide pyruvique	-	-	5 × 10 ⁻⁵	-	1×10^{-5}	
Acide acétique	1 × 10 ⁻³	$3,35 \times 10^{3}$	5 × 10 ⁻⁵	3,35 × 10 ³	1×10^{-5}	
Acide formique	-	- 5 × 10 ⁻⁵ -		1×10^{-5}		
Méthanol	2	1,07 \times 10 ⁴ 5 \times 10 ⁻⁵ 1,07 \times 10 ⁴		1 × 10 ⁻⁵		
Méthylhydroperoxyde	0,01	$3,35 \times 10^{3}$	5 × 10 ⁻⁶	$3,35 \times 10^3$	5×10^{-6}	
^(a) =0 à minuit						
Espèce en phase aqueuse	Concentration initiale (µM)					
Fe ²⁺	1					

Tableau 17: Scénarios chimiques utilisés pour la simulation en phase gazeuse de 31 jours pour le cas estival et le cas hivernal et concentration initiale de fer en phase aqueuse ajoutée pour la simulation de l'évènement nuageux qui suit Mouchel-Vallon et al. (2017) ; adapté du scénario chimique de McNeill et al. (2012).

Conditions	Ref-sum	Ref-sum- bio	No-iron- sum	No-iron- sum-bio	Ref-win	Ref-win- bio	No-iron- win	No-iron- win-bio
Scénario chimique	Eté	Eté	Eté	Eté	Hiver	Hiver	Hiver	Hiver
Température (°C)	17	17	17	17	5	5	5	5
LWC (vol/vol)	3,0 x 10 ⁻⁷							
Rayon des gouttelettes (μm)	10	10	10	10	10	10	10	10
Concentration en Fe ²⁺ (µM)	1	1	0	0	1	1	0	0

Tableau 18: Conditions physico-chimiques des différentes simulations : paramètres environnementaux, scénario chimique, propriétés microphysiques, concentration en fer en phase aqueuse.

3.3.2.2. Effet des cinetiques de biodegradation sur la chimie nuageuse simulee

a) Simulation du cas estival

Les résultats du cas estival (Ref-sum) ont été présentés en sections 2.1.5.2 et 2.1.5.3 du chapitre 2. Cette simulation a démontré que la réactivité de la phase aqueuse décrite dans le mécanisme CLEPS 1.0 conduit à une transformation efficace des composés organiques à travers la fragmentation et la fonctionnalisation des molécules. L'oxydation observée durant la simulation est due à la formation du radical hydroxyle en phase aqueuse. Sa concentration dans cette phase atteint un pic à 3,0 x 10⁻ ¹⁴ M et décroit pour atteindre la valeur de 2,5 x 10⁻¹⁵ M durant la nuit. La Figure 58 représente les vitesses des voies principales de production et de destruction des radicaux HO[•] (mol L⁻¹ s⁻¹). Ceux-ci sont principalement produits par la réactivité du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (sa photolyse et la réaction de Fenton et par son transfert de la phase gaz durant les premières heures de l'évènement nuageux. Le fer est principalement sous son état d'oxydation +II en journée (approximativement 70% en moyenne du fer total). Cela est dû à l'efficacité des réactions du Fe(III) avec HO₂[•]/O₂^{•-} qui convertit le Fe(III) en Fe(II). Durant la nuit, ce ratio décroit à 60% en moyenne. La concentration de l'ion ferryle FeO²⁺ est d'environ 10⁻⁹ M. Elle résulte de la réaction du Fe²⁺ avec l'ozone dissout. La concentration en fer-oxalate n'est pas significative à cause de la faible production aqueuse d'oxalate. Les radicaux nitrates sont produits dans le scénario chimique mais les concentrations sont faibles (de 5,3 x 10⁻¹⁴ M durant la nuit à 9,0 x 10⁻¹⁵ M en journée) en raison du scénario choisi. Ils ne contribuent pas de manière significative à la production/destruction des composés organiques dans le scénario.



Figure 58: Evolution temporelle des sources et des puits des radicaux HO^{*} sur la période nuageuse pour la simulation Refsum. La nuit est indiquée en grisé.

L'oxydation de l'isoprène conduit à la production de méthylglyoxal (MGLY), de glyoxal (GLY), d'acroléine (ACR), de méthacroléine (MACR) et de méthylvinylecétone (MVK) qui sont efficacement transférés dans la phase aqueuse à cause de leur solubilité et de leur réactivité. En fin de simulation, la concentration totale de matière organique dissoute est égale à 0,76 mM correspondant à une concentration massique de 30 mgC L⁻¹. L'oxydation conduit à la production d'acides carboxyliques à travers la réactivité en phase aqueuse puisque les résultats ont montré que la concentration totale d'acides organiques dans les deux phases est doublée en une heure par la phase aqueuse. L'importante production en phase aqueuse de certaines espèces chimiques aboutit à leur dégazage vers la phase gaz, ce qui contribue à augmenter leur rapport de mélange gazeux par rapport aux simulations "ciel clair", *i.e.*, sans nuage. Cela est particulièrement visible pour les acides acétique et formique car leur rapport de mélange gazeux est supérieur d'un facteur 1,5 et 1,7 respectivement en fin de simulation par rapport à des conditions sans nuage. L'évènement nuageux ne conduit pas à des modifications importantes du rapport de mélange du formaldéhyde en phase gaz. Cette espèce est produite en phase aqueuse et est retransférée en phase gaz, ce qui permet de maintenir le rapport de mélange obtenu lors des conditions sans évènement nuageux. Le peroxyde d'hydrogène gazeux est initialement efficacement transféré dans la phase aqueuse et réagit avec les sulfites résultant du SO₂ dissout. Lorsque les sulfites sont transformés dans la phase aqueuse en sulfate, le peroxyde d'hydrogène est ensuite transféré en phase gaz puisqu'il est efficacement produit par la réactivité en phase aqueuse. Cela conduit à une amélioration du rapport de mélange gazeux de H_2O_2 à la fin de la simulation d'un facteur 1,4 en comparaison avec la simulation sans nuage.

La Figure 59 montre l'évolution temporelle des concentrations en H_xO_y (HO[•], HO₂[•]/O₂[•], H₂O₂), du formaldéhyde et des acides formique et acétique pour les simulations Ref-sum et Ref-sum-bio. Afin d'analyser l'importance relative de chaque réaction chimique, de l'activité biologique et des échanges entre les phases gaz et aqueuse dans le bilan chimique des espèces ciblées, les vitesses de production et de destruction (M s⁻¹) de chaque processus bio-physico-chimiques en fonction du temps ont été suivies pour deux périodes : en journée (12h – 18h45 en été et 12h – 17h45 en hiver) et la nuit (18h45 -12h en été et 17h45 – 12h en hiver) (Figure 61, Figure 62, Figure 65, Figure 66). Les contributions relatives moyennées sur ces deux périodes des différentes voies sont indiquées en %

sur les figures. Pour certaines espèces chimiques, lorsque le transfert de masse est important durant les premiers pas de temps de la simulation, sa valeur de flux n'est pas considérée dans le calcul car il contribue à un pourcentage dominant dans le bilan total. En ne considérant pas le transfert de masse durant les quelques premières minutes de la simulation, nous avons ainsi accès à la contribution de la réactivité en phase aqueuse et à l'activité biologique qui contrôle l'évolution des espèces chimiques après leur dissolution rapide depuis la phase gazeuse. La production et la destruction totale de chaque espèce chimique ont également été calculées pour simulation en multipliant les vitesses de production et de destruction globales par la durée de la simulation.





En phase aqueuse, l'acide formique est premièrement transféré de la phase gaz à la phase aqueuse par le transfert de masse puis est produit (de 2 à 4,1 μ M) par l'oxydation en phase aqueuse du formaldéhyde (41,8%), du glyoxal (36,5%) et du glycolaldéhyde (13,2%) en journée (12h00-18h45) (Figure 61). L'acide formique est dégazé en journée ce qui représente le puits principal (78,4%). Les autres puits sont l'oxydation de l'acide formique par le radical HO[•] (4,9%) et l'ion ferryle (16,6%). La contribution de l'ion ferryle devient dominante à cause de la concentration en radicaux HO[•] relativement faible et du fort contenu en fer. Durant la nuit (Figure 62), sa concentration décroit car les sources par l'oxydation deviennent moins efficaces en raison de la diminution de la concentration en radicaux HO[•]. Les principaux puits de l'acide formique en condition nocturne sont sa réaction avec l'ion ferryle (47,0%) et son transfert dans la phase gaz (49,3%). La contribution du transfert de masse décroit car la production aqueuse d'acide formique est moins efficace. En conséquence, la phase aqueuse n'est pas saturée en acide formique contrairement aux conditions diurnes.

L'acide acétique est lentement consommé durant la simulation après une augmentation pendant les premières minutes. Sa concentration varie entre 1,6 et 0,8 μ M. Cette concentration est plutôt faible

mais dans la gamme des concentrations mesurées dans l'eau nuageuse (Deguillaume et al., 2014). Cela peut être expliqué par la faible concentration en phase gaz qui est approximativement égale à 0,08 ppb quand le nuage apparaît. En phase aqueuse, l'acide acétique est produit par l'oxydation de l'hydroxybutanedione (47.8%) et de l'acide pyruvique (44.8%) par HO[•]. L'hydroxybutanedione est produit dans l'oxydation du méthylvinylecétone (MVK) qui est le premier produit d'oxydation de l'isoprène. L'acide pyruvique résulte de l'oxydation du méthylglyoxal, de l'acide lactique et de l'oxydation de composés à quatre atomes de carbone. Cette production sursature la phase aqueuse en acide acétique qui est transféré en phase gaz. Le transfert de masse représente le puits le plus important d'acide acétique aqueux (approximativement 100%) durant la totalité de la simulation. La nuit, la production aqueuse d'acide acétique est environ dix fois plus faible mais le transfert de masse dans la phase gaz reste le puits principal (100%). En conséquence, le nuage agit comme une source d'acide acétique pour la phase gazeuse. Ce résultat est en accord avec ceux de Tilgner et al. (2013) qui utilisent le mécanisme en phase aqueuse CAPRAM. En conditions non polluées (similaire à notre scénario), les deux tiers de l'acide acétique sont produits dans les gouttelettes de nuage et passent en phase gazeuse.

Le formaldéhyde est continuellement produit et atteint une concentration aqueuse de 2,6 μ M en fin de simulation. Les voies les plus importantes qui produisent le formaldéhyde sont l'oxydation du glycolaldéhyde, (40,1%), de l'hydroxybutanedione (26,5%), et de l'acide glycolique (20,4%) par le radical hydroxyle. Une partie de cette production en phase aqueuse est transférée en phase gazeuse, ce qui représente le puits le plus important de formaldéhyde (94,9%) ainsi que son oxydation par HO[•] (5%) en journée. La nuit, le transfert de masse est moins dominant (68,1%) car le formaldéhyde est dégradé de façon moins efficace dans la phase gaz. Toutefois, ces puits ne contrebalancent pas la production en phase aqueuse durant la simulation.

 H_2O_2 est un composé clé dans l'évaluation de la capacité oxydante de l'eau nuageuse. Ce composé interagit avec des radicaux à courte durée de vie comme $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet^{\bullet}}$ et HO^{\bullet} est un composé clé dans la chimie du fer (Deguillaume et al. 2005). Dans notre simulation, H_2O_2 augmente durant les quatre premières heures pour atteindre une concentration maximale de 160 µM et décroit ensuite jusqu'à minuit à une valeur de 40 µM. Le peroxyde d'hydrogène est principalement produit par la réaction entre Fe²⁺ et $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet^{\bullet}}$ et par la self réaction de $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet^{\bullet}}$. Une partie de H_2O_2 est transférée en phase gaz, ce qui représente un puits significatif (54,4% en journée). H_2O_2 est également consommé par la réactivité en phase aqueuse à travers la réaction de Fenton (Fe²⁺ + H_2O_2) et la réaction de H_2O_2 est contrôlée par l'efficacité relative variant au cours de la simulation de ces puits et sources.

La Figure 60 représente le bilan des sources et des puits du peroxyde d'hydrogène durant la simulation Ref-sum. A 16h, la vitesse totale de destruction de H_2O_2 devient plus forte que la vitesse totale de production à cause de la baisse des concentrations en $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ impliqués dans la production de H_2O_2 . Ces conclusions sont similaires à celles du travail de modélisation de Tilgner et al. (2013). Dans cette étude, la réaction entre Fe²⁺ et $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ agit comme la source principale pour H_2O_2 dans la phase aqueuse en journée. Le peroxyde d'hydrogène est ensuite transféré en phase gaz, et le nuage agit donc comme une source de H_2O_2 dans la phase gazeuse.



Figure 60: Vitesses de production et de destruction principales de H_2O_2 dans la phase aqueuse pour la simulation Refsum. A) Contribution individuelle de chaque réaction; B) Somme des sources et des puits. Les puits sont tracés en valeurs positives pour une meilleure visibilité du régime chimique. La nuit est indiquée en grisé.

Les acides acétique, formique, le formaldéhyde et H₂O₂ sont efficacement produits dans le scenario estival par la réactivité en phase aqueuse, ce qui conduit à un transfert efficace de ces espèces dans la phase gaz. Dans ce contexte, la dégradation par HO[•] des trois composés organiques représente un puits mineur pour la phase aqueuse. Il demeure toutefois le puits le plus efficace si l'on considère seulement la réactivité chimique aqueuse. Quand la biodégradation de ces espèces chimiques est considérée dans le modèle, l'évolution temporelle de leur concentration est modifiée et l'efficacité du transfert de masse est perturbée par ce puits additionnel. Ce nouveau puits n'est pas dépendant du flux actinique. A la fin de la simulation Ref-sum-bio, la concentration en acide formique est réduite d'un facteur 1,3 par rapport au cas Ref-sum. L'acide acétique est moins impacté, la diminution de sa concentration est seulement réduite d'un facteur 1,14. Les concentrations de formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène ne sont pas modifiées de manière significative par l'ajout de la biodégradation. L'effet est plus important pour l'acide formique car la vitesse de biodégradation calculée à 17°C pour la gamme des concentrations en acide formique est plus élevée que celle calculée pour les autres composés (2,8 x 10⁻¹⁰ M s⁻¹ pour l'acide formique contre 9,8 x 10⁻ ¹¹ M s⁻¹ pour l'acide acétique en moyenne sur la simulation). L'acide formique en journée est dégradé par les microorganismes de manière significative (24,5%) et le transfert de masse est réduit de 78,4% à 56,5%. Durant la nuit, cet effet est même amplifié avec le processus de biodégradation qui devient dominant (64,2%) et le transfert de masse devient négligeable (1%). Des conclusions similaires

peuvent être faites pour l'acide acétique. En journée, les bactéries sont responsables de la dégradation de l'acide acétique à hauteur de 39,8% et à hauteur de 72,4% la nuit. La biodégradation du formaldéhyde n'est pas compétitive en journée (0,6%) mais devient plus forte la nuit (13,4%). La dégradation du formaldéhyde est toujours conduite par le transfert de masse et par l'oxydation des radicaux HO[•] durant la simulation. La biodégradation du formaldéhyde produit du méthanol et de l'acide formique mais cette production n'est pas suffisamment importante pour modifier le bilan chimique de ces deux espèces. Enfin, l'activité biologique dégrade H_2O_2 durant le jour et la nuit mais de façon plus faible (7% et 11,4% respectivement).



Figure 61: Représentation des sources et puits d'acides formique et acétique, du formaldéhyde et de H_2O_2 sur la période 12h00 – 18h45. Les contributions relatives (%) de chaque réaction contribuant à la production/destruction totale des espèces étudiées sont indiquées. La production et destruction totale sont indiquées à droite de la figure. MT: Transfert de masse. En rouge : Ref-sum; En vert : Ref-sum-bio.



Figure 62: Représentation des sources et puits d'acides formique et acétique, du formaldéhyde et de H_2O_2 sur la période 18h45 – 12h00. Les contributions relatives (%) de chaque réaction contribuant à la production/destruction totale des espèces étudiées sont indiquées. La production et destruction totale sont indiquées à droite de la figure. MT: Transfert de masse. En rouge : Ref-sum; En vert : Ref-sum-bio.

b) Etude du cas hivernal et différences entre les deux saisons simulées

Comme souligné en section 3.3.2.1, les simulations hivernales (Ref-win et Ref-win-bio) diffèrent des simulations estivales par leur température (5°C et 17°C), le flux actinique (divisé par un facteur 1,5 à midi en hiver par rapport à l'été) et le scénario chimique car les émissions d'isoprène sont réduites en hiver d'un facteur 1,67. La Figure 63 présente l'évolution temporelle de la concentration des H_xO_y , du formaldéhyde, et des acides acétique et formique. Les principales sources et les principaux puits des trois composés organiques mentionnés ci-dessus et de H_2O_2 sont résumés en Figure 65 et Figure 66. Les contributions des réactions et du transfert de masse dans la production et la destruction des espèces étudiées ont été moyennées sur la journée (12h-17h45) (Figure 65) et en conditions nocturnes (17h45 – 12h) (Figure 66) comme précédemment pour le cas estival. Les contributions relatives de la simulation Ref-win apparaissent en rouge et celles de la simulation Ref-win-bio en vert.



Figure 63: Evolution temporelle des concentrations des H_xO_y (HO[•], HO₂[•]/O₂[•] et H_2O_2) et des composés organiques (acide formique, acide acétique et formaldéhyde) pour le cas de référence en hiver sans (Ref-win) et avec les vitesses de biodégradation (Ref-win-bio). La nuit est indiquée en grisé.

Globalement, l'évolution temporelle des six espèces ciblées présente un comportement similaire à celui observé pour le cas estival. La première différence concerne la concentration en radicaux HO[•] qui est trois fois moins importante en hiver (valeur maximale égale à $1,2 \times 10^{-14}$ M) qu'en été. La Figure 64 représente les vitesses des voies principales de production et de destruction des radicaux HO[•] (mol L⁻¹ s⁻¹) pour la simulation Ref-win. La source par le transfert de masse des radicaux HO[•] de la phase gaz à la phase aqueuse décroit fortement en hiver, ce qui explique principalement cette diminution en concentration. En effet, les conditions de photolyse sont moins propices à la formation des radicaux HO[•] en hiver. La spéciation du fer diffère légèrement du cas estival mais le Fe(II) prédomine toujours (90% durant le jour et 70% pour la nuit).



Figure 64: Evolution temporelle des sources et des puits des radicaux HO[•] sur la période nuageuse our la simulation Refwin. La nuit est indiquée en grisé.

Dans la première partie de la simulation, l'acide formique est transféré depuis la phase gaz à la phase aqueuse pour atteindre une valeur de 11 μ M et est ensuite produit en journée par réactivité dans la phase aqueuse (oxydation de précurseurs organiques comme pour le cas estival). La concentration en phase gaz d'acide formique est plus forte dans le cas hivernal (approximativement 0,22 ppb contre 0,10 ppb dans le cas estival), ce qui explique sa dissolution efficace dans la phase aqueuse au début de la simulation. En revanche, les puits d'acide formique sont différents en hiver. En effet, le transfert d'acide formique vers la phase gaz n'est plus dominant (16,4%) (Figure 65). Comme la concentration d'acide formique dans le gaz est plus importante en hiver et comme la production aqueuse de formique est moins efficace. Le puits principal est par conséquent l'ion ferryle FeO²⁺ (73,8%). La contribution des radicaux HO[•] est moins importante en hiver à cause de leur plus faible concentration. Durant la nuit, l'acide formique est dégradé principalement par l'ion ferryle (94,1%). Le transfert de masse est inversé et représente une source majeure d'acide formique dans la phase aqueuse inversé et représente une source majeure d'acide formique dans la phase aqueuse la principalement par l'ion ferryle (94,1%). Le transfert de masse est inversé et représente une source majeure d'acide formique dans la phase aqueuse (37,8%) qui est maintenant sous saturée en acide formique.

L'évolution temporelle de l'acide acétique est similaire au cas estival. Après une rapide augmentation de la concentration d'acide formique en phase aqueuse suite à sa dissolution à partir de la phase gaz, celui-ci est continuellement consommé pendant la simulation. Cette dégradation est due à son transfert de masse dans la phase gaz durant la totalité de la simulation. La seule différence entre le cas estival et le cas hivernal est liée aux sources d'acide acétique qui sont distribuées différemment. La réaction entre l'acide pyruvique et H_2O_2 est maintenant la source dominante (73,5% durant le jour et 80,7% durant la nuit). Cela est dû à la diminution de la concentration en radicaux HO[•] en hiver et à la concentration de H_2O_2 qui demeure constante dans le cas hivernal par rapport au cas estival.

Le comportement chimique hivernal du formaldéhyde est également similaire à ce qui a été observé pour le scénario estival. La seule différence concerne le transfert de masse à partir de la phase aqueuse dans la phase gaz qui est moins important en journée et devient même négligeable durant la nuit. Cela est dû à la concentration gazeuse de formaldéhyde qui est plus forte dans le cas hivernal (approx 3,75 ppb à 18h en hiver) et permet d'avoir une forte concentration dans la phase aqueuse. En conséquence, l'oxydation du formaldéhyde par HO[•] devient le puits principal durant la nuit.

Enfin, la concentration en H_2O_2 présente le même profil que dans le cas estival. Les valeurs atteignent un maximum de 150 μ M comme dans le cas estival mais décroit plus faiblement après 17h pour atteindre 60 μ M. Les flux de production et de destruction sont distribués de manière similaire au cas estival.

Quand on considère les vitesses de biodégradation (Ref-win-bio), l'effet sur le bilan chimique des espèces ciblées est globalement moins important que dans le scénario été. Cela est principalement dû aux vitesses de biodégradation qui sont plus faibles dans le cas hivernal (5°C) par rapport au cas estival (17°C) (Tableau 16). Dans ce scénario, le transfert de masse entre les phases gaz et aqueuse conduit également le bilan chimique des espèces ciblées. Même si les vitesses de production de HO[•] sont faibles en hiver, la diminution de la vitesse de biodégradation induit une biodégradation des composés chimiques moins efficace. L'effet de la biodégradation est principalement visible sur l'acide formique avec une diminution significative de la concentration d'un facteur 1,1 en fin de la simulation. La concentration en peroxyde d'hydrogène est également réduite en fin de la simulation d'un facteur 1,2 lorsque l'activité biologique est considérée dans le modèle. En journée, l'acide formique est dégradé par l'activité biologique pour environ 12,0% durant le jour et 17,3% durant la nuit. Pour l'acide acétique, le transfert de masse reste le puits dominant mais la vitesse de biodégradation est plus efficace que la dégradation par HO[•] et ce, même durant le jour (0,3% pour HO[•] et 5,9% pour la biodégradation). Pour le formaldéhyde, sa biodégradation est aux alentours de 8,8% en journée et entre en compétition avec l'oxydation par HO[•]. Durant la nuit, la biodégradation du formaldéhyde et sa dégradation par le radical HO[•] sont des puits majeurs (48,3% pour la biodégradation et 49,3% pour HO[•]). Le peroxyde d'hydrogène est également biodégradé de manière significative (6,6% durant le jour et 11,3% durant la nuit).



Figure 65: Représentation des sources et puits d'acides formique et acétique, du formaldéhyde et de H_2O_2 sur la période 12h00 – 17h45. Les contributions relatives (%) de chaque réaction contribuant à la production/destruction totale des espèces étudiées sont indiquées. La production et destruction totale sont indiquées à droite de la figure. MT: Transfert de masse. En rouge : Ref-win; En vert : Ref-win-bio.



Figure 66: Représentation des sources et puits d'acides formique et acétique, du formaldéhyde et de H_2O_2 sur la période 17h45 – 12h00. Les contributions relatives (%) de chaque réaction contribuant à la production/destruction totale des espèces étudiées sont indiquées. La production et destruction totale sont indiquées à droite de la figure. MT: Transfert de masse. En rouge : Ref-win; En vert : Ref-win-bio.

c) Test de sensibilité sur la chimie du fer

Un test de sensibilité a été réalisé sur le fer qui représente l'une des incertitudes majeures dans l'évaluation de la capacité oxydante de la phase aqueuse du nuage. Le fer est un composé clé dans les modèles de chimie du nuage puisqu'il conduit à la production de radicaux HO[•] et qu'il intervient dans les cycles impliquant les radicaux HO2°/O2°. Dans nos scénarios chimiques par exemple, le fer produit le radical HO[•] à travers la réaction de Fenton principalement et à travers la photolyse de complexes de fer aqueux. D'autres études de modélisation confirment ces voies de production comme le travail de Tilgner and Herrman (2010) et Tilgner et al. (2013) avec le mécanisme en phase aqueuse CAPRAM. Cependant, des campagnes de mesures tendent à argumenter qu'une majeure partie du fer est complexé par la matière organique présente dans ce milieux comme les carboxylate dont l'oxalate, principalement (Long et al.2013 ; (Weller et al. 2013, 2014) ou par d'autres molécules comme les sidérophores produits par les microorganismes (Vinatier et al., 2016). Cette complexation pourrait entraîner une réduction de l'efficacité du fer dans la production des radicaux HO[•] et dans la participation à la capacité oxydante du nuage (Bianco et al., 2015). L'objectif de ce test est d'évaluer l'effet des vitesses de biodégradation lorsque la réactivité du fer est négligeable (concentration égale à 0 μM) dans les deux scénarios (été/hiver) et en considérant ou non les vitesses de biodégradation. Quatre nouvelles simulations ont été réalisées : No-iron-sum, No-iron-win, No-iron-sum-bio, et Noiron-win-bio. Des analyses des flux de production et de destruction ont été réalisées pour ces simulations de la même manière que celles présentées pour les simulations de référence ("Ref").

Les concentrations des espèces ciblées (formique, acétique, formaldéhyde, et H_2O_2) présentent des évolutions temporelles similaires par rapport aux simulations correspondantes avec fer. La Figure 67 présente l'évolution temporelle de la concentration en radicaux HO[•] pour les quatre simulations sans contribution de l'activité microbienne. Lorsque le fer est considéré comme totalement complexé et non réactif, la concentration en radicaux hydroxyles est modifiée et son profil temporel évolue différemment. La concentration maximale en radicaux HO[•] est obtenue à midi (3,5 x 10⁻¹⁴ M en été, et 1,5 x 10⁻¹⁴ M en hiver en considérant ou non les vitesses de biodégradation) et décroit en fonction du temps. Lorsque le fer est considéré, le maximum de HO[•] est atteint autour de 14h (Figure 67). Cette différence est due à la réaction de Fenton qui maintient un flux de production significatif de HO[•] après midi. Sans le fer, le flux total de production de radicaux HO[•] dans la simulation est réduit.



Figure 67: Evolution temporelle de la concentration en radicaux HO[•] dans la phase aqueuse pour les simulations estivales ("sum") et hivernales ("win"), en considérant ("Ref") ou non ("No-iron") le contenu en fer total.

Les concentrations moyennes en journée et durant la nuit sont réduites de manière significative par un facteur 1,5 à 1,2 durant le jour et entre 8,1 et 5,5 durant la nuit par rapport aux simulations où le contenu en fer est considéré. Le Tableau 19 résume les contributions relatives des processus chimique "chim" et biologique "bio" dans la dégradation des acides formiques et acétique, du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène pour les simulations sans fer et pour les conditions diurne et nocturne. L'influence du transfert de masse comme puits des espèces chimiques n'est pas présenté ici, ce qui permet de comparer les processus abiotiques et biotiques uniquement. Ces résultats montrent que l'effet biologique devient plus fort lorsque le fer est considéré comme totalement complexé. Cela est principalement dû à la réduction de la production de radicaux HO[•] et en conséquence à la réduction de la capacité oxydante de la phase aqueuse du nuage. En journée, l'effet de l'activité biologique est amélioré, avec une contribution de 41,7% pour l'acide formique et 50% pour l'acide acétique dans le scénario estival, par exemple. L'effet des processus chimiques dans la dégradation des acides formique et acétique devient moins efficace voire négligeable dans certains cas, spécialement pour le scénario estival. La contribution des processus chimiques dans la dégradation du peroxyde d'hydrogène reste le puits dominant dans tous les scénarios même si la contribution de l'activité biologique est améliorée. Les puits de H₂O₂ restent contrôlés par son transfert vers la phase gaz et sa réactivité avec les sulfites. La biodégradation devient dominante la nuit avec une contribution relative supérieure à 50% excepté pour le peroxyde d'hydrogène dans les cas été et hiver et pour l'acide acétique dans le scénario hivernal. Le transfert de masse reste le processus dominant qui contrôle les puits de l'acide acétique en hiver.

	Ref-sum-bio			Ref-win-bio				
	Jour		Nuit		Jour		Nuit	
	Chim	Bio	Chim	Bio	Chim	Bio	Chim	Bio
Acide formique	19,0%	24,5%	34,8%	64,2%	76,8%	12,2%	82,7%	17,3%
Acide acétique	0,2%	39,8%	0%	72,4%	0,3%	5,9%	0,1%	10,3%
Formaldéhyde	5,1%	0,6%	27,4%	13,4%	18,5%	8,8%	51,7%	48,3%
Peroxyde d'hydrogène	43,9%	7%	65,7%	11,4%	52,2%	6,6%	69%	11,3%
	No-iron-sum-bio		sum-bio	ım-bio No-iror			-win-bio	
	Jour		Nuit		Jour		Nuit	
	Chim	Bio	Chim	Bio	Chim	Bio	Chim	Bio
Acide formique	4,1%	41,7%	0,9%	99,1%	13,1%	28,6%	10,1%	89,9%
Acide acétique	0,2%	50%	0%	95%	0,3%	7,1%	0%	11,6%
Formaldéhyde	13,5%	7,2%	22,9%	76,8%	20,6%	20,6%	16,9%	82,9%
Peroxyde d'hydrogène	67,3%	22,1%	54,1%	16,3%	77,3%	15%	72,9%	15,2%

Bio < 10% Bio > 50% 10 < Bio < 50%

Tableau 19: Contributions relatives des processus chimiques ("Chim") et biologiques ("Bio") dans la dégradation des acides formique et acétique, du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène pour les différentes simulations et pour des conditions diurnes et nocturnes. "Ref" se réfère à la simulation avec fer et "No iron " à la simulation où la concentration en fer total en phase aqueuse est nulle.

d) Effets de la biodégradation sur le bilan multiphasique du nuage

Comme démontré précédemment, le transfert depuis la phase gaz représente une des sources majeures d'acides formique et acétique et de formaldéhyde dans les gouttelettes d'eau nuageuse lorsque le nuage apparaît. Ils sont ensuite efficacement produits dans la phase aqueuse par l'oxydation de précurseurs comme le glyoxal, le méthylglyoxal, le glycolaldéhyde, l'acide pyruvique, *etc.* La réactivité en phase aqueuse conduit ensuite à une sursaturation de ces molécules organiques à chaîne courte qui retournent en phase gaz afin de satisfaire l'équilibre de la loi de Henry. Le rapport de mélange en phase gaz de ces molécules est plus important lors de l'évènement nuageux que lors des simulations en ciel clair. La Figure 68 représente l'évolution temporelle des rapports de mélange de la phase gaz de l'acide formique, de l'acide acétique et de H₂O₂ pour les simulations estivales et hivernales en considérant ou non les vitesses de biodégradation. Cette tendance est observée pour tous les composés pour le cas estival et seulement pour l'acide acétique dans le scénario hivernal. Dans nos simulations, le rapport de mélange de l'acide formique en ciel clair est significativement plus fort en hiver et par conséquent, la réactivité en phase aqueuse ne conduit pas à une sursaturation de la phase aqueuse en acide formique. En conséquence, l'acide formique aqueux ne retourne pas vers la phase gaz.

Quand les vitesses de biodégradation sont considérées, le bilan multiphasique chimique des trois espèces organiques étudiées est modifié comme démontré en section 3.3.2.2. Pour les conditions estivales, les vitesses de biodégradation sont plus fortes conduisant à un fort effet sur les
concentrations en phase aqueuse et gazeuse, notamment sur l'acide formique. Cet effet est maximal durant la nuit car l'activité microbiologique domine dans la dégradation des acides formique et acétique dans la phase aqueuse (Tableau 19). Ce puits additionnel est également responsable de la perturbation de la chimie en phase gaz car les rapports de mélange des acides formique et acétique sont diminués par rapport à la simulation sans activité microbienne (Figure 68). Pour les simulations hivernales, l'effet de la microbiologie est moins important car les valeurs des vitesses de biodégradation sont plus faibles que pour le cas estival (Tableau 16).

En l'absence de fer, la capacité oxydante de la phase aqueuse du nuage décroit, et l'effet des microorganismes sur la dégradation aqueuse des quatre espèces chimiques devient dominant, particulièrement en condition nocturne. Les microorganismes peuvent alors être considérés comme des acteurs importants dans la dégradation des molécules organiques à chaîne courte, notamment la nuit mais également en journée en fonction de la concentration en oxydants.

Une partie des conclusions de ce travail est en accord avec le travail expérimental de Vaïtilingom et al. (2013) qui ont incubé de l'eau réelle du nuage échantillonné au puy de Dôme. Dans ce travail, les acides formique, acétique et le formaldéhyde étaient biodégradés de manière efficace par la microflore endogène et les vitesses de biodégradation étaient compétitives avec les vitesses photochimiques (section 1.2.2.1 du chapitre 1). Les auteurs ont également montré que le peroxyde d'hydrogène était efficacement biodégradé et supposaient alors une diminution de la capacité oxydante du nuage. Le récent travail de Wirgot et al. (2017) indique que H_2O_2 peut moduler le métabolisme énergétique des microorganismes du nuage et en conséquence leur efficacité dans la dégradation ou la production des molécules. Dans notre étude de modélisation, pour la totalité des simulations, le peroxyde d'hydrogène est efficacement biodégradé mais les processus abiotiques sont plus importants (Tableau 19). En conséquence, il n'y a pas d'effet indirect clair sur la capacité oxydante du nuage de la biodégradation du H_2O_2 .



Figure 68: Evolution temporelle des rapports de mélange en phase gaz (ppb) des quatre espèces ciblées sans ("Ref") et avec ("Bio") la contribution de la biodégradation, en été ("sum") et en hiver ("win"). En jaune sont indiqués les rapports de mélange de ces composés pour la simulation en ciel clair.

CHAPITRE 3 : EVALUATION DU MÉCANISME CHIMIQUE CLEPS ET DE L'EFFET DE L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE

Les microorganismes sont considérés comme des catalyseurs biologiques qui peuvent entrer en compétition avec les réactions chimiques et la photochimie dans l'eau nuageuse en particulier. Ce travail préliminaire visait à comparer l'efficacité relative des voies de photo- et de biodégradation des acides acétique et formique, du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse du nuage. L'étude de modélisation est la première qui considère les microorganismes comme des agents dégradants. L'étude a montré que les microorganismes modifient la façon dont les molécules sont dégradées à la fois dans les phases gazeuse et aqueuse. Les résultats indiquent que cette activité biologique est plus importante pour des conditions estivales et lorsque le fer est totalement complexé par la matière organique. Par conséquent, l'activité biologique doit être considérée dans les modèles de chimie du nuage pour représenter de façon plus réaliste la transformation des espèces chimiques dans le milieu nuageux.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- Conclusions -

Le rôle des nuages sur la composition chimique atmosphérique est encore mal connu. Les composés chimiques présents sous forme de particules et de gaz sont transformés efficacement lors de la durée de vie du nuage par des processus photochimiques et microbiologiques. Notamment, la réactivité nuageuse semble jouer un rôle significatif dans la transformation de la matière organique. Lors d'un épisode nuageux, les composés organiques subissent des processus oxydatifs qui peuvent amener potentiellement à la formation des composés organiques de faible volatilité. La chimie nuageuse perturbe également la chimie homogène en phase gaz. Afin d'étudier ces phénomènes, des modèles de chimie du nuage ont été développés pour simuler les échanges entre phases et les transformations se déroulant dans chacune de ces phases. Ces modèles, bien que restant théoriques, permettent d'étudier au sein du nuage : les voies réactionnelles des espèces chimiques, les interactions complexes entre processus microphysiques, chimiques, radiatifs et dynamiques, et l'influence des paramètres environnementaux sur la chimie nuageuse. Parallèlement, la structure des modèles numériques offre la possibilité d'effectuer des analyses de sensibilité par exemple sur des paramètres incertains. Cet outil de synthèse intégrant les mesures de laboratoire et permettant d'aider à l'interprétation des mesures de terrain fait donc un lien naturel entre la chimie de laboratoire et les mesures in situ. Ces modèles multiphasiques ont pour objectif de représenter de la manière la plus réaliste possible le devenir des espèces chimiques dans les phases gaz, aqueuse et particulaire. Actuellement, dans les modèles de chimie du nuage, les mécanismes en phase aqueuse, notamment pour la réactivité chimique des composés organiques, sont basés sur des hypothèses lorsque les données mécanistiques (constantes cinétiques, rapports de branchement, etc.) ne sont pas disponibles. Toutefois, ces modèles peuvent être améliorés par l'utilisation de travaux récents qui permettent d'estimer les paramètres physico-chimiques manquants comme les constantes cinétiques, d'oxydation ou encore les constantes de Henry. Par ailleurs, les modèles actuels ne considèrent pas les processus de transformation microbiologiques, ce qui empêche de représenter de façon réaliste le bilan des espèces chimiques.

Les objectifs généraux de ce travail de thèse étaient d'analyser l'efficacité des processus de photo- et de biodégradation des composés chimiques, particulièrement organiques, à l'aide d'un modèle multiphasique de chimie du nuage. Dans ce cadre, un nouveau modèle de chimie du nuage a été développé au LaMP basé sur une nouvelle architecture numérique utilisant le pré-processeur KPP. Au cours de ma thèse, j'ai participé au développement du modèle de chimie du nuage à travers la mise en œuvre du protocole chimique en phase aqueuse permettant de construire le nouveau mécanisme CLEPS (Cloud Explicit Physico-chemical Scheme). Ce mécanisme chimique considère les mécanismes d'oxydation en phase aqueuse de nombreuses espèces organiques comprenant un à quatre atomes de carbone. Il utilise la SAR de Doussin and Monod (2013) afin d'évaluer les constantes cinétiques et les rapports de branchement manquants. Ce mécanisme en phase aqueuse est couplé au mécanisme de référence MCM en phase gazeuse et les constantes de Henry non documentées sont estimées à l'aide du code GROMHE, en collaboration avec B. Aumont du LISA.

Ce modèle de chimie du nuage, et plus particulièrement le nouveau mécanisme en phase aqueuse a été évalué en simulant un évènement nuageux idéalisé avec de faibles concentrations en NO_x. Les objectifs étaient d'évaluer l'effet du nuage sur la chimie en phase gazeuse et la transformation en phase aqueuse des composés organiques. Cette étude (Mouchel-Vallon et al., 2017) était axée sur la transformation des composés issus de l'oxydation de l'isoprène dans le but d'estimer la fragmentation et/ou la fonctionnalisation de la matière organique dissoute. Les simulations ont montré que les composés très oxygénés sont dissouts lorsque le nuage apparaît, puis la réactivité en phase aqueuse génère des espèces oxygénées à courte chaîne carbonée qui passent en phase gazeuse, montrant ainsi que le processus de fragmentation est un processus majeur au sein du modèle.

Un module de microphysique chaude décrivant l'activation d'un spectre d'aérosol a ensuite été développé et couplé au modèle de chimie du nuage par C. Rose (Rose et al., 2017). Dans ce contexte, et sur la base du nouveau protocole chimique, j'ai développé le mécanisme d'oxydation en phase aqueuse d'acides di-carboxyliques issus de la dissolution de la phase particulaire. Le module microphysique permet de simuler des évènements nuageux et de considérer l'apport particulaire à la composition chimique du nuage. Dans ce cadre, des travaux de simulations ont été effectués afin de modéliser des évènements nuageux observés au puy de Dôme. Les résultats du modèle ont été comparés aux observations long-terme de la composition chimique de la phase aqueuse des nuages ((Deguillaume et al., (2014)) et ont démontré la faculté du modèle à reproduire les niveaux observés.

L'activité biologique au sein du nuage a été mise en évidence par plusieurs expériences réalisées en laboratoire sur l'eau synthétique et des souches microbiennes pures (Vaïtilingom et al., 2011) ou sur de l'eau nuageuse réelle avec sa microflore endogène (Vaïtilingom et al., 2013). Au cours de ma thèse, j'ai introduit dans le mécanisme en phase aqueuse l'activité biologique sous la forme de vitesses de biodégradation pour des composés organiques cibles et H₂O₂. Ce travail a eu pour objectif d'évaluer la contribution des microorganismes à la dégradation des espèces chimiques dans la phase aqueuse du nuage.

Le modèle développé, mes objectifs ont été d'évaluer ce nouvel outil par le biais de trois approches différentes : les études en laboratoire, les études *in situ* et les études de modélisation. Ces activités de recherche se sont appuyées sur une collaboration forte avec l'ICCF qui a mis en œuvre les études en laboratoire. Mes objectifs de thèse ont été de : 1) évaluer la faculté du modèle à produire des radicaux en phase aqueuse par la photolyse ; 2) évaluer les hypothèses mécanistiques d'oxydation des composés organiques considérées dans le modèle ; 3) quantifier l'effet des microorganismes sur la chimie du nuage à l'aide du modèle. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous.

1) La capacité oxydante de la phase aqueuse du nuage a été étudiée sur la base de comparaisons entre des données expérimentales et simulées. La vitesse de production des radicaux HO[•] a été mesurée en laboratoire en irradiant plusieurs échantillons d'eau nuageuse prélevés au puy de Dôme. Le modèle a été utilisé pour reproduire ces expériences d'irradiation et calculer les vitesses de production des radicaux hydroxyles pour chaque échantillon. Cette étude a permis de quantifier les sources de production des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse du nuage. Les comparaisons modèle/expériences montre que la complexation du fer dans les eaux nuageuses représente une source d'incertitude importante car elle pourrait rendre le fer non producteur de HO[•]. De plus, le modèle a mis en évidence que la photolyse du peroxyde d'hydrogène représente la voie majoritaire

dans la formation des radicaux HO[•] en faisant l'hypothèse que le fer est totalement complexé dans les échantillons d'eau nuageuse étudiés.

2) Des expériences d'irradiation sur le tartronate ont été réalisées en laboratoire et simulées avec le modèle. L'objectif cette fois-ci était de valider les hypothèses formulées lors de la construction du nouveau mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS. Ces hypothèses concernent surtout les espèces organiques à trois et quatre atomes de carbone, pour lesquelles les paramètres cinétiques sont peu documentés et où la SAR de Doussin and Monod (2013) a été utilisée. C'est le cas du tartronate pour lequel les rapports de branchement ont été estimés. Le travail expérimental a confirmé la formation de glyoxylate prédite dans le mécanisme en phase aqueuse. Les comparaisons entre les résultats de simulation et les mesures ont montré que le modèle reproduit l'évolution des concentrations en tartronate et de son premier produit d'oxydation, le glyoxylate. En revanche, des biais demeurent sur la reproduction de la concentration en formiate. L'expérience montre une accumulation de cet acide contrairement au modèle où il est rapidement oxydé en CO₂. Actuellement, les origines de cette différence sont encore en discussion et des expériences sont en cours.

3) Le dernier travail réalisé au cours de cette thèse avait pour but de comparer l'efficacité des voies chimiques et biologiques dans la dégradation de composés chimiques ciblés lors de la simulation d'un évènement nuageux idéalisé. Quatre espèces chimiques ont été étudiées, les acides formique et acétique, le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène qui est reconnu pour moduler l'activité microbienne dans la phase aqueuse du nuage. Les vitesses des processus radicalaire et microbiologique simulées ont été comparées en testant l'effet de paramètres environnementaux clés comme la température et le flux actinique. Ce travail a ainsi permis de démontrer la capacité des microorganismes à être des acteurs majeurs dans les transformations atmosphériques des composés chimiques. L'activité biologique a été reconnue comme plus importante dans le scénario estival que dans le cas hivernal. La contribution des microorganismes la nuit est important voire dominante, notamment pour l'acide formique. Un test de sensibilité sur le fer a été réalisé et montre que lorsque le fer est entièrement complexé, la contribution de l'activité microbienne dans la dégradation des composés chimiques est accrue par rapport à la réactivité photochimique.

- Perspectives -

Le modèle développé au cours de ma thèse est en cours de comparaison avec d'autres modèles de chimie du nuage dans le cadre d'une inter-comparaison pilotée par le NCAR (M. Barth & B. Ervens). Des comparaisons sur un évènement nuageux idéalisé permettront de quantifier les différences et les similitudes entre les mécanismes en phase aqueuse concernant le devenir d'espèces chimiques d'intérêt atmosphérique. En parallèle, le mécanisme en phase aqueuse sera régulièrement complété sur la base du protocole développé, toujours dans le but d'enrichir le modèle pour représenter de façon plus réaliste le devenir de la matière organique en phase aqueuse. La réactivité de nouvelles espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse du nuage, comme des sucres, et des acides aminés devra également être étudiée au laboratoire afin de documenter les mécanismes chimiques. Enfin, à plus long terme, ce modèle de chimie du nuage devra être couplé à un modèle de chimie-transport comme WRF-Chem, sa structure numérique ayant été choisie pour favoriser ce couplage dans le futur.

Il subsiste encore de nombreuses incertitudes, notamment sur l'évaluation de la capacité oxydante du nuage. En effet, les radicaux hydroxyles sont les principaux radicaux oxydants de la matière organique. Ils sont générés en partie par le fer et la photolyse du peroxyde d'hydrogène. Dans l'eau nuageuse, la complexation du fer demeure mal caractérisée. Récemment, des constantes de complexation du fer dans la phase aqueuse du nuage ont été évaluées dans le cadre de l'ANR BIOCAP par le LEMAR (Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin) de Brest. A l'aide d'une méthode utilisant la voltammétrie (CLE-ACSV : Competitive Ligand Exchange-Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (Cheize et al., 2012)), les premières mesures sur de l'eau nuageuse échantillonnée au puy de Dôme ont montré des constantes de complexation de l'ordre de 10²² à 10²³, *i.e.*, des constantes bien supérieures aux constantes de complexation du fer avec l'oxalate. Ces premiers résultats laissent sous-entendre que le fer est majoritairement complexé, notamment par des molécules qui ont une constante de complexation importante, comme des sidérophores, synthétisées par les microorganismes. Un des objectifs à court terme serait d'ajouter ces constantes de complexation dans le modèle de chimie du nuage et d'évaluer les concentrations en fer libre pour des concentrations initiales en fer différentes, plusieurs types de masses d'air, et plusieurs évènements nuageux. Cela permettra in fine d'étudier l'effet de la complexation du fer sur le bilan oxydant du nuage.

L'évaluation des voies de photo- et de biodégradation réalisée au cours de cette thèse était un travail préliminaire afin de confirmer l'importance de l'activité biologique dans la phase aqueuse du nuage dans un cadre plus réaliste que le laboratoire. Afin de valider notre approche basée sur la considération de vitesses de biodégradation mesurées pour des souches pures et sélectionnées, l'objectif serait de simuler les expériences de laboratoire réalisées par Vaïtilingom et al. (2013) sur de l'eau nuageuse réelle. Dans cette étude, les vitesses de biodégradation des acides acétique et formique, du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène par la totalité de la microflore endogène du milieu nuageuse peuvent être reproduites à l'aide du modèle en considérant les vitesses de biodégradation des sides acétiques, les vitesses de biodégradation expérimentales. Si le modèle reproduit correctement la concentration des espèces chimiques, les constantes cinétiques intégrées dans le modèle pourront être "généralisées" pour les

simulations à venir. Si l'inter-comparaison présente des différences, alors la mesure expérimentale de vitesses de biodégradation sur plusieurs échantillons d'eau nuageuse pourrait être envisagée, en utilisant cette fois ci l'intégralité de la microflore du nuage pour chaque espèce chimique. Ces valeurs pourraient ensuite être intégrées dans le modèle. Par la suite des vitesses de biodégradation pour d'autres espèces chimiques pourraient être calculées et intégrées dans le modèle.

Références

Abdul-Razzak, H. and Ghan, S. J.: A parameterization of aerosol activation: 2. Multiple aerosol types, Journal of Geophysical Research, 105(D5), 6837–6844, 2000.

Abdul-Razzak, H., Ghan, S. J. and Rivera-Carpio, C.: A parameterization of aerosol activation: 1. Single aerosol type, Journal of Geophysical Research, 103(D6), 6123–6131, 1998.

Ahern, H., Walsh, K., Hill, T. and Moffett, B.: Fluorescent Pseudomonads isolated from hebridean cloud and rain water produce biosurfactants but do not cause ice nucleation, Biogeosciences, 4(1), 115–124, 2007.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E.: Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, Atmospheric Environment, 41(23), 4988–4994, 2007.

Aleksic, N. and Dukett, J. E.: Probabilistic relationship between liquid water content and ion concentrations in cloud water, Atmospheric Research, 98(2–4), 400–405, 2010.

Alfassi, Z. B., Ed.: Peroxyl radicals, Wiley, Chichester., 1997.

Allen, A. ., Nemitz, E., Shi, J. ., Harrison, R. . and Greenwood, J. .: Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, Atmospheric Environment, 35(27), 4581–4591, 2001.

Altieri, K. E., Carlton, A. G., Lim, H. J., Turpin, B. J. and Seitzinger, S. P.: Evidence for oligomer formation in clouds: reactions of isoprene oxidation products, Environmental Science and Technology, 40(16), 4956–4960, 2006.

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C. and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmospheric Environment, 42(7), 1476–1490, 2008.

Altshuller, A. P.: Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 27(1), 21–32, 1993.

Amato, P., Menager, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G. and Delort, A. M.: Microbial population in cloud water at the puy de Dôme: implications for the chemistry of clouds, Atmospheric Environment, 39(22), 4143–4153, 2005.

Amato, P., Demeer, F., Melaouhi, A., Fontanella, S., Martin-Biesse, A. S., Sancelme, M., Laj, P. and Delort, A. M.: A fate for organic acids, formaldehyde and methanol in cloud water: their biotransformation by micro-organisms, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 4159–4169, 2007a.

Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Mailhot, G., Laj, P. and Delort, A. M.: An important oceanic source of micro-organisms for cloud water at the puy de Dôme (France), Atmospheric Environment, 41(37), 8253–8263, 2007b.

Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G. and Delort, A. M.: Microorganisms isolated from the water phase of tropospheric clouds at the puy de Dome: major groups and growth abilities at low temperatures, FEMS Microbiology Ecology, 59(2), 242–254, 2007c.

Amato, P., Joly, M., Besaury, L., Oudart, A., Taib, N., Moné, A. I., Deguillaume, L., Delort, A.-M. and Debroas, D.: Active microorganisms thrive among extremely diverse communities in cloud water, Plos One, 12(8), e0182869, 2017.

Ames, B. N., Shigenaga, M. K. and Hagen, T. M.: Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging, Proceedings of the National Academy of Sciences, 90(17), 7915–7922, 1993.

Anastasio, C. and McGregor, K. G.: Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 1. In situ photoformation of hydroxyl radical and singlet molecular oxygen, Atmospheric Environment, 35(6), 1079–1089, 2001.

Anastasio, C., Faust, B. C. and Allen, J. M.: Aqueous phase photochemical formation of hydrogen peroxide in authentic cloud waters, Journal of Geophysical Research, 99(D4), 8231–8248, 1994.

Andreae, M. O. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, Global Biogeochemical Cycles, 15(4), 955–966, 2001.

Arakaki, T. and Faust, B. C.: Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (OH) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloud waters from Whiteface Mountain, New York: The role of the Fe(r) (r = II, III) photochemical cycle, Journal of Geophysical Research, 103(D3), 3487–3504, 1998.

Arakaki, T., Anastasio, C., Shu, P. G. and Faust, B. C.: Aqueous-phase photoproduction of hydrogen peroxide in authentic cloud waters: Wavelength dependence, and the effects of filtration and freeze-thaw cycles, Atmospheric Environment, 29(14), 1697–1703, 1995.

Arakaki, T., Anastasio, C., Kuroki, Y., Nakajima, H., Okada, K., Kotani, Y., Handa, D., Azechi, S., Kimura, T., Tsuhako, A. and Miyagi, Y.: A general scavenging rate constant for reaction of hydroxyl radical with organic carbon in atmospheric waters, Environmental Science and Technology, 47(15), 8196–8203, 2013.

Ariya, P. A., Nepotchatykh, O., Ignatova, O. and Amyot, M.: Microbiological degradation of atmospheric organic compounds, Geophysical Research Letters., 29(22), 2077–2081, 2002.

Asman, W. A. H., Sutton, M. A. and Schjorring, J. K.: Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition, New Phytologist, 139(1), 27–48, 1998.

Asmus, K. D., Moeckel, H. and Henglein, A.: Pulse radiolytic study of the site of hydroxyl radical attack on aliphatic alcohols in aqueous solution, The Journal of Physical Chemistry, 77(10), 1218–1221, 1973.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, Environmental Health Perspectives, 102(4), 117-126, 1994.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chemical Reviews, 103(12), 4605–4638, 2003.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J. and Subcommittee, I.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species, Atmospheric Chemistry and Physics, 6(11), 3625–4055, 2006.

Audiffren, N., Renard, M., Buisson, E. and Chaumerliac, N.: Deviations from the Henry's law equilibrium during cloud events: a numerical approach of the mass transfer between phases and its specific numerical effects, Atmospheric Research, 49(2), 139–161, 1998.

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

Baduel, C., Voisin, D. and Jaffrezo, J.-L.: Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments, Atmospheric Chemistry and Physics, 10(9), 4085–4095, 2010.

Baduel, C., Nozière, B. and Jaffrezo, J.-L.: Summer/winter variability of the surfactants in aerosols from Grenoble, France, Atmospheric Environment, 47, 413–420, 2012.

Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N. and Perry, R.: A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior, Water, Air, and Soil Pollution, 60(3–4), 279–300, 1991.

Barth, M. C.: Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation, Journal of Geophysical Research, 108(D7), 2003.

Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Löflund, M., Giebl, H., Hitzenberger, R., Zibuschka, F. and Puxbaum, H.: The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols, Atmospheric Research, 64(1–4), 109–119, 2002.

Bauer, H., Giebl, H., Hitzenberger, R., Kasper-Giebl, A., Reischl, G., Zibuschka, F. and Puxbaum, H.: Airborne bacteria as cloud condensation nuclei, Journal of Geophysical Research, 108(D21), 4658, 2003.

Benedict, K. B., Lee, T. and Collett, J. L.: Cloud water composition over the southeastern Pacific Ocean during the VOCALS regional experiment, Atmospheric Environment, 46, 104–114, 2012.

Benson, S. W.: Thermochemical kinetics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York., 1976.

Berry, E. X. and Reinhardt, R. L.: An analysis of cloud drop growth by collection: Part I. double distributions, Journal of Atmospheric Science, 31(7), 1814–1824, 1974a.

Berry, E. X. and Reinhardt, R. L.: An analysis of cloud drop growth by collection Part II. single initial distributions, Journal of Atmospheric Science., 31(7), 1825–1831, 1974b.

Betterton, E. A. and Hoffmann, M. R.: Henry's law constants of some environmentally important aldehydes, Environmental Science and Technology, 22(12), 1415–1418, 1988.

Bianco, A.: Hydroxyl radical photogeneration in cloud aqueous phase : impact on carboxylic acids and amino acids, Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, Clermont-Ferrand (France), 2016.

Bianco, A., Passananti, M., Perroux, H., Voyard, G., Mouchel-Vallon, C., Chaumerliac, N., Mailhot, G., Deguillaume, L. and Brigante, M.: A better understanding of hydroxyl radical photochemical sources in cloud waters collected at the puy de Dôme station – experimental versus modelled formation rates, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(16), 9191–9202, 2015.

Bianco, A., Voyard, G., Deguillaume, L., Mailhot, G. and Brigante, M.: Improving the characterization of dissolved organic carbon in cloud water: Amino acids and their impact on the oxidant capacity, Scientific Reports, 6(1), 2016a.

Bianco, A., Passananti, M., Deguillaume, L., Mailhot, G. and Brigante, M.: Tryptophan and tryptophan-like substances in cloud water: Occurrence and photochemical fate, Atmospheric Environment, 137, 53–61, 2016b.

Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L. and Ross, A. B.: Reactivity of $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}$ radicals in aqueous solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14(4), 1041–1100, 1985.

Bigg, E. K. and Leck, C.: The composition of fragments of bubbles bursting at the ocean surface, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 113(D11), 2008.

Blanchard, D. C.: The ejection of drops from the sea and their enrichment with bacteria and other materials: a review, Estuaries and Coasts, 12(3), 127–137, 1989.

Blando, J. D. and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, Atmospheric Environment, 34(10), 1623–1632, 2000.

Błaś, M., Sobik, M. and Twarowski, R.: Changes of cloud water chemical composition in the Western Sudety Mountains, Poland, Atmospheric Research, 87(3–4), 224–231, 2008.

Bodour, A. A., Drees, K. P. and Maier, R. M.: Distribution of Biosurfactant-producing bacteria in undisturbed and contaminated arid southwestern soils, Applied and Environmental Microbiology, 69(6), 3280–3287, 2003.

Booth, I. R.: Regulation of cytoplasmic pH in bacteria, Microbiology Review, 49(4), 359–378, 1985.

Booth, I. R. and Kroll, R. G.: The preservation of foods by low pH, in Mechanisms of action of food preservation procedures, pp. 119–160, Gould, G. W., Barking (Royaume-Uni)., 1989.

Bothe, E., Schuchmann, M. N., Schulte-Frohlinde, D. and Von Sonntag, C.: HO_2 Elimination from α -hydroxyalkylperoxyl radicals in aqueous solution, Photochemistry and Photobiology., 28(4–5), 639–643, 1978.

Boutin, P., Torre, M., Serceau, R. and Rideau, P. J.: Atmospheric bacterial contamination from landspreading of animal wastes: Evaluation of the respiratory risk for people nearby, Journal of Agricultural Engineering Research, 39(3), 149–160, 1988.

Bouwman, A. F., Lee, D. S., Asman, W. A. H., Dentener, F. J., Van Der Hoek, K. W. and Olivier, J. G. J.: A global high-resolution emission inventory for ammonia, Global Biogeochemical Cycles, 11(4), 561–587, 1997.

Bowers, R. M., Lauber, C. L., Wiedinmyer, C., Hamady, M., Hallar, A. G., Fall, R., Knight, R. and Fierer, N.: Characterization of airborne microbial communities at a high-elevation site and their potential to act as atmospheric ice nuclei, Applied and Environmental Microbiology, 75(15), 5121–5130, 2009.

Bowers, R. M., Clements, N., Emerson, J. B., Wiedinmyer, C., Hannigan, M. P. and Fierer, N.: Seasonal variability in bacterial and fungal diversity of the near-surface atmosphere, Environmental Science and Technology, 47(21), 12097–12106, 2013.

Brandt, C. and van Eldik, R.: Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms, Chemical Reviews, 95(1), 119–190, 1995.

Bräuer, P., Tilgner, A., Wolke, R. and Herrmann, H.: Mechanism development and modelling of tropospheric multiphase halogen chemistry: The CAPRAM Halogen Module 2.0 (HM2), Journal of Atmospheric Chemistry, 70(1), 19–52, 2013.

Brodie, E. L., DeSantis, T. Z., Parker, J. P. M., Zubietta, I. X., Piceno, Y. M. and Andersen, G. L.: Urban aerosols harbor diverse and dynamic bacterial populations, Proceedings of the National Academy of Sciences, 104(1), 299–304, 2007.

Budhavant, K. B., Rao, P. S. P., Safai, P. D., Granat, L. and Rodhe, H.: Chemical composition of the inorganic fraction of cloud-water at a high altitude station in West India, Atmospheric Environment, 88, 59–65, 2014.

Burrows, S. M., Elbert, W., Lawrence, M. G. and Pöschl, U.: Bacteria in the global atmosphere - Part 1: Review and synthesis of literature data for different ecosystems, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(3), 10777–10827, 2009.

Cabani, S., Gianni, P., Mollica, V. and Lepori, L.: Group contributions to the thermodynamic properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution, Journal of Solution Chemistry, 10(8), 563–595, 1981.

Cai, Z., Wang, B., Xu, M., Zhang, H., He, X., Zhang, L. and Gao, S.: Intensified soil acidification from chemical N fertilization and prevention by manure in an 18-year field experiment in the red soil of southern China, Journal of Soils and Sediments, 15(2), 260–270, 2015.

Capel, P. D., Gunde, R., Zuercher, F. and Giger, W.: Carbon speciation and surface tension of fog, Environmental Science and Technology, 24(5), 722–727, 1990.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Lim, H.-J., Altieri, K. E. and Seitzinger, S.: Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, Geophysical Research Letters, 33(6), L06822, 2006.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H.-J. and Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, Atmospheric Environment, 41(35), 7588–7602, 2007.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Mathur, R., Roselle, S. J. and Weber, R. J.: CMAQ model performance enhanced when in-cloud secondary organic aerosol is included: Comparisons of organic carbon predictions with measurements, Environmental Science and Technology, 42(23), 8798–8802, 2008.

Chalbot, M.-C. G., Chitranshi, P., Gamboa da Costa, G., Pollock, E. and Kavouras, I. G.: Characterization of water-soluble organic matter in urban aerosol by 1H-NMR spectroscopy, Atmospheric Environment, 128, 235–245, 2016.

Chameides, W. L. and Davis, D. D.: Aqueous-phase source of formic acid in clouds, Nature, 304(5925), 427–429, 1983.

Charbouillot, T., Brigante, M., Mailhot, G., Maddigapu, P. R., Minero, C. and Vione, D.: Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 222(1), 70–76, 2011.

Charbouillot, T., Gorini, S., Voyard, G., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., Delort, A.-M. and Mailhot, G.: Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity, Atmospheric Environment, 56(0), 1–8, 2012.

Chaumerliac, N., Richard, E. and Rosset, R.: Mesoscale modeling of acidity production in orographic clouds and rain, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 24(6), 1573–1584, 1990.

Chebbi, A. and Carlier, P.: Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, Atmospheric Environment, 30(24), 4233–4249, 1996.

Cheize, M., Sarthou, G., Croot, P. L., Bucciarelli, E., Baudoux, A.-C. and Baker, A. R.: Iron organic speciation determination in rainwater using cathodic stripping voltammetry, Analytica Chimica Acta, 736, 45–54, 2012.

Chen, J., Griffin, R. J., Grini, A. and Tulet, P.: Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds, Atmospheric Chemistry and Physics, 7(20), 5343–5355, 2007.

Chevallier, E., Jolibois, R. D., Meunier, N., Carlier, P. and Monod, A.: "Fenton-like" reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe²⁺ in liquid aerosols under tropospheric conditions, Atmospheric Environment, 38(6), 921–933, 2004.

Chin, M., Jacob, D. J., Gardner, G. M., Foreman-Fowler, M. S., Spiro, P. A. and Savoie, D. L.: A global three-dimensional model of tropospheric sulfate, Journal of Geophysical Research, 101(D13), 18667–18690, 1996.

Christner, B. C., Mosley-Thompson, E., Thompson, L. G., Zagorodnov, V., Sandman, K. and Reeve, J. N.: Recovery and identification of viable bacteria immured in glacial ice, Icarus, 144(2), 479–485, 2000.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencsér, A. and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, Atmospheric Environment, 38(25), 4093–4098, 2004.

Collett Jr, J. L., Daube Jr, B. C., Gunz, D. and Hoffmann, M. R.: Intensive studies of Sierra Nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentrations, Atmospheric Environment, 24(7), 1741–1757, 1990.

Collett Jr, J. L., Herckes, P., Youngster, S. and Lee, T.: Processing of atmospheric organic matter by California radiation fogs, Atmospheric Research, 87(3–4), 232–241, 2008.

Cordis, G. A., Das, D. K. and Riedel, W.: High-performance liquid chromatographic peak identification of 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatives of lipid peroxidation aldehydes by photodiode array detection, Journal of Chromatography A, 798(1–2), 117–123, 1998.

Côté, V., Kos, G., Mortazavi, R. and Ariya, P. A.: Microbial and "de novo" transformation of dicarboxylic acids by three airborne fungi, Science of The Total Environment, 390(2–3), 530–537, 2008.

Crutzen, P. J., Williams, J., Pöschl, U., Hoor, P., Fischer, H., Warneke, C., Holzinger, R., Hansel, A., Lindinger, W., Scheeren, B. and Lelieveld, J.: High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam, Atmospheric Environment, 34(8), 1161–1165, 2000.

Csonka, L. N.: Physiological and genetic responses of bacteria to osmotic stress, Microbiology Review, 53(1), 121–147, 1989.

Damian, V., Sandu, A., Damian, M., Potra, F. and Carmichael, G. R.: The kinetic preprocessor KPP-a software environment for solving chemical kinetics, Computers and Chemical Engineering, 26(11), 1567–1579, 2002.

D'Amico, S., Collins, T., Marx, J.-C., Feller, G. and Gerday, C.: Psychrophilic microorganisms: challenges for life, EMBO Reports, 7(4), 385–389, 2006.

Darer, A. I., Cole-Filipiak, N. C., O'Connor, A. E. and Elrod, M. J.: Formation and stability of atmospherically relevant isoprene-derived organosulfates and organonitrates, Environmental Science and Technology, 45(5), 1895–1902, 2011.

Davey, M. E. and O'toole, G. A.: Microbial biofilms: from ecology to molecular genetics, Microbiology and Molecular Biology. Reviews., 64(4), 847–867, 2000.

Davidovits, P., Hu, J. H., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S. and Kolb, C. E.: Entry of gas molecules into liquids, Faraday Discussions, 100, 65–81, 1995.

Davidovits, P., Kolb, C. E., Williams, L. R., Jayne, J. T. and Worsnop, D. R.: Mass accommodation and chemical reactions at gas–liquid interfaces, Chemical Reviews, 106(4), 1323–1354, 2006.

Davidovits, P., Kolb, C. E., Williams, L. R., Jayne, J. T. and Worsnop, D. R.: Update 1 of: Mass accommodation and chemical reactions at gas–liquid interfaces, Chemical Reviews, 111(4), 2011.

De Haan, D. O., Tolbert, M. A. and Jimenez, J. L.: Atmospheric condensed-phase reactions of glyoxal with methylamine, Geophysical Research Letters, 36(11), L11819, 2009.

De Semainville, P., Hoffmann, D., George, C. and Herrmann, H.: Study of nitrate radical (NO_3^{\bullet}) reactions with carbonyls and acids in aqueous solution as a function of temperature, Physical Chemistry Chemical Physics, 9(8), 958–968, 2007.

Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., McFiggans, G. B., Coe, H. and Bower, K. N.: The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia, Atmospheric Environment, 39(2), 211–222, 2005.

Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M. O., Tagliavini, E., Moretti, F. and Artaxo, P.: Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, Atmospheric Chemistry and Physics, 6(2), 375–402, 2006.

DeCosta, D. P. and Pincock, J. A.: Control of product distribution by Marcus type electron-transfer rates for the radical pair generated in benzylic ester photochemistry, Journal of the American Chemical Society, 111(24), 8948–8950, 1989.

Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A. and Chaumerliac, N.: The role of transition metal ions on HOx radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry, Atmospheric Chemistry and Physics, 4(1), 95–110, 2004.

Deguillaume, L., Leriche, M. and Chaumerliac, N.: Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds, Chemosphere, 60(5), 718–724, 2005a.

Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C. and Chaumerliac, N.: Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters, Chemical Reviews, 105(9), 3388–3431, 2005b.

Deguillaume, L., Leriche, M., Amato, P., Ariya, P. A., Delort, A. M., Pöschl, U., Chaumerliac, N., Bauer, H., Flossmann, A. I. and Morris, C. E.: Microbiology and atmospheric processes: chemical interactions of primary biological aerosols, Biogeosciences, 5(4), 1073–1084, 2008.

Deguillaume, L., Tilgner, A., Schrödner, R., Wolke, R., Chaumerliac, N. and Herrmann, H.: Towards an operational aqueous phase chemistry mechanism for regional chemistry-transport models: CAPRAM-RED and its application to the COSMO-MUSCAT model, Journal of Atmospheric Chemistry, 64(1), 1–35, 2009.

Deguillaume, L., Desboeufs, K. V., Leriche, M., Long, Y. and Chaumerliac, N.: Effect of iron dissolution on cloud chemistry: from laboratory measurements to model results, Atmospheric Pollution Research, 1(4), 220–228, 2010.

Deguillaume, L., Charbouillot, T., Joly, M., Vaïtilingom, M., Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Delort, A. M., Vinatier, V., Flossmann, A., Chaumerliac, N., Pichon, J. M., Houdier, S., Laj, P., Sellegri, K., Colomb, A., Brigante, M. and Mailhot, G.: Classification of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of their physicochemical properties, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(3), 1485–1506, 2014.

DeLeon-Rodriguez, N., Lathem, T. L., Rodriguez-R, L. M., Barazesh, J. M., Anderson, B. E., Beyersdorf, A. J., Ziemba, L. D., Bergin, M., Nenes, A. and Konstantinidis, K. T.: Microbiome of the upper troposphere: Species composition and prevalence, effects of tropical storms, and atmospheric implications, Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(7), 2575–2580, 2013.

Delort, A.-M., Vaïtilingom, M., Amato, P., Sancelme, M., Parazols, M., Mailhot, G., Laj, P. and Deguillaume, L.: A short overview of the microbial population in clouds: Potential roles in atmospheric chemistry and nucleation processes, Atmospheric Research, 98(2–4), 249–260, 2010.

Desboeufs, K. V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J. L. and Ausset, P.: Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, Chemosphere, 58(2), 195–203, 2005.

Desyaterik, Y., Sun, Y., Shen, X., Lee, T., Wang, X., Wang, T. and Collett, J. L.: Speciation of "brown" carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China: "Brow carbon speciation in cloud water", Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118(13), 7389–7399, 2013.

Dieser, M., Greenwood, M. and Foreman, C. M.: Carotenoid pigmentation in Antarctic heterotrophic bacteria as a strategy to withstand environmental stresses, Arctic Antarctic and Alpine Research, 42(4), 396–405, 2010.

Djouad, R., Sportisse, B. and Audiffren, N.: Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models: use of a non-autonomous Rosenbrock method, Atmospheric Environment, 36(5), 873–879, 2002.

Djouad, R., Sportisse, B. and Audiffren, N.: Reduction of multiphase atmospheric chemistry, Journal of Atmospheric Chemistry, 46(2), 131–157, 2003.

Doussin, J.-F. and Monod, A.: Structure–activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of carbonyl compounds in the aqueous phase, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(23), 11625–11641, 2013.

Duman, J. G. and Olsen, T. M.: Thermal hysteresis protein activity in bacteria, fungi, and phylogenetically diverse plants, Cryobiology, 30(3), 322–328, 1993.

Durant, J. L., Busby, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. and Crespi, C. L.: Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, Mutation Research/Genetic Toxicology, 371(3–4), 123–157, 1996.

Eguchi, M., Nishikawa, T., MacDonald, K., Cavicchioli, R., Gottschal, J. C. and Kjelleberg, S.: Responses to stress and nutrient availability by the marine ultramicrobacterium *Sphingomonas* sp. strain RB2256, Appled and Environmental Microbiology, 62(4), 1287–1294, 1996.

Ekström, S., Nozière, B., Hultberg, M., Alsberg, T., Magnér, J., Nilsson, E. D. and Artaxo, P.: A possible role of ground-based microorganisms on cloud formation in the atmosphere, Biogeosciences, 7(1), 387–394, 2010.

Elbert, W.: Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content, Atmospheric Environment, 34(7), 1109–1122, 2000.

Elliott, E. M., Kendall, C., Wankel, S. D., Burns, D. A., Boyer, E. W., Harlin, K., Bain, D. J. and Butler, T. J.: Nitrogen isotopes as indicators of NO_x source contributions to atmospheric nitrate deposition across the midwestern and northeastern United States, Environmental Science and Technology, 41(22), 7661–7667, 2007.

Emmerson, K. M. and Evans, M. J.: Comparison of tropospheric gas-phase chemistry schemes for use within global models, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(5), 1831–1845, 2009.

Epstein, S. A. and Nizkorodov, S. A.: A comparison of the chemical sinks of atmospheric organics in the gas and aqueous phase, Atmospheric Chemistry and Physics, 12(17), 8205–8222, 2012.

Epstein, S. A., Tapavicza, E., Furche, F. and Nizkorodov, S. A.: Direct photolysis of carbonyl compounds dissolved in cloud and fog droplets, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(18), 9461–9477, 2013.

Erel, Y., Pehkonen, S. O. and Hoffmann, M. R.: Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds, Journal of Geophysical Research, 98(D10), 18423–18434, 1993.

Ervens, B.: Modeling the processing of aerosol and trace gases in clouds and fogs, Chemical Reviews, 115(10), 4157–4198, 2015.

Ervens, B. and Volkamer, R.: Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, Atmospheric Chemistry and Physics, 10(17), 8219–8244, 2010.

Ervens, B., George, C., Williams, J. E., Buxton, G. V., Salmon, G. A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Mirabel, P. and Wolke, R.: CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and

condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012), 108(D14), 4426, 2003.

Ervens, B., Feingold, G., Frost, G. J. and Kreidenweis, S. M.: A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, Journal of Geophysical Research, 109(D15), D15205, 2004a.

Ervens, B., Feingold, G., Clegg, S. L. and Kreidenweis, S. M.: A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 2. Implications for cloud microphysics, Journal of Geophysical Research, 109(D15), D15206, 2004b.

Ervens, B., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Kreidenweis, S. M. and Feingold, G.: Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products, Geophysical Research Letters, 35(2), L02816, 2008.

Ervens, B., Turpin, B. J. and Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, Atmospheric Chemistry and Physics, 11(8), 11069–11102, 2011.

Ervens, B., Wang, Y., Eagar, J., Leaitch, W. R., Macdonald, A. M., Valsaraj, K. T. and Herckes, P.: Dissolved organic carbon (DOC) and select aldehydes in cloud and fog water: the role of the aqueous phase in impacting trace gas budgets, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(10), 5117–5135, 2013.

Ervens, B., Renard, P., Tlili, S., Ravier, S., Clément, J.-L. and Monod, A.: Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation – Part 2: Development of the chemical mechanism and atmospheric implications, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(16), 9109–9127, 2015.

Exner, M., Herrmann, H. and Zellner, R.: Rate constants for the reactions of the NO_3 radical with HCOOH/HCOO⁻ and CH₃COOH/CH₃COO⁻ in aqueous solution between 278 and 328 K, Journal of Atmospheric Chemistry, 18(4), 359–378, 1994.

Facchini, M. C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Alsberg, T. and Zebühr, Y.: Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, Journal of Geophysical Research, 104(D21), 26821–26832, 1999.

Fahey, K. M. and Pandis, S. N.: Optimizing model performance: variable size resolution in cloud chemistry modeling, Atmospheric Environment, 35(26), 4471–4478, 2001.

Fahlgren, C., Hagström, Å., Nilsson, D. and Zweifel, U. L.: Annual variations in the diversity, viability, and origin of airborne bacteria, Applied and Environmental Microbiology, 76(9), 3015–3025, 2010.

Fahlgren, C., Bratbak, G., Sandaa, R.-A., Thyrhaug, R. and Zweifel, U.: Diversity of airborne bacteria in samples collected using different devices for aerosol collection, Aerobiologia, 27(2), 107–120, 2011.

Farmer, D. K., Matsunaga, A., Docherty, K. S., Surratt, J. D., Seinfeld, J. H., Ziemann, P. J. and Jimenez, J. L.: Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry, Proceedings of the National Academy of Sciences, 107(15), 6670–6675, 2010.

Faust, B. C. and Zepp, R. G.: Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, Environmental Science and Technology, 27(12), 2517–2522, 1993.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. J. N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, San Diego, US., 2000.

Flemming, H.-C. and Wingender, J.: The biofilm matrix, Nature Reviews Microbiology, 8(9), 623–633, 2010.

Flynn, C. M.: Hydrolysis of inorganic iron(III) salts, Chemical Reviews, 84(1), 31–41, 1984.

Fomba, K. W., van Pinxteren, D., Müller, K., linuma, Y., Lee, T., Collett, J. L. and Herrmann, H.: Trace metal characterization of aerosol particles and cloud water during HCCT 2010, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(15), 8751–8765, 2015.

Fuzzi, S., Mandrioli, P. and Perfetto, A.: Fog droplets-An atmospheric source of secondary biological aerosol particles, Atmospheric Environment, 31(2), 287–290, 1997.

Garnes, L. A. and Allen, D. T.: Size distributions of organonitrates in ambient aerosol collected in Houston, Texas, Aerosol Science and Technology, 36(10), 983–992, 2002.

Gautam, K. K. and Tyagi, V. K.: Microbial surfactants: a review, Journal of Oleo Science, 55(4), 155–166, 2006.

Gelencsèr, A. and Varga, Z.: Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation, Atmospheric Chemistry and Physics, 5(10), 2823–2831, 2005.

Gioda, A., Mayol-Bracero, O. L., Morales-García, F., Collett, J., Decesari, S., Emblico, L., Facchini, M. C., Morales-De Jesús, R. J., Mertes, S., Borrmann, S., Walter, S. and Schneider, J.: Chemical composition of cloud water in the Puerto Rican tropical trade wind cumuli, Water, Air, and Soil Pollution, 200(1–4), 3–14, 2009.

Gioda, A., Reyes-Rodríguez, G. J., Santos-Figueroa, G., Collett, J. L., Decesari, S., Ramos, M. da C. K. V., Bezerra Netto, H. J. C., de Aquino Neto, F. R. and Mayol-Bracero, O. L.: Speciation of water-soluble inorganic, organic, and total nitrogen in a background marine environment: Cloud water, rainwater, and aerosol particles, Journal of Geophysical Research, 116(D5), 2011.

Gledhill, M. and Buck, K. N.: The organic complexation of iron in the marine environment: a review, Frontiers in Microbiology, 3, 2012.

Gorbunov, B., Hamilton, R., Clegg, N. and Toumi, R.: Water nucleation on aerosol particles containing both organic and soluble inorganic substances, Atmospheric Research, 47–48, 271–283, 1998.

Graber, E. R. and Rudich, Y.: Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, Atmospheric Chemistry and Physics, 6(3), 729–753, 2006.

Graedel, T. E. and Weschler, C. J.: Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops, Reviews of Geophysics, 19(4), 505–539, 1981.

Graedel, T. E., Mandich, M. L. and Weschler, C. J.: Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry: 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 91(D4), 5205–5221, 1986.

Grammatika, M. and Zimmerman, W. B.: Microhydrodynamics of flotation processes in the sea surface layer, Dynamics of Atmospheres and Oceans, 34(2), 327–348, 2001.

Graumann, P. and Marahiel, M. A.: Some like it cold: response of microorganisms to cold shock, Archives of Microbiology, 166(5), 293–300, 1996.

Grgić, I., Nieto-Gligorovski, L. I., Net, S., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S. and Wortham, H.: Light induced multiphase chemistry of gas-phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids, Physical Chemistry Chemical Physics, 12(3), 698–707, 2010.

Griffith, E. C., Carpenter, B. K., Shoemaker, R. K. and Vaida, V.: Photochemistry of aqueous pyruvic acid, Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(29), 11714–11719, 2013.

Gross, S. and Bertram, A. K.: Reactive Uptake of NO_3 , N_2O_5 , NO_2 , HNO_3 , and O_3 on three types of polycyclic aromatic hydrocarbon surfaces, The Journal of Physical Chemistry A, 112(14), 3104–3113, 2008.

Guo, J., Wang, Y., Shen, X., Wang, Z., Lee, T., Wang, X., Li, P., Sun, M., Collett Jr., J. L., Wang, W. and Wang, T.: Characterization of cloud water chemistry at Mount Tai, China: Seasonal variation, anthropogenic impact, and cloud processing, Atmospheric Environment, 60, 467–476, 2012.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(14), 5155–5236, 2009.

Harris, E., Sinha, B., van Pinxteren, D., Schneider, J., Poulain, L., Collett, J., D'Anna, B., Fahlbusch, B., Foley, S., Fomba, K. W., George, C., Gnauk, T., Henning, S., Lee, T., Mertes, S., Roth, A., Stratmann, F., Borrmann, S., Hoppe, P. and Herrmann, H.: In-cloud sulfate addition to single particles resolved with sulfur isotope analysis during HCCT-2010, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(8), 4219–4235, 2014.

Heald, C. L., Kroll, J. H., Jimenez, J. L., Docherty, K. S., DeCarlo, P. F., Aiken, A. C., Chen, Q., Martin, S. T., Farmer, D. K. and Artaxo, P.: A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere: Van Krevelen diagram of organic aerosol, Geophysical Research Letters, 37(8), 2010.

Hegg, D. A., Gao, S. and Jonsson, H.: Measurements of selected dicarboxylic acids in marine cloud water, Atmospheric Research, 62(1–2), 1–10, 2002.

Henning, S., Dieckmann, K., Ignatius, K., Schäfer, M., Zedler, P., Harris, E., Sinha, B., van Pinxteren, D., Mertes, S., Birmili, W., Merkel, M., Wu, Z., Wiedensohler, A., Wex, H., Herrmann, H. and Stratmann, F.: Influence of cloud processing on CCN activation behaviour in the Thuringian Forest, Germany during HCCT-2010, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(15), 7859–7868, 2014.

Herckes, P., Hannigan, M. P., Trenary, L., Lee, T. and Collett Jr, J. L.: Organic compounds in radiation fogs in Davis (California), Atmospheric Research, 64(1–4), 99–108, 2002.

Herckes, P., Valsaraj, K. T. and Collett Jr, J. L.: A review of observations of organic matter in fogs and clouds: Origin, processing and fate, Atmospheric Research, 132–133(0), 434–449, 2013.

Herlihy, L. J., Galloway, J. N. and Mills, A. L.: Bacterial utilization of formic and acetic acid in rainwater, Atmospheric Environment, 21(11), 2397–2402, 1987.

Herrmann, H., Reese, A., Ervens, B., Wicktor, F. and Zellner, R.: Laboratory and modelling studies of tropospheric multiphase conversions involving some C1 and C2 peroxyl radicals, Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere, 24(3), 287–290, 1999.

Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.-W., Wolke, R., Nowacki, P. and Zellner, R.: CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, Journal of Atmospheric Chemistry, 36(3), 231–284, 2000.

Herrmann, H., Wolke, R., Müller, K., Brüggemann, E., Gnauk, T., Barzaghi, P., Mertes, S., Lehmann, K., Massling, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Wieprecht, W., Acker, K., Jaeschke, W., Kramberger, H., Svrcina, B., Bächmann, K., Collett, J. L., Galgon, D., Schwirn, K., Nowak, A., van Pinxteren, D., Plewka, A., Chemnitzer, R., Rüd, C., Hofmann, D., Tilgner, A., Diehl, K., Heinold, B., Hinneburg, D., Knoth, O., Sehili, A. M., Simmel, M., Wurzler, S., Majdik, Z., Mauersberger, G. and Müller, F.: FEBUKO and MODMEP: Field measurements and modelling of aerosol and cloud multiphase processes, Atmospheric Environment, 39(23–24), 4169–4183, 2005a.

Herrmann, H., Tilgner, A., Barzaghi, P., Majdik, Z., Gligorovski, S., Poulain, L. and Monod, A.: Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0, Atmospheric Environment, 39(23–24), 4351–4363, 2005b.

Herrmann, H., Hoffmann, D., Schaefer, T., Bräuer, P. and Tilgner, A.: Tropospheric aqueous-phase free-radical chemistry: Radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools, ChemPhysChem, 11(18), 3796–3822, 2010.

Herrmann, H., Schaefer, T., Tilgner, A., Styler, S. A., Weller, C., Teich, M. and Otto, T.: Tropospheric aqueous-phase chemistry: kinetics, mechanisms, and its coupling to a changing gas phase, Chemical Reviews, 115(10), 4259–4334, 2015.

Hilal, S. H., Ayyampalayam, S. N. and Carreira, L. A.: Air-liquid partition coefficient for a diverse set of organic compounds: Henry's law constant in water and hexadecane, Environmental Science and Technology, 42(24), 9231–9236, 2008.

Hilborn, J. W. and Pincock, J. A.: Rates of decarboxylation of acyloxy radicals formed in the photocleavage of substituted 1-naphthylmethyl alkanoates, Journal of the American Chemical Society, 113(7), 2683–2686, 1991.

Hill, K. A., Shepson, P. B., Galbavy, E. S., Anastasio, C., Kourtev, P. S., Konopka, A. and Stirm, B. H.: Processing of atmospheric nitrogen by clouds above a forest environment, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 112(D11), D11301, 2007.

Hirano, S. S. and Upper, C. D.: Bacteria in the leaf ecosystem with emphasis on *Pseudomonas syringae*—a pathogen, ice nucleus, and epiphyte, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 64(3), 624–653, 2000.

Hirose, K.: Metal organic matter interaction: Ecological roles of ligands in oceanic DOM, Applied Geochemistry, 22(8), 1636–1645, 2007.

Hoffmann, E. H., Tilgner, A., Schrödner, R., Bräuer, P., Wolke, R. and Herrmann, H.: An advanced modeling study on the impacts and atmospheric implications of multiphase dimethyl sulfide chemistry, Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(42), 11776–11781, 2016.

Holzinger, R., Warneke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D. H., Schade, G. and Crutzen, P. J.: Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide, Geophysical Research Letters, 26(8), 1161–1164, 1999.

Holzinger, R., Williams, J., Salisbury, G., Klüpfel, T., de Reus, M., Traub, M., Crutzen, P. J. and Lelieveld, J.: Oxygenated compounds in aged biomass burning plumes over the Eastern Mediterranean: evidence for strong secondary production of methanol and acetone, Atmospheric Chemistry and Physics, 5(1), 39–46, 2005.

Houdier, S., Barret, M., Dominé, F., Charbouillot, T., Deguillaume, L. and Voisin, D.: Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using dansylacetamidooxyamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence, Analytica Chimica Acta, 704(1–2), 162–173, 2011.

Huie, R. E., Clifton, C. L. and Neta, P.: Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 38(5), 477–481, 1991.

Husárová, S., Vaïtilingom, M., Deguillaume, L., Traikia, M., Vinatier, V., Sancelme, M., Amato, P., Matulová, M. and Delort, A.-M.: Biotransformation of methanol and formaldehyde by bacteria isolated from clouds. Comparison with radical chemistry, Atmospheric Environment, 45(33), 6093–6102, 2011.

Hutchings, J., Robinson, M., McIlwraith, H., Triplett Kingston, J. and Herckes, P.: The chemistry of intercepted clouds in northern Arizona during the north american monsoon season, Water Air and Soil Pollution, 199(1–4), 191–202, 2009.

Igawa, M., Munger, J. W. and Hoffmann, M. R.: Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector, Environmental Science and Technology, 23(5), 556–561, 1989.

Ilan, Y., Rabani, J. and Henglein, A.: Pulse radiolytic investigations of peroxy radicals produced from 2-propanol and methanol, The Journal of Physical Chemistry, 80(14), 1558–1562, 1976.

Ip, H. S. S., Huang, X. H. H. and Yu, J. Z.: Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, Geophysical Research Letters, 36(1), L01802, 2009.

Isaksen, I. S. A., Granier, C., Myhre, G., Berntsen, T. K., Dalsøren, S. B., Gauss, M., Klimont, Z., Benestad, R., Bousquet, P., Collins, W., Cox, T., Eyring, V., Fowler, D., Fuzzi, S., Jöckel, P., Laj, P., Lohmann, U., Maione, M., Monks, P., Prevot, A. S. H., Raes, F., Richter, A., Rognerud, B., Schulz, M., Shindell, D., Stevenson, D. S., Storelvmo, T., Wang, W.-C., van Weele, M., Wild, M. and Wuebbles, D.: Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions, Atmospheric Environment, 43(33), 5138–5192, 2009.

Jackson, S. A., Borchert, E., O'Gara, F. and Dobson, A. D.: Metagenomics for the discovery of novel biosurfactants of environmental interest from marine ecosystems, Current Opinion in Biotechnology, 33, 176–182, 2015.

Jacob, D. J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, Atmospheric Environment, 34(12–14), 2131–2159, 2000.

Jacob, D. J. and Wofsy, S. C.: Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, Journal of Geophysical Research, 93(2), 1477–1486, 1988.

Jacob, D. J., Munger, J. W., Waldman, J. M. and Hoffmann, M. R.: The H₂SO₄, HNO₃, NH₃ system at high humidities and in fogs 1. spatial and temporal patterns in the San Joaquin valley of California, Journal of Geophysical Research, 91(D1), 1073–1088, 1986.

Jacob, D. J., Field, B. D., Jin, E. M., Bey, I., Li, Q., Logan, J. A., Yantosca, R. M. and Singh, H. B.: Atmospheric budget of acetone, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 107(D10), ACH 5-1-ACH 5-17, 2002.

Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S. and Kamens, R. M.: Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, Science, 298(5594), 814–817, 2002.

Jenkin, M. E., Young, J. C. and Rickard, A. R.: The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(20), 11433–11459, 2015.

Johnson, B. J., Betterton, E. A. and Craig, D.: Henry's law coefficients of formic and acetic acids, Journal of Atmospheric Chemistry, 24(2), 113–119, 1996.

Joly, M., Amato, P., Sancelme, M., Vinatier, V., Abrantes, M., Deguillaume, L. and Delort, A.-M.: Survival of microbial isolates from clouds toward simulated atmospheric stress factors, Atmospheric Environment, 117, 92–98, 2015.

Jones, A. M. and Harrison, R. M.: The effects of meteorological factors on atmospheric bioaerosol concentrations: a review, Science of The Total Environment, 326(1–3), 151–180, 2004.

Jonson, J. E. and Isaksen, I. S. A.: Tropospheric ozone chemistry. The impact of cloud chemistry, Journal of Atmospheric Chemistry, 16(2), 99–122, 1993.

Kärcher, B., Abbatt, J. P. D., Cox, R. A., Popp, P. J. and Voigt, C.: Trapping of trace gases by growing ice surfaces including surface-saturated adsorption, Journal of Geophysical Research, 114(D13), 2009.

Kasper-Giebl, A.: Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content, Atmospheric Environment, 36(11), 1907–1908, 2002.

Kawamura, K. and Ikushima, K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, Environmental Science and Technology, 27(10), 2227–2235, 1993.

Kawamura, K. and Kaplan, I. R.: Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, Environmental Science and Technology, 21(1), 105–110, 1987.

Kawamura, K. and Yasui, O.: Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, Atmospheric Environment, 39(10), 1945–1960, 2005.

Kawamura, K., Barrie, L. A. and Toom-Sauntry, D.: Intercomparison of the measurements of oxalic acid in aerosols by gas chromatography and ion chromatography, Atmospheric Environment, 44(39), 5316–5319, 2010.

Keene, W. C. and Galloway, J. N.: Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere, Journal of Geophysical Research, 91(D13), 14466, 1986.

Keene, W. C., Mosher, B. W., Jacob, D. J., Munger, J. W., Talbot, R. W., Artz, R. S., Maben, J. R., Daube, B. C. and Galloway, J. N.: Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia, Journal of Geophysical Research, 100(D5), 9345–9357, 1995.

Keppler, F., Harper, D. B., Röckmann, T., Moore, R. M. and Hamilton, J. T. G.: New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios, Atmospheric Chemistry and Physics, 5(9), 2403–2411, 2005.

Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M. O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., De Castro Vasconcellos, P., de Oliva, T., Tavares, T. and Artaxo, P.: Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, Atmospheric Environment, 34(24), 4063–4072, 2000.

Khare, P., Kumar, N., Kumari, K. M. and Srivastava, S. S.: Atmospheric formic and acetic acids: An overview, Reviews of Geophysics, 37(2), 227–248, 1999.

Khwaja, H. A.: Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site, Atmospheric Environment, 29(1), 127–139, 1995.

Kirkland, J. R., Lim, Y. B., Tan, Y., Altieri, K. E. and Turpin, B. J.: Glyoxal secondary organic aerosol chemistry: effects of dilute nitrate and ammonium and support for organic radical-radical oligomer formation, Environmental Chemistry, 10(3), 158, 2013.

Kiss, G., Varga, B., Galambos, I. and Ganszky, I.: Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol: water soluble organic matter in atmospheric aerosol, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 107(D21), ICC 1-1-ICC 1-8, 2002.

Köhler, H.: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets, Transactions of the Faraday Society, 32, 1152–1161, 1936.

Kok, G. L., Gitlin, S. N. and Lazrus, A. L.: Kinetics of the formation and decomposition of hydroxymethanesulfonate, Journal of Geophysical Research, 91(D2), 2801, 1986.

Kotronarou, A. and Sigg, L.: Sulfur dioxide oxidation in atmospheric water: role of iron(II) and effect of ligands, Environmental Science and Technology, 27(13), 2725–2735, 1993.

Kourtev, P. S., Hill, K. A., Shepson, P. B. and Konopka, A.: Atmospheric cloud water contains a diverse bacterial community, Atmospheric Environment, 45(30), 5399–5405, 2011.

Kristensson, A., Rosenørn, T. and Bilde, M.: Cloud Droplet Activation of Amino Acid Aerosol Particles, The Journal of Physical Chemistry A, 114(1), 379–386, 2010.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation, Environmental Science and Technology, 40(6), 1869–1877, 2006.

Kühne, R., Ebert, R.-U. and Schüürmann, G.: Prediction of the Temperature Dependency of Henry's Law Constant from Chemical Structure, Environmental Science and Technology, 39(17), 6705–6711, 2005.

Kumar, A. and Sarin, M. M.: Aerosol iron solubility in a semi-arid region: temporal trend and impact of anthropogenic sources, Tellus B, 62(2), 125–132, 2010.

Kuznetsova, M., Lee, C. and Aller, J.: Characterization of the proteinaceous matter in marine aerosols, Marine Chemistry, 96(3–4), 359–377, 2005.

Laj, P., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Lind, J. A., Orsi, G., Preiss, M., Maser, R., Jaeschke, W., Seyffer, E., Helas, G., Acker, K., Wieprecht, W., Möller, D., Arends, B. G., Mols, J. J., Colvile, R. N., Gallagher, M. W., Beswick, K. M., Hargreaves, K. J., Storeton-West, R. L. and Sutton, M. A.: Cloud processing of soluble gases, Atmospheric Environment, 31(16), 2589–2598, 1997.

Lammel, G. and Metzig, G.: Multiphase chemistry of orographic clouds: observations at subalpine mountain sites, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 340(9), 564–574, 1991.

Ledoux, F., Laversin, H., Courcot, D., Courcot, L., Zhilinskaya, E. A., Puskaric, E. and Aboukaïs, A.: Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosols from anthropogenic sources, Atmospheric Research, 82(3–4), 622–632, 2006.

Lee, B. H., Mohr, C., Lopez-Hilfiker, F. D., Lutz, A., Hallquist, M., Lee, L., Romer, P., Cohen, R. C., Iyer, S., Kurtén, T., Hu, W., Day, D. A., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J. L., Xu, L., Ng, N. L., Guo, H., Weber, R. J., Wild, R. J., Brown, S. S., Koss, A., de Gouw, J., Olson, K., Goldstein, A. H., Seco, R., Kim, S., McAvey, K., Shepson, P. B., Starn, T., Baumann, K., Edgerton, E. S., Liu, J., Shilling, J. E., Miller, D. O., Brune, W., Schobesberger, S., D'Ambro, E. L. and Thornton, J. A.: Highly functionalized organic nitrates in the southeast United States: Contribution to secondary organic aerosol and reactive nitrogen budgets, Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(6), 1516–1521, 2016.

Lee, M., Heikes, B. G. and O'Sullivan, D. W.: Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review, Atmospheric Environment, 34(21), 3475–3494, 2000.

Legrand, M., Preunkert, S., Galy-Lacaux, C., Liousse, C. and Wagenbach, D.: Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360 m elevation, Journal of Geophysical Research, 110(D13), D13302, 2005.

Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C. A., Hammer, S., Gelencsér, A., Kasper-Giebl, A. and Laj, P.: Origin of C2-C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect, Journal of Geophysical Research, 112(D23), D23S07, 2007.

Leitner, N. K. V. and Dore, M.: Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: Consequence on hydrogen peroxide consumption in the H2O2/UV and O3/H2O2 systems, Water Research, 31(6), 1383–1397, 1997.

Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, Journal of Atmospheric Chemistry, 12(3), 229–267, 1991.

Leriche, M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A. and Aumont, B.: A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment, Atmospheric Environment, 34(29–30), 5015–5036, 2000.

Leriche, M., Chaumerliac, N. and Monod, A.: Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry: a case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France), Atmospheric Environment, 35(32), 5411–5423, 2001.

Leriche, M., Deguillaume, L. and Chaumerliac, N.: Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 108(D14), 4433, 2003.

Leriche, M., Curier, R. L., Deguillaume, L., Caro, D., Sellegri, K. and Chaumerliac, N.: Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station, Journal of Atmospheric Chemistry, 57(3), 281–297, 2007.

Li, J., Wang, X., Chen, J., Zhu, C., Li, W., Li, C., Liu, L., Xu, C., Wen, L., Xue, L., Wang, W., Ding, A. and Herrmann, H.: Chemical composition and droplet size distribution of cloud at the summit of Mount Tai, China, Atmospheric Chemistry and Physics, 1–21, 2017.

Li, P., Wang, Y., Li, Y., Wang, Z., Zhang, H., Xu, P. and Wang, W.: Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons deposition in PM2.5 and cloud/fog water at Mount Taishan (China), Atmospheric Environment, 44(16), 1996–2003, 2010.

Li, X., Hede, T., Tu, Y., Leck, C. and Ågren, H.: Cloud droplet activation mechanisms of amino acid aerosol particles: insight from molecular dynamics simulations, Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 65(1), 20476, 2013.

Liang, J. and Jacob, D. J.: Effect of aqueous phase cloud chemistry on tropospheric ozone, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 102(D5), 5993–6001, 1997.

Lide, D. R. and Frederikse, H. P. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, Boca Raton, FL., 1995.

Lim, H.-J., Carlton, A. G. and Turpin, B. J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: Model simulations, Environmental Science and Technology, 39(12), 4441–4446, 2005.

Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P. and Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, Atmospheric Chemistry and Physics, 10(6), 14161–14207, 2010.

Lim, Y. B., Tan, Y. and Turpin, B. J.: Chemical insights, explicit chemistry, and yields of secondary organic aerosol from OH radical oxidation of methylglyoxal and glyoxal in the aqueous phase, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(17), 8651–8667, 2013.

Lin, Y., Cheng, M., Ting, W. and Yeh, C.: Characteristics of gaseous HNO₂, HNO₃, NH₃ and particulate ammonium nitrate in an urban city of Central Taiwan, Atmospheric Environment, 40(25), 4725–4733, 2006.

Lipari, F. and Swarin, S. J.: Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method, Journal of Chromatography A, 247(2), 297–306, 1982.

Liu, X. and Seidl, W.: Modeling study of cloud droplet nucleation and in-cloud sulfate production during the Sanitation of the Atmosphere (SANA) 2 campaign, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 103(D13), 16145–16158, 1998.

Liu, Y., Siekmann, F., Renard, P., El Zein, A., Salque, G., El Haddad, I., Temime-Roussel, B., Voisin, D., Thissen, R. and Monod, A.: Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone, Atmospheric Environment, 49, 123–129, 2012.

Lobert, J. M., Keene, W. C., Logan, J. A. and Yevich, R.: Global chlorine emissions from biomass burning: Reactive Chlorine Emissions Inventory, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 104(D7), 8373–8389, 1999.

Löflund, M., Kasper-Giebl, A., Schuster, B., Giebl, H., Hitzenberger, R. and Puxbaum, H.: Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water, Atmospheric Environment, 36(9), 1553–1558, 2002.

Long, Y., Chaumerliac, N., Deguillaume, L., Leriche, M. and Champeau, F.: Effect of mixed-phase cloud on the chemical budget of trace gases: A modeling approach, Atmospheric Research, 97(4), 540–554, 2010.

Long, Y., Charbouillot, T., Brigante, M., Mailhot, G., Delort, A.-M., Chaumerliac, N. and Deguillaume, L.: Evaluation of modeled cloud chemistry mechanism against laboratory irradiation experiments: The H_xO_y /iron/carboxylic acid chemical system, Atmospheric Environment, 77, 686–695, 2013.

Ludwig, J. and Klemm, O.: Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material, Tellus B, 40B(5), 340–347, 1988.

Maaß, F., Elias, H. and Wannowius, K. J.: Kinetics of the oxidation of hydrogen sulfite by hydrogen peroxide in aqueous solution, Atmospheric Environment, 33(27), 4413–4419, 1999.

Mader, B. T., Yu, J. Z., Xu, J. H., Li, Q. F., Wu, W. S., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Molecular composition of the water-soluble fraction of atmospheric carbonaceous aerosols collected during ACE-Asia, Journal of Geophysical Research, 109(D6), D06206, 2004.

Madronich, S. and Calvert, J. G.: Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, Journal of Geophysical Research, 95(D5), 5697–5715, 1990.

Madronich, S. and Flocke, S.: Theoretical Estimation of Biologically Effective UV Radiation at the Earth's Surface, in Solar Ultraviolet Radiation, edited by C. S. Zerefos and A. F. Bais, pp. 23–48, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. [online] Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-03375-3_3 (Accessed 16 February 2016), 1997.

Madronich, S. and Flocke, S.: The role of solar radiation in the handbook of environmental chemistry, Springer-Verlag, Heidelberg, 1999.

Mao, J., Fan, S., Jacob, D. J. and Travis, K. R.: Radical loss in the atmosphere from Cu-Fe redox coupling in aerosols, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(2), 509–519, 2013.

Marinoni, A., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., Amato, P., Delort, A.-M., Laj, P. and Mailhot, G.: Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity, Atmospheric Research, 101(1–2), 256–263, 2011.

Martell, A. E. and Smith, R. M.: Critical stability constants. Volume 3 : Other organic ligands, New York., 1977.

Matsumoto, K. and Uematsu, M.: Free amino acids in marine aerosols over the western North Pacific Ocean, Atmospheric Environment, 39(11), 2163–2170, 2005.

Matthias-Maser, S. and Jaenicke, R.: The size distribution of primary biological aerosol particles with radii > 0.2 μ m in an urban/rural influenced region, Atmospheric Research, 39(4), 279–286, 1995.

Matulová, M., Husárová, S., Capek, P., Sancelme, M. and Delort, A.-M.: NMR structural study of fructans produced by Bacillus sp. 3B6, bacterium isolated in cloud water, Carbohydrate Research, 346(4), 501–507, 2011.

Matulová, M., Husárová, S., Capek, P., Sancelme, M. and Delort, A.-M.: Biotransformation of various saccharides and production of exopolymeric substances by cloud-borne Bacillus sp. 3B6, Environmental Science and Technology, 48(24), 14238–14247, 2014.

Mazzoleni, L. R., Ehrmann, B. M., Shen, X., Marshall, A. G. and Collett, J. L.: Water-soluble atmospheric organic matter in fog: exact masses and chemical formula identification by ultrahigh-

resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Environmental Science and Technology, 44(10), 3690–3697, 2010.

McArdle, J. V. and Hoffmann, M. R.: Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, The Journal of Physical Chemistry, 87(26), 5425–5429, 1983.

McCulloch, A., Aucott, M. L., Benkovitz, C. M., Graedel, T. E., Kleiman, G., Midgley, P. M. and Li, Y.-F.: Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory, Journal of Geophysical Research, 104(D7), 8391–8403, 1999.

McElroy, W. J. and Waygood, S. J.: Oxidation of formaldehyde by the hydroxyl radical in aqueous solution, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 87(10), 1513, 1991.

McNeill, V. F., Woo, J. L., Kim, D. D., Schwier, A. N., Wannell, N. J., Sumner, A. J. and Barakat, J. M.: Aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols: a modeling study, Environmental Science and Technology, 46(15), 8075–8081, 2012.

Mead, R. N., Mullaugh, K. M., Brooks Avery, G., Kieber, R. J., Willey, J. D. and Podgorski, D. C.: Insights into dissolved organic matter complexity in rainwater from continental and coastal storms by ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(9), 4829–4838, 2013.

Mikami, K., Kanesaki, Y., Suzuki, I. and Murata, N.: The histidine kinase Hik33 perceives osmotic stress and cold stress in *Synechocystis* sp. PCC 6803, Molecular Microbiology, 46(4), 905–915, 2002.

Minakata, D., Li, K., Westerhoff, P. and Crittenden, J.: Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO[•]) reaction rate constants, Environmental Science and Technology, 43(16), 6220–6227, 2009.

Miteva, V. I., Sheridan, P. P. and Brenchley, J. E.: Phylogenetic and physiological diversity of microorganisms isolated from a deep Greenland glacier ice core, Applied and Environmental Microbiology, 70(1), 202–213, 2004.

Möhler, O., DeMott, P. J., Vali, G. and Levin, Z.: Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics, Biogeosciences, 4, 1059–1071, 2007.

Monier, J.-M. and Lindow, S. E.: Differential survival of solitary and aggregated bacterial cells promotes aggregate formation on leaf surfaces, Proceedings of the National Academy of Sciences, 100(26), 15977–15982, 2003.

Monks, P. S.: Gas-phase radical chemistry in the troposphere, Chemical Society Reviews, 34(5), 376–395, 2005.

Monod, A. and Carlier, P.: Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds, Atmospheric Environment, 33(27), 4431–4446, 1999.

Monod, A. and Doussin, J. F.: Structure-activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of aliphatic organic compounds in the aqueous phase: alkanes, alcohols, organic acids and bases, Atmospheric Environment, 42(33), 7611–7622, 2008.

Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R. and Carlier, P.: Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions, Atmospheric Environment, 34(29–30), 5283–5294, 2000.

Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D. and Wortham, H.: Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure–activity relationships and atmospheric implications, Atmospheric Environment, 39(40), 7667–7688, 2005.

Monod, A., Chevallier, E., Durand Jolibois, R., Doussin, J. F., Picquet-Varrault, B. and Carlier, P.: Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions, Atmospheric Environment, 41(11), 2412–2426, 2007.

Moore, K. F., Sherman, D. E., Reilly, J. E. and Collett, J. L.: Drop size-dependent chemical composition in clouds and fogs. Part I. Observations, Atmospheric Environment, 38(10), 1389–1402, 2004.

Moorhead, E. G. and Sutin, N.: Rate and equilibrium constants for the formation of the monooxalate complex of iron(III), Inorganic Chemistry, 5(11), 1866–1871, 1966.

Morris, C. E., Georgakopoulos, D. G. and Sands, D. C.: Ice nucleation active bacteria and their potential role in precipitation, Journal de Physique. IV France, 121, 87–103, 2004.

Morris, C. E., Sands, D. C., Vinatzer, B. A., Glaux, C., Guilbaud, C., Buffière, A., Yan, S., Dominguez, H. and Thompson, B. M.: The life history of the plant pathogen Pseudomonas syringae is linked to the water cycle, The ISME Journal, 2(3), 321–334, 2008.

Mouchel-Vallon, C., Bräuer, P., Camredon, M., Valorso, R., Madronich, S., Herrmann, H. and Aumont, B.: Explicit modeling of volatile organic compounds partitioning in the atmospheric aqueous phase, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(2), 1023–1037, 2013.

Mouchel-Vallon, C., Deguillaume, L., Monod, A., Perroux, H., Rose, C., Ghigo, G., Long, Y., Leriche, M., Aumont, B., Patryl, L., Armand, P. and Chaumerliac, N.: CLEPS 1.0: A new protocol for cloud aqueous phase oxidation of VOC mechanisms, Geoscientific Model Development, 10(3), 1339–1362, 2017.

Müller, K., van Pinxteren, D., Plewka, A., Svrcina, B., Kramberger, H., Hofmann, D., Bächmann, K. and Herrmann, H.: Aerosol characterisation at the FEBUKO upwind station Goldlauter (II): Detailed organic chemical characterisation, Atmospheric Environment, 39(23–24), 4219–4231, 2005.

Müller, K., Haferkorn, S., Grabmer, W., Wisthaler, A., Hansel, A., Kreuzwieser, J., Cojocariu, C., Rennenberg, H. and Herrmann, H.: Biogenic carbonyl compounds within and above a coniferous forest in Germany, Atmospheric Environment, 40(1), 81–91, 2006.

Munger, J. W., Jacob, D. J., Daube, B. C., Horowitz, L. W., Keene, W. C. and Heikes, B. G.: Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia, Journal of Geophysical Research, 100(D5), 9325–9333, 1995.

Nathanson, G. M., Davidovits, P., Worsnop, D. R. and Kolb, C. E.: Dynamics and Kinetics at the Gas–Liquid Interface, The Journal of Physical Chemistry, 100(31), 13007–13020, 1996.

Nenes, A., Charlson, R. J., Facchini, M. C., Kulmala, M., Laaksonen, A. and Seinfeld, J. H.: Can chemical effects on cloud droplet number rival the first indirect effect ?, Geophysical Research Letters, 29(17), 29-1-29–4, 2002.

Neta, P., Huie, R. and Ross, A.: Rate constants for reactions of peroxyl radicals in fluid solutions, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 19(2), 413, 1990.

Nguyen, T. B., Roach, P. J., Laskin, J., Laskin, A. and Nizkorodov, S. A.: Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol, Atmospheric Chemistry and Physics, 11(14), 6931–6944, 2011.

Nirmalakhandan, N., Brennan, R. A. and Speece, R. E.: Predicting Henry's Law constant and the effect of temperature on Henry's Law constant, Water Research, 31(6), 1471–1481, 1997.

Nozière, B., Baduel, C. and Jaffrezo, J.-L.: The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation, Nature Communications, 5, 2014.

O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J. and Putaud, J.-P.: Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, Nature, 431(7009), 676–680, 2004.

Olivella, M. A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy, Chemosphere, 63(1), 116–131, 2006.

O'Sullivan, D., Murray, B. J., Ross, J. F., Whale, T. F., Price, H. C., Atkinson, J. D., Umo, N. S. and Webb, M. E.: The relevance of nanoscale biological fragments for ice nucleation in clouds, Scientific Reports, 5(1), 2015.

Pacyna, J. M., Pacyna, E. G. and Aas, W.: Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium, Atmospheric Environment, 43(1), 117–127, 2009.

Pang, X., Lewis, A. C. and Shaw, M. D.: Analysis of biogenic carbonyl compounds in rainwater by stir bar sorptive extraction technique with chemical derivatization and gas chromatography-mass spectrometry: Pang et al., Journal of Separation Science, 40(3), 753–766, 2017.

Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Abida, O., Laj, P. and Mailhot, G.: Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station, Journal of Atmospheric Chemistry, 54(3), 267–281, 2006.

Passananti, M., Vinatier, V., Delort, A.-M., Mailhot, G. and Brigante, M.: Siderophores in cloud waters and potential impact on atmospheric chemistry: Photoreactivity of iron complexes under sun-simulated conditions, Environmental Science and Technology, 50(17), 9324–9332, 2016.

Paulot, F., Crounse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kroll, J. H., Seinfeld, J. H. and Wennberg, P. O.: Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(4), 1479–1501, 2009.

Pehkonen, S. O., Siefert, R., Erel, Y., Webb, S. and Hoffmann, M. R.: Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds, Environmental Science and Technology, 27(10), 2056–2062, 1993.

Perri, M. J., Seitzinger, S. and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments, Atmospheric Environment, 43(8), 1487–1497, 2009.

Perrin, D. D., Dempsey, B. and Serjeant, E. P.: pKa Prediction for Organic Acids and Bases, Springer Netherlands, Dordrecht, http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3104168 (Accessed 3 February 2017), 1981.

Perring, A. E., Pusede, S. E. and Cohen, R. C.: An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol, Chemical Reviews, 113(8), 5848–5870, 2013.

Petetin, H., Sciare, J., Bressi, M., Gros, V., Rosso, A., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Petit, J.-E. and Beekmann, M.: Assessing the ammonium nitrate formation regime in the Paris megacity and its representation in the CHIMERE model, Atmospheric Chemistry and Physics, 16(16), 10419–10440, 2016.

Piesiak, A., Schuchmann, M. N., Zegota, H. and Von Sonntag, C.: β -Hydroxyethylperoxyl radicals: a study of the γ -radiolysis and pulse radiolysis of ethylene in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch, 1262–1267, 1984.

van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Müller, K., Kramberger, H., Svrcina, B., Bächmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett Jr, J. L. and Herrmann, H.: Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds, Atmospheric Environment, 39(23–24), 4305–4320, 2005.

van Pinxteren, D., Neusüß, C. and Herrmann, H.: On the abundance and source contributions of dicarboxylic acids in size-resolved aerosol particles at continental sites in central Europe, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(8), 3913–3928, 2014.

van Pinxteren, D., Fomba, K. W., Mertes, S., Müller, K., Spindler, G., Schneider, J., Lee, T., Collett, J. and Herrmann, H.: Cloud water composition during HCCT-2010: Scavenging efficiencies, solute concentrations, and droplet size dependence of inorganic ions and dissolved organic carbon, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(17), 24311–24368, 2015.

Possanzini, M., Palo, V. D. and Cecinato, A.: Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, Atmospheric Environment, 36(19), 3195–3201, 2002.

Poulain, L., Monod, A. and Wortham, H.: Development of a new on-line mass spectrometer to study the reactivity of soluble organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions: Application to OH-oxidation of N-methylpyrrolidone, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 187(1), 10–23, 2007.

Poulain, L., Katrib, Y., Isikli, E., Liu, Y., Wortham, H., Mirabel, P., Calvé, S. L. and Monod, A.: In-cloud multiphase behaviour of acetone in the troposphere: Gas uptake, Henry's law equilibrium and aqueous phase photooxidation, Chemosphere, 81(3), 312–320, 2010.

Raaijmakers, J. M., De Bruijn, I., Nybroe, O. and Ongena, M.: Natural functions of lipopeptides from *Bacillus* and *Pseudomonas* : more than surfactants and antibiotics, FEMS Microbiology Reviews, 34(6), 1037–1062, 2010.

Raja, S., Raghunathan, R., Yu, X.-Y., Lee, T., Chen, J., Kommalapati, R. R., Murugesan, K., Shen, X., Qingzhong, Y., Valsaraj, K. T. and Collett Jr, J. L.: Fog chemistry in the Texas Louisiana Gulf Coast corridor, Atmospheric Environment, 42(9), 2048–2061, 2008.

Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C. and Aumont, B.: Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, Atmospheric Chemistry and Physics, 10(16), 7643–7654, 2010.

Reed Harris, A. E., Ervens, B., Shoemaker, R. K., Kroll, J. A., Rapf, R. J., Griffith, E. C., Monod, A. and Vaida, V.: Photochemical kinetics of pyruvic acid in aqueous solution, The Journal of Physical Chemistry A, 118(37), 8505–8516, 2014.

Renard, P., Siekmann, F., Gandolfo, A., Socorro, J., Salque, G., Ravier, S., Quivet, E., Clément, J.-L., Traikia, M., Delort, A.-M., Voisin, D., Vuitton, V., Thissen, R. and Monod, A.: Radical mechanisms of methyl vinyl ketone oligomerization through aqueous phase OH-oxidation: on the paradoxical role of dissolved molecular oxygen, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(13), 6473–6491, 2013.

Renard, P., Siekmann, F., Salque, G., Demelas, C., Coulomb, B., Vassalo, L., Ravier, S., Temime-Roussel, B., Voisin, D. and Monod, A.: Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation & amp;ndash; Part 1: Aging processes of oligomers, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(1), 21–35, 2015.

Renard, P., Tlili, S., Ravier, S., Quivet, E. and Monod, A.: Aqueous phase oligomerization of α , β unsaturated carbonyls and acids investigated using ion mobility spectrometry coupled to mass spectrometry (IMS-MS), Atmospheric Environment, 130, 153–162, 2016a.

Renard, P., Canet, I., Sancelme, M., Wirgot, N., Deguillaume, L. and Delort, A.-M.: Screening of cloud microorganisms isolated at the Puy de Dôme (France) station for the production of biosurfactants, Atmospheric Chemistry and Physics, 16(18), 12347–12358, 2016b.

Reyes-Rodríguez, G. J., Gioda, A., Mayol-Bracero, O. L. and Collett, J.: Organic carbon, total nitrogen, and water-soluble ions in clouds from a tropical montane cloud forest in Puerto Rico, Atmospheric Environment, 43(27), 4171–4177, 2009.

Rhew, R. C., Miller, B. R. and Weiss, R. F.: Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes, Nature, 403(6767), 292–295, 2000.

Richards, L. W.: Airborne chemical measurements in nighttime stratus clouds in the Los Angeles Basin, Atmospheric Environment, 29(1), 27–46, 1995.

Richards, L. W., Anderson, J. A., Blumenthal, D. L., McDonald, J. A., Kok, G. L. and Lazrus, A. L.: Hydrogen peroxide and sulfur (IV) in Los Angeles cloud water, Atmospheric Environment (1967), 17(4), 911–914, 1983.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. and Cass, G. R.: Sources of fine organic aerosol. 9. pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces, Environmental Science and Technology, 32(1), 13–22, 1998.

Rollins, A. W., Browne, E. C., Min, K.-E., Pusede, S. E., Wooldridge, P. J., Gentner, D. R., Goldstein, A. H., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M. and Cohen, R. C.: Evidence for NO_X control over nighttime SOA formation, Science, 337(6099), 1210–1212, 2012.

Rose, C., Chaumerliac, N., Deguillaume, L., Perroux, H., Mouchel-Vallon, C., Leriche, M., Patryl, L. and Armand, P.: Modeling the partitioning of organic chemical species in cloud phases with CLEPS (1.1), Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 1–31, 2017.

Rosenberg, E. and Ron, E. Z.: High- and low-molecular-mass microbial surfactants, Applied Microbiology and Biotechnology, 52(2), 154–162, 1999.

Ruggaber, A., Dlugi, R., Bott, A., Forkel, R., Herrmann, H. and Jacobi, H. W.: Modelling of radiation quantities and photolysis frequencies in the aqueous phase in the troposphere, Atmospheric Environment, 31(19), 3137–3150, 1997.

Rush, J. D. and Bielski, B. H. J.: Pulse radiolytic studies of the reaction of perhydroxyl/superoxide $O_2^{\bullet-}$ with iron(II)/iron(III) ions. The reactivity of $HO_2/O_2^{\bullet-}$ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction, The Journal of Physical Chemistry, 89(23), 5062–5066, 1985.

Rusumdar, A. J., Wolke, R., Tilgner, A. and Herrmann, H.: Treatment of non-ideality in the SPACCIM multiphase model – Part 1: Model development, Geoscientific Model Development, 9(1), 247–281, 2016.

Sander, R.: Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(8), 4399–4981, 2015.

Sander, R., Baumgaertner, A., Gromov, S., Harder, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Kubistin, D., Regelin, E., Riede, H., Sandu, A., Taraborrelli, D., Tost, H. and Xie, Z. Q.: The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0gmdd, Geoscientific Model Development, 4(1), 197–217, 2011.

Sander, S. P., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Finlayson-Pitts, B. J., Huie, R. E. and Orkin, V. L.: Chemical kinetics and photochemical data for use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15, Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, Pasadena, CA., 2006.

Sandy, M. and Butler, A.: Microbial iron acquisition: marine and terrestrial siderophores, Chemical Reviews, 109(10), 4580–4595, 2009.

Sanhueza, E., Santana, M., Trapp, D., de Serves, C., Figueroa, L., Romero, R., Rondón, A. and Donoso, L.: Field measurement evidence for an atmospheric chemical source of formic and acetic acids in the tropic, Geophysical Research Letters, 23(9), 1045–1048, 1996.

Sattler, B., Puxbaum, H. and Psenner, R.: Bacterial growth in supercooled cloud droplets, Geophysical Research Letters, 28(2), 239–242, 2001.

Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G. and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, Atmospheric Chemistry and Physics, 3(1), 161–180, 2003.

Saxena, P. and Hildemann, L. M.: Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, Journal of Atmospheric Chemistry, 24(1), 57–109, 1996.

Schaefer, T., Schindelka, J., Hoffmann, D. and Herrmann, H.: Laboratory kinetic and mechanistic studies on the OH-initiated oxidation of acetone in aqueous solution, The Journal of Physical Chemistry A, 116(24), 6317–6326, 2012.

Schöne, L. and Herrmann, H.: Kinetic measurements of the reactivity of hydrogen peroxide and ozone towards small atmospherically relevant aldehydes, ketones and organic acids in aqueous solutions, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(9), 4503–4514, 2014.

Schöne, L., Schindelka, J., Szeremeta, E., Schaefer, T., Hoffmann, D., Rudzinski, K. J., Szmigielski, R. and Herrmann, H.: Atmospheric aqueous phase radical chemistry of the isoprene oxidation products methacrolein, methyl vinyl ketone, methacrylic acid and acrylic acid – kinetics and product studies, Physical Chemistry Chemical Physics, 16(13), 6257, 2014.

Schrödner, R., Tilgner, A., Wolke, R. and Herrmann, H.: Modeling the multiphase processing of an urban and a rural air mass with COSMO–MUSCAT, Urban Climate, 10, 720–731, 2014.

Schuchmann, H.-P. and Von Sonntag, C.: Methylperoxyl radicals: a study of the γ -radiolysis of methane in oxygenated aqueous solutions, Zeitschrift für Naturforschung, 217–221, 1984.

Schuchmann, M. N., Zegota, H. and Von Sonntag, C.: Acetate peroxyl radicals $.O_2CH_2CO_2^{\bullet}$: A study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions, Zeitschrift für Naturforschung, 40b, 215–221, 1985.

Schuchmann, M. N., Schuchmann, H. P. and Von Sonntag, C.: The pKa value of the (carboxymethyl)peroxyl radical: the Taft .sigma.* constant of the -CH₂O₂ group, The Journal of Physical Chemistry, 93(13), 5320–5323, 1989.

Schwartz, S. E.: Mass-Transport Considerations Pertinent to Aqueous Phase Reactions of Gases in Liquid-Water Clouds, in Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, edited by D. W. Jaeschke, pp. 415–471, Springer Berlin Heidelberg., 1986a.

Schwartz, S. E.: Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds, Chemistry of Multiphase Atmospheric System, G6(NATO ASI Series), 415–471, 1986b.

Seco, R., Peñuelas, J. and Filella, I.: Formaldehyde emission and uptake by Mediterranean trees Quercus ilex and Pinus halepensis, Atmospheric Environment, 42(34), 7907–7914, 2008.

Sedlak, D. L., Hoigné, J., David, M. M., Colvile, R. N., Seyffer, E., Acker, K., Wiepercht, W., Lind, J. A. and Fuzzi, S.: The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, U.K, Atmospheric Environment, 31(16), 2515–2526, 1997.

Sedwick, P. N., Sholkovitz, E. R. and Church, T. M.: Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea: Fractional solubility of aerosol iron, Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 8(10), 2007.

Seguin, A. M., Norman, A.-L., Eaton, S. and Wadleigh, M.: Seasonality in size segregated biogenic, anthropogenic and sea salt sulfate aerosols over the North Atlantic, Atmospheric Environment, 45(38), 6947–6954, 2011.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, Wiley, New York., 1998.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change, Second Edition., John Wiley & Sons, New York., 2006.

Sellegri, K., Laj, P., Marinoni, A., Dupuy, R., Legrand, M. and Preunkert, S.: Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition at the Puy de Dôme, France, Atmospheric Chemistry and Physics, 3(5), 1509–1522, 2003a.

Sellegri, K., Laj, P., Peron, F., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S., Putaud, J. P., Cachier, H. and Ghermandi, G.: Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter, Journal of Geophysical Research, 108(D11), 4333, 2003b.

Sempére, R. and Kawamura, K.: Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, Atmospheric Environment, 28(3), 449–459, 1994.

Shapiro, J. B., Simpson, H. J., Griffin, K. L. and Schuster, W. S. F.: Precipitation chloride at West Point, NY: Seasonal patterns and possible contributions from non-seawater sources, Atmospheric Environment, 41(10), 2240–2254, 2007.

Shulman, M. L., Jacobson, M. C., Carlson, R. J., Synovec, R. E. and Young, T. E.: Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, Geophysical Research Letters, 23(3), 277–280, 1996.

Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M. J., Field, B. D., Jacob, D. J., Blake, D., Heikes, B., Talbot, R., Sachse, G., Crawford, M., Avery, M. A., Sandholm, S. and Fuelberg, H.: Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, Journal of Geophysical Research, 109(D15), 2004.

Smith, T. N., Hash, K., Davey, C.-L., Mills, H., Williams, H. and Kiely, D. E.: Modifications in the nitric acid oxidation of d-glucose, Carbohydrate Research, 350, 6–13, 2012.

Solberg, S., Dye, C., Walker, S.-E. and Simpson, D.: Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites, Atmospheric Environment, 35(2), 195–207, 2001.

von Sonntag, C., Dowideit, P., Xingwang, F., Mertens, R., Xianming, P., Schuchmann, M. N. and Schuchmann, H.-P.: The fate of peroxyl radicals in aqueous solution, Water Science and Technology, 35, 9–15, 1997.

Spiegel, J. K., Aemisegger, F., Scholl, M., Wienhold, F. G., Collett, J. L., Lee, T., van Pinxteren, D., Mertes, S., Tilgner, A., Herrmann, H., Werner, R. A., Buchmann, N. and Eugster, W.: Temporal evolution of stable water isotopologues in cloud droplets in a hill cap cloud in central Europe (HCCT-2010), Atmospheric Chemistry and Physics, 12(23), 11679–11694, 2012.

Staffelbach, T., Neftel, A., Stauffer, B. and Jacob, D.: A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores, Nature, 349(6310), 603–605, 1991.

Stemmler, K. and von Gunten, U.: OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: part 2. Reactions of peroxyl radicals with transition metals, Atmospheric Environment, 34(25), 4253–4264, 2000.

Stone, E. A., Hedman, C. J., Sheesley, R. J., Shafer, M. M. and Schauer, J. J.: Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry, Atmospheric Environment, 43(27), 4205–4213, 2009.

Sullivan, A. P., Weber, R. J., Clements, A. L., Turner, J. R., Bae, M. S. and Schauer, J. J.: A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site: On line measurement of WSOC in aerosols, Geophysical Research Letters, 31(13), 2004.

Sun, J. and Ariya, P. A.: Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review, Atmospheric Environment, 40(5), 795–820, 2006.

Suzuki, I., Kanesaki, Y., Mikami, K., Kanehisa, M. and Murata, N.: Cold-regulated genes under control of the cold sensor Hik33 in *Synechocystis*, Molecular Microbiology, 40(1), 235–244, 2001.

Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C. and Cofer, W. R., III: Atmospheric Geochemistry of Formic and Acetic Acids at a Mid-Latitude Temperate Site, Journal of Geophysical Research, 93(D2), 1638–1652, 1988.

Tan, Y., Carlton, A. G., Seitzinger, S. P. and Turpin, B. J.: SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products, Atmospheric Environment, 44(39), 5218–5226, 2010.

Tan, Y., Lim, Y. B., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P. and Turpin, B. J.: Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, Atmospheric Chemistry and Physics, 12(2), 801–813, 2012.

Tilgner, A. and Herrmann, H.: Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by CAPRAM, Atmospheric Environment, 44, 5415–5422, 2010.

Tilgner, A., Majdik, Z., Sehili, A. M., Simmel, M., Wolke, R. and Herrmann, H.: SPACCIM: Simulations of the multiphase chemistry occurring in the FEBUKO hill cap cloud experiments, Atmospheric Environment, 39(23–24), 4389–4401, 2005.

Tilgner, A., Bräuer, P., Wolke, R. and Herrmann, H.: Modelling multiphase chemistry in deliquescent aerosols and clouds using CAPRAM3.0i, Journal of Atmospheric Chemistry, 70(3), 221–256, 2013.

Tong, Y. and Lighthart, B.: Solar radiation has a lethal effect on natural populations of culturable outdoor atmospheric bacteria, Atmospheric Environment, 31(6), 897–900, 1997.

Trapp, D., Cooke, K. M., Fischer, H., Bonsang, B., Zitzelsberger, R. U., Seuwen, R., Schiller, C., Zenker, T., Parchatka, U., Nunes, T. V., Pio, C. A., Lewis, A. C., Seakins, P. W. and Pilling, M. J.: Isoprene and its degradation products methyl vinyl ketone, methacrolein and formaldehyde in a eucalyptus forest during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal, Chemosphere - Global Change Science, 3(3), 295–307, 2001.

Ulanski, P., Bothe, E., Rosiak, J. M. and von Sonntag, C.: OH-radical-induced crosslinking and strand breakage of poly(vinyl alcohol) in aqueous solution in the absence and presence of oxygen. A pulse radiolysis and product study, Macromolecular Chemistry and Physics, 195(4), 1443–1461, 1994.

Vaïtilingom, M., Amato, P., Sancelme, M., Laj, P., Leriche, M. and Delort, A.-M.: Contribution of microbial activity to carbon chemistry in clouds, Applied Environmental Microbiology, 76(1), 23–29, 2010.

Vaïtilingom, M., Charbouillot, T., Deguillaume, L., Maisonobe, R., Parazols, M., Amato, P., Sancelme, M. and Delort, A.-M.: Atmospheric chemistry of carboxylic acids: microbial implication *versus* photochemistry, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 8721–8733, 2011.

Vaïtilingom, M., Attard, E., Gaiani, N., Sancelme, M., Deguillaume, L., Flossmann, A. I., Amato, P. and Delort, A.-M.: Long-term features of cloud microbiology at the puy de Dôme (France), Atmospheric Environment, 56, 88–100, 2012.

Vaïtilingom, M., Deguillaume, L., Vinatier, V., Sancelme, M., Amato, P., Chaumerliac, N. and Delort, A.-M.: Potential impact of microbial activity on the oxidant capacity and organic carbon budget in clouds, Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(2), 559–564, 2013.

Valverde-Canossa, J., Wieprecht, W., Acker, K. and Moortgat, G. K.: H_2O_2 and organic peroxide measurements in an orographic cloud: The FEBUKO experiment, Atmospheric Environment, 39(23–24), 4279–4290, 2005.

Vinatier, V., Wirgot, N., Joly, M., Sancelme, M., Abrantes, M., Deguillaume, L. and Delort, A.-M.: Siderophores in cloud waters and potential impact on atmospheric chemistry: production by

microorganisms isolated at the puy de Dôme station, Environmental Science and Technology, 50(17), 9315–9323, 2016.

Visca, P., Imperi, F. and Lamont, I. L.: Pyoverdine siderophores: from biogenesis to biosignificance, Trends in Microbiology, 15(1), 22–30, 2007.

Volkamer, R., San Martini, F., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L. and Molina, M. J.: A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, Geophysical Research Letters, 34(19), L19807, 2007.

Von Sonntag, C.: The chemical basis of radiation biology, Taylor & Francis., 1987.

Von Sonntag, C. and Schuchmann, M. N.: Peroxyl radical, Wiley, New York., 1997.

Von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M. N. and Schuchmann, H.-P.: The fate of peroxyl radicals in aqueous solution, Water Science and Technology, 35(4), 9–15, 1997.

Vorob'eva, L. I.: Stressors, stress reactions, and survival of bacteria: A review, Applied Biochemistry and Microbiology, 40(3), 217–224, 2004.

Walcek, C. J., Yuan, H.-H. and Stockwell, W. R.: The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds, Atmospheric Environment, 31(8), 1221–1237, 1997.

Walker, J. T., Whitall, D. R., Robarge, W. and Paerl, H. W.: Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density, Atmospheric Environment, 38(9), 1235–1246, 2004.

Wang, C.: A modeling study of the response of tropical deep convection to the increase of cloud condensation nuclei concentration: 2. Radiation and tropospheric chemistry, Journal of Geophysical Research, 110(D22), 2005.

Wang, H., Kawamura, K. and Yamazaki, K.: Water-Soluble dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in the atmospheric aerosols over the southern ocean and western pacific ocean, Journal of Atmospheric Chemistry, 53(1), 43–61, 2006.

Wang, R., Wang, Y., Li, H., Yang, M., Sun, L., Wang, T. and Wang, W.: Cloud deposition of PAHs at Mount Lushan in southern China, Science of The Total Environment, 526, 329–337, 2015.

Wang, Y., Guo, J., Wang, T., Ding, A., Gao, J., Zhou, Y., Collett Jr, J. L. and Wang, W.: Influence of regional pollution and sandstorms on the chemical composition of cloud/fog at the summit of Mt. Taishan in northern China, Atmospheric Research, 99(3–4), 434–442, 2011.

Wang, Y., Chiu, C.-A., Westerhoff, P., Valsaraj, K. T. and Herckes, P.: Characterization of atmospheric organic matter using size-exclusion chromatography with inline organic carbon detection, Atmospheric Environment, 68, 326–332, 2013.

Wang, Z., Bi, X., Sheng, G. and Fu, J.: Characterization of organic compounds and molecular tracers from biomass burning smoke in South China I: Broad-leaf trees and shrubs, Atmospheric Environment, 43(19), 3096–3102, 2009.

Warneck, P.: The relative importance of various pathways for the oxidation of sulfur dioxide and nitrogen dioxide in sunlit continental fair weather clouds, Physical Chemistry Chemical Physics, 1(24), 5471–5483, 1999.

Warneck, P.: Chemistry of the Natural Atmosphere, Chapter 2: Photochemical processes and elementary reactions, in International Geophysics, vol. Volume 71, pp. 54–98, Academic Press. [online] Available from: http://www.sciencedirect.com/science/article/B8H3C-4P3V56N-4/2/e890ab56b5b09082c52d382833398286, 2000.

Warneck, P.: In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, Atmospheric Environment, 37(17), 2423–2427, 2003.

Warneck, P.: Multi-phase chemistry of C2 and C3 organic compounds in the marine atmosphere, Journal of Atmospheric Chemistry, 51(2), 119–159, 2005.

Weller, C., Horn, S. and Herrmann, H.: Photolysis of Fe(III) carboxylato complexes: Fe(II) quantum yields and reaction mechanisms, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 268, 24–36, 2013.

Weller, C., Tilgner, A., Bräuer, P. and Herrmann, H.: Modeling the impact of iron–carboxylate photochemistry on radical budget and carboxylate degradation in cloud droplets and particles, Environmental Science and Technology, 48(10), 5652–5659, 2014.

Wensing, A., Braun, S. D., Buttner, P., Expert, D., Volksch, B., Ullrich, M. S. and Weingart, H.: Impact of Siderophore Production by *Pseudomonas syringae pv. syringae 22d/93* on Epiphytic Fitness and Biocontrol Activity against *Pseudomonas syringae pv. glycinea 1a/96*, Applied and Environmental Microbiology, 76(9), 2704–2711, 2010.

Weschler, C. J., Mandich, M. L. and Graedel, T. E.: Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets, Journal of Geophysical Research, 91(D4), 5189, 1986.

Williams, J. E., Dentener, F. J. and van den Berg, A. R.: The influence of cloud chemistry on HOx and NO_x in the moderately polluted marine boundary layer: a 1-D modelling study, Atmospheric Chemistry and Physics, 2(1), 39–54, 2002.

Wirgot, N.: Etude du métabolisme microbien dans les nuages : Réponse au stress et impact sur la chimie atmosphérique, Thèse de l'Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand (France), 2017.

Wirgot, N., Vinatier, V., Deguillaume, L., Sancelme, M. and Delort, A.-M.: H_2O_2 modulates the energetic metabolism of the cloud microbiome, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 1–20, 2017.

Wittmaack, K., Wehnes, H., Heinzmann, U. and Agerer, R.: An overview on bioaerosols viewed by scanning electron microscopy, Science of The Total Environment, 346(1–3), 244–255, 2005.

Xing, L. and Chameides, W. L.: Model simulations of rainout and washout from a warm stratiform cloud, Journal of Atmospheric Chemistry, 10(1), 1–26, 1990.

Xu, C., Wei, M., Chen, J., Sui, X., Zhu, C., Li, J., Zheng, L., Sui, G., Li, W., Wang, W., Zhang, Q. and Mellouki, A.: Investigation of diverse bacteria in cloud water at Mt. Tai, China, Science of The Total Environment, 580, 258–265, 2017.

Xu, P., Liao, Y. J., Lin, Y. H., Zhao, C. X., Yan, C. H., Cao, M. N., Wang, G. S. and Luan, S. J.: High-resolution inventory of ammonia emissions from agricultural fertilizer in China from 1978 to 2008, Atmospheric Chemistry and Physics, 16(3), 1207–1218, 2016.

Yin, Y., Carslaw, K. S. and Parker, D. J.: Redistribution of trace gases by convective clouds - mixed-phase processes, Atmospheric Chemistry and Physics, 2(4), 293–306, 2002.

Yokouchi, Y., Ikeda, M., Inuzuka, Y. and Yukawa, T.: Strong emission of methyl chloride from tropical plants, Nature, 416(6877), 163–165, 2002.

Yu, X.-Y. and Barker, J. R.: Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. II. quantum yield of HO[•] (Aq) radicals, The Journal of Physical Chemistry A, 107(9), 1325-1332, 2003.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S.: PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, Organic Geochemistry, 33(4), 489–515, 2002.
Zafiriou, O. C. and Bonneau, R.: Wavelength-dependent quantum yield of OH radical formation from photolysis of nitrite ion in water, Photochemistry and Photobiology, 45(s1), 723–727, 1987.

Zegota, H., Schuchmann, M. N., Schulz, D. and von Sonntag, C.: Acetonylperoxyl radicals, $CH_3COCH_2O_2$: A study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetone in oxygenated aqueous solutions, Zeitschrift für Naturforschung , 1015–1022, 1986.

Zellner, R., Exner, M. and Herrmann, H.: Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H2O2 at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K, Journal of Atmospheric Chemistry, 10(4), 411–425, 1990.

Zellner, R., Herrmann, H., Exner, M., Jacobi, H. W., Raabe, G. and Reese, A.: Formation and reactions of oxidants in the aqueous phase, in Heterogeneous and liquid phase processes, edited by P. Warneck, pp. 146–152., 1996.

Zhang, Q. and Anastasio, C.: Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles (PM2.5) and fog waters from Northern California, Atmospheric Environment, 37(16), 2247–2258, 2003.

Zhang, X., Chen, Z. M. and Zhao, Y.: Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 9551–9561, 2010.

Zhang, X. J., Yao, T. D., Ma, X. J. and Wang, N. L.: Microorganisms in a high altitude glacier ice in Tibet, Folia Microbiologica, 47(3), 241–245, 2002.

Zhang, Y. and Tao, S.: Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004, Atmospheric Environment, 43(4), 812–819, 2009.

Zhao, Y., Hallar, A. G. and Mazzoleni, L. R.: Atmospheric organic matter in clouds: exact masses and molecular formula identification using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(24), 12343–12362, 2013.

Zhu, Y., Vieth-Hillebrand, A., Wilke, F. D. H. and Horsfield, B.: Characterization of water-soluble organic compounds released from black shales and coals, International Journal of Coal Geology, 150–151, 265–275, 2015.

Zuo, Y. and Deng, Y.: Iron(II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H2O2 in atmospheric liquid phases, Chemosphere, 35(9), 2051–2058, 1997.

Zuo, Y. and Hoigné, J.: Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, Environmental Science and Technology, 26(5), 1014–1022, 1992.

Zuo, Y. and Zhan, J.: Effects of oxalate on Fe-catalyzed photooxidation of dissolved sulfur dioxide in atmospheric water, Atmospheric Environment, 39(1), 27–37, 2005.

ANNEXES

ANNEXE A: CLEPS 1.0: A NEW PROTOCOL FOR CLOUD AQUEOUS PHASE OXIDATION OF VOC MECHANISMS

ANNEXE B: MODELING THE PARTITIONING OF ORGANIC CHEMICAL SPECIES IN CLOUD PHASES WITH CLEPS (1.1)

ANNEXE C: A BETTER UNDERSTANDING OF HYDROXYL RADICAL PHOTOCHEMICAL SOURCES IN CLOUD WATERS COLLECTED AT THE PUY DE DÔME STATION – EXPERIMENTAL VERSUS MODELLED FORMATION RATES

ANNEXE D : MECANISME D'OXYDATION DANS CLEPS DES ESPECES IMPLIQUEES DANS LA DEGRADATION DE L'ACIDE TARTRONIQUE

Geosci. Model Dev., 10, 1339–1362, 2017 www.geosci-model-dev.net/10/1339/2017/ doi:10.5194/gmd-10-1339-2017 © Author(s) 2017. CC Attribution 3.0 License.





CLEPS 1.0: A new protocol for cloud aqueous phase oxidation of VOC mechanisms

Camille Mouchel-Vallon^{1,a}, Laurent Deguillaume¹, Anne Monod², Hélène Perroux¹, Clémence Rose¹, Giovanni Ghigo³, Yoann Long^{1,b}, Maud Leriche⁴, Bernard Aumont⁵, Luc Patryl⁶, Patrick Armand⁶, and Nadine Chaumerliac¹

¹Université Clermont Auvergne, CNRS Laboratoire de Météorologie Physique, 63000 Clermont-Ferrand, France
²Aix Marseille Université, CNRS, LCE UMR 7376, 13331 Marseille, France
³Dipartimento di Chimica, Universita di Torino, V. Giuria 7, 10125 Turin, Italy
⁴Université de Toulouse, UPS, CNRS, Laboratoire d'Aérologie, 31400 Toulouse, France
⁵LISA UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Paris, France
⁶CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France
^anow at: Wolfson Atmospheric Chemistry Laboratories, Department of Chemistry, University of York, Heslington, York, YO10 5DD, UK
^bnow at: Ramboll Environ, 155 rue Louis de Broglie, 13100 Aix-en-Provence, France

Correspondence to: Laurent Deguillaume (l.deguillaume@opgc.univ-bpclermont.fr) and Camille Mouchel-Vallon (camille.mouchel-vallon@york.ac.uk)

Received: 28 September 2016 – Discussion started: 17 October 2016 Revised: 24 February 2017 – Accepted: 27 February 2017 – Published: 29 March 2017

Abstract. A new detailed aqueous phase mechanism named the Cloud Explicit Physico-chemical Scheme (CLEPS 1.0) is proposed to describe the oxidation of water soluble organic compounds resulting from isoprene oxidation. It is based on structure activity relationships (SARs) which provide global rate constants together with branching ratios for HO. abstraction and addition on atmospheric organic compounds. The GROMHE SAR allows the evaluation of Henry's law constants for undocumented organic compounds. This new aqueous phase mechanism is coupled with the MCM v3.3.1 gas phase mechanism through a mass transfer scheme between gas phase and aqueous phase. The resulting multiphase mechanism has then been implemented in a model based on the Dynamically Simple Model for Atmospheric Chemical Complexity (DSMACC) using the Kinetic PreProcessor (KPP) that can serve to analyze data from cloud chamber experiments and field campaigns.

The simulation of permanent cloud under low-NO_x conditions describes the formation of oxidized monoacids and diacids in the aqueous phase as well as a significant influence on the gas phase chemistry and composition and

shows that the aqueous phase reactivity leads to an efficient fragmentation and functionalization of organic compounds.

1 Introduction

Clouds favor chemical reactions that would not occur in the gas phase or at a rate much slower than in the aqueous phase (Epstein and Nizkorodov, 2012; Herrmann, 2003; Herrmann et al., 2015). Reactivity in clouds is due to (1) highly enhanced photochemical processes in cloud droplets; (2) faster aqueous phase reactions than in clear sky, some of which do not occur in the gas phase, especially those involving ions and hydration; and (3) possible interactions between the aqueous phase and particulate phase. Clouds can also be responsible for secondary organic aerosol (SOA) formation and ageing. However, aqueous phase processes suffer from large uncertainties. Blando and Turpin (2000) first proposed clouds as a source of SOAs. Recent field measurements (Kaul et al., 2011; Lee et al., 2012, 2011), experimental work (Brégonzio-Rozier et al., 2016) and modeling studies (Ervens, 2015; Ervens et al., 2011) have shown that aqueous phase processes could lead to SOA formation on the same order of magnitude as gas phase processes. The contribution of cloud and fog processes to SOA formation is firstly indirect, through the effects of cloud chemistry on the oxidant budget. Gas phase reactivity of volatile organic compounds (VOCs) is controlled by daytime HO[•] oxidation, and it has been shown that phase separation of its precursors in clouds plays a significant role in the budget of this oxidant (Herrmann et al., 2015). Secondly, cloud and fog processes act directly on SOA sinks and sources. Dissolution and processing of organic vapor in the aqueous phase can lead to the formation and destruction of SOA precursors through accretion (i.e., carbon-carbon bond formation) and oxidation processes. These processes may compete in the aqueous phase (Kirkland et al., 2013; Renard et al., 2015), simultaneously acting as the source (through oligomerization and functionalization reactions) and sink (through fragmentation reactions) of SOAs. To elucidate the contribution of accretion and oxidation to the budget of SOA precursors, the most recent studies on the topic have focused on the modeling and measuring of accretion processes (Ervens et al., 2015). However, equivalent knowledge of aqueous oxidation is needed because oxidation processes may control the availability of organic compounds and radicals to form accretion products. In this work, we therefore focus on aqueous oxidation processes, especially the competition between fragmentation and functionalization.

Competition between fragmentation and functionalization processes has been identified as a major factor in the production of SOA in the gas phase (Donahue et al., 2012; Jimenez et al., 2009). To better represent these processes in clouds, detailed multiphase mechanisms are needed. A new mechanism, the Cloud Explicit Physicochemical Scheme (CLEPS 1.0), including organic compounds up to C4, has been developed under low-NO_x (< 1 ppbv) and cloudy conditions and uses recent available laboratory data and empirical estimation methods. Then it is implemented in a box model including gas phase chemistry and kinetic mass transfer of soluble species between the gas phase and cloud droplets. It will be described in detail and finally compared with the same kind of mechanisms such as CAPRAM (Herrmann et al., 2005; Tilgner and Herrmann, 2010; Whalley et al., 2015) to highlight new features that have been proposed to create an explicit aqueous phase oxidation mechanism to accurately represent the various oxidation pathways of organic matter.

2 Overview of the CLEPS chemical mechanism

The aqueous phase oxidation mechanism originally relied on inorganic chemistry (see Deguillaume et al., 2004; Leriche et al., 2007) and on the oxidation of several organic C_1 and C_2 species, including photo-oxidation of iron complexes with oxalic acid (Long et al., 2013). The inorganic mechanism simulates the redox processes involved in the evolution of H_xO_y , sulfur, nitrogen, halogens (Leriche et al., 2000, 2003) and transition metal ions (TMIs; Deguillaume et al., 2004). A special emphasis is given to the latter, as the speciation of TMIs is believed to drive the evolution of aqueous phase oxidants (H_2O_2 , HO', HO'_2/O'^-_2 ; Deguillaume et al., 2005) (see Reactions R14–R95 in the mechanism tables).

In the present study, the CLEPS mechanism is extended to the oxidation of C_{1-4} precursors and follows the protocol described in detail in Sect. 3. Although isoprene is not significantly dissolved in the atmospheric aqueous phase, its oxidation products are considered (methylgyoxal-MGLY, glyoxal-GLY, acrolein-ACR, methacrolein-MACR, methylvinylketone-MVK) and are transferred into the aqueous phase according to their solubility and reactivity in the aqueous phase.

For each species and its oxidation products, the CLEPS mechanism describes the oxidation of HO[•] (Sect. 3.1.3) and NO₃[•] (Sect. 3.1.4) and the explicit evolution of the produced peroxyl radicals (Sect. 3.2). When rate constants are available, the reactivity of organic compounds with other oxidants (SO₄⁻, Cl₂⁻, etc.) is also addressed (Sect. 3.1.5). Hydration (Sect. 3.1.1) and dissociation (Sect. 3.1.2) equilibria are, respectively, considered for carbonyl and carboxylic functions.

Moreover, recent developments in empirical estimates of kinetic and thermodynamic parameters (e.g., rate constants, Henry's law constants) for aqueous phase chemistry (Doussin and Monod, 2013; Minakata et al., 2009; Monod and Doussin, 2008; Raventos-Duran et al., 2010) are included in the CLEPS mechanism. These structure activity relationships (SARs) are based on experimental data and rely on robust hypotheses about the rate constants (Sect. 3.1.3.2) and equilibrium constants (Sects. 3.1.1 and 3.1.2) of species that are not documented in the literature. For instance, SARs can provide estimations of the branching ratios between the different oxidation pathways with HO⁻ radicals (Doussin and Monod, 2013; Minakata et al., 2009; Sect. 3.1.3.3).

The mechanism currently includes 850 aqueous reactions and 465 equilibria. Inorganic reactivity is described for 67 chemical species (e.g., TMIs, H_xO_y , sulfur species, nitrogen species and chlorine). For organic compounds, 87 chemical species are considered in the mechanism, leading to 657 chemical forms (when considering their various products as hydrated forms, anionic forms and radicals). The mechanism tables are available in the Supplement.



Figure 1. Scatterplots of the estimated $\log(K_{hyd})$ using the SAR from Raventos-Duran et al. (2010) versus the experimental $\log(K_{hyd})$, before (a) and after (b) the optimization for carboxylates. Values for the optimized descriptors are shown on the bottom right of each panel. The values chosen before the optimization are taken from Raventos-Duran et al. (2010). The line is the y = x line.

3 Development of the CLEPS aqueous phase mechanism

3.1 Non-radical organic species

3.1.1 Hydration equilibria

Carbonyls, i.e., aldehydes and less likely ketones, may undergo hydration leading to the formation of a gem-diol form:

$$> CO + H_2O \stackrel{K_{hyd}}{\longleftrightarrow} > C(OH)(OH)$$
 . (R1)

 K_{hyd} (dimensionless) is the hydration constant and is defined as

$$K_{\text{hyd}} = \frac{> C(\text{OH})(\text{OH})}{> \text{CO}} \quad . \tag{1}$$

There are 30 carbonyl species in the mechanism. Most of the C_{1-2} species are well known and data are available in the literature. However, there is a lack of data for C_{3-4} species, and empirical estimates must be performed.

To the best of our knowledge, there is only one SAR available to estimate hydration constants (Raventos-Duran et al., 2010); it is provided by the GROMHE (GROup contribution Method for Henry's law Estimate) SAR for Henry's law constants. This SAR is based on five descriptors and is optimized on a dataset comprising 61 species. Raventos-Duran et al. (2010) defined a global descriptor, "tdescriptor", to represent functional group interactions with the sum of the so-called sigma Taft values (σ^* , e.g., Perrin et al., 1981). Similarly, "hdescriptor" is a global descriptor representing the inductive effect of functional groups attached to an aromatic ring through the sum of the meta-, para- and ortho-Hammett sigma values (σ_m , σ_p and

Table 1. Experimental hydration constants for carboxylate species.

Species	K _{hyd}	References
$GlyoxylateCH(=O)C(=O)(O^{-})$	67	Tur'yan (1998)
Monoethyl oxaloacetate CH ₃ CH ₂ -O- $C(=O)C(=O)CH_2C(=O)(O^-)$	3.125	Kozlowski and Zuman (1987)
Pyruvate $CH_3C(=O)C(=O)(O^-)$	0.0572	Pocker et al. (1969)
α -ketobutyrate CH ₃ CH ₂ C(=O)C(=O)(O ⁻)	0.08	Cooper and Redfield (1975)
α -ketoisovalerate CH ₃ C(CH ₃)C(= O)C(= O)(O ⁻)	0.075	Cooper and Redfield (1975)
β -fluoropyruvate CH ₂ (F)C(= O)C(= O)(O ⁻)	19	Hurley et al. (1979)

 σ_0 , respectively; e.g., Perrin et al., 1981; for more details see Raventos-Duran et al., 2010). It is applied for all stable carbonyl species when a measured value is not available. However, this method was originally developed only for stable non-ionic species.

In the present study, the SAR is extended to anionic species. The descriptors have been optimized to include the Taft and Hammett sigma values for the carboxylate moieties $(\sigma^*(-CO(O^-)) = -1.06, \sigma_m(-CO(O^-)) = 0.09, \sigma_p(-CO(O^-)) = -0.05 \text{ and } \sigma_o(-CO(O^-)) = -0.91$; Perrin et al., 1981). The database from Raventos-Duran et al. (2010) has been extended to carboxylate species with measured values available in the literature (Table 1). Following the same method as Raventos-Duran et al. (2010), multiple linear regression optimization is performed by minimizing the sum

of squared errors (SSE):

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} \left(\log K_{\text{hyd,est}} - \log K_{\text{hyd,exp}} \right)^2 , \qquad (2)$$

where n is the number of experimental values in the database (n = 65), including both the values compiled and taken into account by Raventos-Duran et al. (2010) and the new carboxylate values. Figure 1 shows both the previous and updated values of the descriptors and the performance of the SAR. The new optimization for carboxylate compounds modifies the descriptors by at most 50% for the intercept. The other descriptors vary from 1% ("hdescriptor") to 18% ("ketone flag") of their initial values. There is greater uncertainty associated with this new optimization; the root mean square error $\left(\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left(\log K_{\text{hyd,est}} - \log K_{\text{hyd,exp}}\right)^2}\right) \text{ is } 0.61 \log k$ units, which is higher than the $RMSE = 0.47 \log$ units given in Raventos-Duran et al. (2010). However, the new optimization is still able to estimate K_{hyd} within a factor of 4 (3 in Raventos-Duran et al., 2010).

Hydration data are not available in the literature for the peroxyl (RO_2°) and acylperoxyl ($RC(=O)(OO^{\circ})$) radicals. However, there is no reason to ignore the hydration of these radicals. As a first approach, when data are not available, we assign to a given RO_2° the hydration constant of its parent species. For example, for the radicals derived from glycolaldehyde, we have

$$K_{\text{hyd}} (\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO(OO')})$$
(3)
= $K_{\text{hyd}} (\text{CH}(\text{OH}) (\text{OO'}) \text{CHO})$
= $K_{\text{hyd}} (\text{CH}_2 (\text{OH}) \text{CHO}) = 10$.

The lack of experimental data does not allow validation of this hypothesis and excludes further extension of the Raventos-Duran et al. (2010) SAR. This approximation is likely valid when there are no or weak interactions between the peroxyl and carbonyl functions, i.e., when these functions are separated by several carbon atoms. This is also applied to short-chain hydrocarbons and acylperoxyl radicals since it is the only way to counteract the lack of experimental data. When new data become available, they can be easily implemented to replace our hypothesis.

3.1.2 Acid dissociation equilibria

To represent acid dissociation, the acidity constant K_A (M) is needed:

$$\operatorname{CO(OH)} \stackrel{K_{\mathrm{A}}}{\longleftrightarrow} -\operatorname{CO(O^{-})} + \mathrm{H}^{+} .$$
 (R2)

The acidity constant K_A is defined by

$$K_{\rm A} = \frac{\left[-{\rm CO}({\rm O}^{-})\right] \left[{\rm H}^{+}\right]}{\left[-{\rm CO}({\rm OH})\right]} \quad . \tag{4}$$

C. Mouchel-Vallon et al.: CLEPS 1.0

In general, the K_A values are well documented for short-chain organic compounds (C_{1-2}) . In the mechanism, each stable acid with one or two carbon atoms can be documented using an acidity constant from the literature. This is not the case for C₃ and C₄ species, especially multifunctional species. In the whole mechanism, there are 38 organic acids, 7 of which have a documented K_A value (see Equilibria Tables in the mechanism tables). Like the hydration constants, the acidity constants must therefore be empirically estimated. To obtain the estimates, we use a similarity criterion: if there are no data available in the literature for a given species, the acidity constant from the closest documented species with the same organic function in the α position from the carboxylic acid function is chosen. For example, the acidity constant for pyruvic acid (Lide and Frederikse, 1995) is attributed to 3-oxopyruvic acid because they both carry a ketone function next to the carboxylic acid function, i.e.,

$$K_{\rm A}({\rm CHOC}(={\rm O}){\rm CO}({\rm OH}))$$
 (5)
= $K_{\rm A}({\rm CH}_3{\rm C}(={\rm O}){\rm CO}({\rm OH}) = 10^{-2.4}$.

Perrin et al. (1981) showed that the pK_A values of aliphatic organic species are mostly influenced by the inductive effect of the organic function closest to the acidic function. Therefore, this first hypothesis should provide a good estimation of undetermined acidity constants.

Following the hydration constant treatment, the acidity constants for peroxyl radicals are initially taken from their parent species when experimental data are not documented. This assumption can be questioned, but very few measurements suggest that peroxyl radicals are more acidic than their parent species. Schuchmann et al. (1989) showed that the acetic acid peroxyl radical (CH₂(OO⁻)CO(OH)) has a pKa = 2.10, whereas acetic acid has a pKa = 4.76, and they observed the same trend for the malonic acid peroxyl radical, which has a second pKa close to 3 compared to the malonic acid second pKa = 5.7. Therefore, the hydration constants from Schuchmann et al. (1989) are used in the mechanism, and the estimated hydration constants can be directly substituted by laboratory data when the data become available.

3.1.3 Reaction with HO[.]

Mechanism

For aliphatic organic compounds, HO⁻ reactivity proceeds by H-abstraction, yielding an alkyl radical following what can occur in the gas phase (Herrmann et al., 2010, 2015):

$$RH + HO' \longrightarrow R' + H_2O$$
 . (R3)

If the compound bears a C = C double bond, the addition is favored:

$$> C = C < +HO' \longrightarrow > C(OH) - C' < .$$
 (R4)

Geosci. Model Dev., 10, 1339-1362, 2017

In addition to the gas phase like pathways described above, it may be possible for HO[•] to undergo electron transfer in the presence of anions, especially carboxylate compounds (von Sonntag and Schuchmann, 1997):

$$-\mathrm{CO}\left(\mathrm{O}^{-}\right) + \mathrm{HO}^{\cdot} \longrightarrow -\mathrm{CO}(\mathrm{O}^{\cdot}) + \mathrm{OH}^{-} \quad . \tag{R5}$$

Rate constants

When rate constants of organic compound reactions with HO⁻ are available (see the review by Herrmann et al., 2010), they are used in the mechanism. In the CLEPS mechanism, for a total of 343 reactions with HO⁻, only 43 kinetic constants are available in the literature. Empirical estimates are thus required in most cases. The estimates are obtained using a recently developed SAR for the HO⁻ rate constant. Doussin and Monod (2013) described the extension of a SAR previously published in Monod and Doussin (2008) and Monod et al. (2005). This SAR provides a way to estimate the H-abstraction rate constants for dissolved linear or cyclic alkanes, alcohols, carbonyls, carboxylic acids and carboxylates. This method includes descriptors that consider the effect of functional groups in the α - and β -positions of the abstracted hydrogen atom. For each considered organic moiety, Doussin and Monod (2013) optimized the α - and β substitution factors. All estimates in the framework of the CLEPS mechanism are within the domain of validity of the Doussin and Monod (2013) SAR.

In the present study, the SAR was modified to account for the electron transfer on carboxylate compounds (Reaction R5). The relevance of this process was discussed by Doussin and Monod (2013). They found an electron transfer rate constant for α -carbonyl carboxylate anions of $k(-C(=O)CO(O^{-})) = 2.1 \times 10^{8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, but it was not included in the original SAR due to the limited amount of experimental data. Their analysis was restricted to the α carbonyl bases (especially pyruvate and ketomalonate ions, for which electron transfer is dominant), due to the lack of abstractable H-atoms. However, other carboxylate ions could undergo this type of reaction, even if electron transfer is of minor importance because of the faster H-abstraction reactions. Therefore, in the present study, the SAR from Doussin and Monod (2013) has been modified to include the partial rate constant $k(-CO(O^{-})) = 2.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for each possible electron transfer reaction. This partial rate constant is affected by the α - and β -substitution factors in the same way as the original abstraction constants.

For all unsaturated species in the mechanism (i.e., methylvinylketone – MVK, methacrolein – MACR, hydroxymethylvinylketone – MVKOH and hydroxymethacrolein – MACROH), the addition reaction rates have been evaluated following the literature and similarity criteria. For further developments involving unknown unsaturated compounds, the SAR from Minakata et al. (2009) should be used because it is the only method

that can estimate partial addition rate constants on double bonds.

Branching ratios

Branching ratios are required to identify the most probable oxidation products. In previous mechanisms, the most labile H-atom was empirically identified (e.g., using bond dissociation energy estimations), and the reaction was assumed to proceed exclusively via this H-abstraction pathway (Ervens et al., 2003; Tilgner and Herrmann, 2010). This was the only hypothesis that could be considered because experimental data on the branching ratios in aqueous phase HO[·] reactions are extremely scarce. The recent introduction of a group-contribution-based SAR (Doussin and Monod, 2013; Minakata et al., 2009) allows estimation of the contribution of each pathway to the global reactivity of each species. In our mechanism, for a given species the global reactivity rate is either provided by the literature or by an SAR, but the branching ratios are always obtained from SAR estimates.

Furthermore, for simplicity, a reduction hypothesis was considered in the mechanism for each stable species because explicitly writing all possible reactions would yield a huge number of chemical species. For example, Aumont et al. (2005) showed that the number of species formed in the gas phase for such explicit schemes increases exponentially with the size of the carbon skeleton of the parent species. One can assume based on Aumont et al. (2005) that, starting from a C₄ precursor in the aqueous phase, the mechanism would require approximately 10³ distinct species involved in approximately 10⁴ reactions. Such a large set of species excludes the development of an aqueous phase oxidation mechanism by hand. A simple reduction scheme was therefore applied to mitigate this problem and an example is shown in Table 2 for three selected species. A Doussin and Monod (2013) SAR was applied to estimate the contribution of each possible pathway and to maintain at least 75 % of the total reactivity. After the reduction is applied, the branching ratios are recalculated to maintain the global oxidation rate constant. This empirical reduction scheme helps to limit the number of species and reactions (657 different chemical forms (i.e., hydrates, anions and derived radicals) representing 87 stable species reacting in 673 oxidation reactions). This new aqueous phase mechanism then allows consideration of the most probable H-abstraction reactions.

Table 2 shows that the Doussin and Monod (2013) SAR estimates often lead to a significant abstraction of the hydrogen atom bonded to the oxygen atom in the hydroxyl moiety. This mechanism has never been addressed in an atmospheric chemical scheme. This reactivity of the alcohol function towards the HO[•] radical has been experimentally demonstrated by Asmus et al. (1973) for methanol, ethanol, tert-butanol and polyols. To determine whether this

Table: 2x Exercise detection detection applied to resting to the partial reaction by an entry of the partial reaction rate Colles: Formula of the partial reaction rate corresponding to the labeled atoms i in the left column.

rate corresponding to the label	ed at	oms <i>i</i> in the left column.	IO:kina kanaki	an antine la					
Molecule		Estimated H-abs	raction rates k_i	Col	ntribution	Reactivity	Retained	Scaled	Final estimated
rate corresponding to the labele	d ato	ms stin the left solumn to a	following Dous	sin to t	he global	threshold	nathways	constants	rate $(\mathbf{M}^{-1}\mathbf{s}^{-1})$
Maledebule	rate	s irateatkpojajatjarni labelootaju	tice on tribution to ty	Reactivity	ation rata	Final estimated	Final estimated	constants	fute (Inf 5)
Muscussane	foll	WOH DWHIGHT DOUSSIN HATEIOD	d the global reshold	threshold	Cucuaketair	ned Challe Schledes	rate constants		
Hydrated alvcolaldeb	rates	k; on atom labeled in Commoution	on to Reactivity	considered		avs livi Contributio	n [M ⁻¹ s ⁻¹] Yes	28%	$k_1 = 3.1 \times 10^8$
Hydrated Gigeolaideliyde Hydrated Glycolaideliyde	e	wing beissin and the flobal	26 % threshold %	Retained %	Scatel 20	rate constants 108	$k_1 = 3.1 \times 10^8$	20 %	$k_1 = 5.1 \times 10^{-10}$
- OH	k3 =	3kp = 0.9×10° 30%	8 %	Yes	33 %0	$k_3 = 3.6 \times 10^8$	NO NO	-	-
Hydrated Glycolalderydd	k k == k ==	2464403K4×403.4×263369	30 % C ₂ : 90 %	Yesyes No	28 393 10 es o	k₁ =k3.±×313%608	$Yek_3 = 3.6 \times 10^8$	33%	$k_3 = 3.6 \times 10^{\circ}$
	$k_3 =$	$\frac{1}{10^8} \frac{1}{10^8} \frac{1}{10^8$	36 %	Yes	33 % 36 %	$k_3 = 3.6 \times 10^8$	$Ye_{4}^{k_{4}} = 4.3 \times 10^{\circ}$	39 %	$k_4 = 4.3 \times 10^8$
THE - XEH	kkette	$10 \times 10^{4} \times 10^{9}$ 36 %	-09	Yes	39 %	k₄ =k46i3esil⊕*1.1×10°		_	901 11 109
2HO 2 CHRH*		<u>k_{Globa}k€lobal0 1.1 × 1</u>	05			1 1 1 1 0 9	$k_{Global} = 1.1 \times 10^9$		$k_{\text{Global}} = 1.1 \times 10^{9}$
Hơ _`oH	4 Globs	$I = 1.1 \times 10^{7}$				$k_{Global} = 1.1 \times 10^{7}$			
<mark>2</mark> HO OH*		-							
3-hydroxypropionaldehyde	=	1.5×10^9 36 %	C ₃ :75 %	Yes No	38 %	$k_1 = 1.5 \times 10^9$			0
<u>3-hydroxypropionald</u>	eĥy	$k_{107} k_1 = 1.5 \times 10^9$	26.04 0 . 75.04	Ne	<u> </u>	<u>C3: 75 %</u>	Yes	38 %	$k_1 = 1.5 \times 10^9$
3-hydroxyppoppomandenyc	ięr"=	210^{+0} $\times 210^{-9}$ $\times 10^{-9}$	36% C3:75%	No West No	^{3°} 62 % %	$k_1 = k_4 = 2.8 \times 10^{9}$	$No^{k_1 = 1.5 \times 10^9}$	-	-
Q	=	$7 \times 10^{-9 \times 10}$	2 %	No	2%	-	No	_	_
1	ilo	$k_{4} = 4.5 \times 10^{9} 5 \times 10^{9}$	60 %	Yes	62%	$k_4 = \frac{2.6 \times 10^{-4}}{62} \frac{4.1 \times 10^{9}}{62}$	$V_{ek_4} = 2.6 \times 10^9$	62%	$k_{1} = 2.6 \times 10^{9}$
HO CH	4 -	$k_4 = 2.5 \times 10^{-10}$			00 //	$k_{men} = 4.1 \times 10^9$	105	02 /0	$\kappa_4 = 2.0 \times 10$
	obs	k	09			KGlobal 4.1.110	$k_{min} = 4.1 \times 10^9$	-	$k_{\text{Global}} = 4.1 \times 10^9$
_ C—C _	_	KGlobal CHODAIO					KGlobal - 4.1×10		Giobai
$^{4}H_{2}$ H_{2}^{4}	-	8.1×10 ⁷ 25 %	C4:75 %	Yes	31 %	$k_4 = 1.0 \times 10^8$			
2-bydroxy 3-oxobitanoate	- 	815×40 ⁷ 2.22%	Ca · 75 %	Vertes	- 31 %3 %	- k. =kt. ff×h.d×10 ⁸			
2-hydroxy 2-oxebut	hbā	$k_1^{9_{12}} = 8.1 \times 10^{7}$	04.7570	NoYes	- 36%5 %	$-C_{4}^{*}=75\%$	Yes	31 %	$k_4 = 1.0 \times 10^8$
2-hydroxy, 3-oxobutanoa	te _	$\frac{10}{107}$ 81×107 1 27%	25 %	Ç4: 75 %	36 % 1 0 %	$k_{1} = \frac{1}{1} + \frac{168}{3} + \frac{168}{3}$	$N_0 k_4 = 1.0 \times 10^8$		_
¹ H ₃ C ~ ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	^k Glo	$\bar{k}_{2}^{3} = 6^{17 \times 10}$	19 %	165	No	$k_{\rm Global} = 3.2 \times 10^8$	N	22.0	-
(2 H, 3	k _{Globs}	$k_{1} = \frac{g}{2} \frac{g}{2} \frac{10^{2}}{10^{2}} \frac{3.2 \times 10^{2}}{10^{2}} \frac{10^{7}}{10^{7}} \times 10^{7}$	27 %		2Yeso	$\frac{33.0}{k_{Global} = 3.2 \times 10^8}$	$Ye_{R_3} = 1.1 \times 10^8$	33%	$k_3 = 1.1 \times 10^{\circ}$
	4	$k_4 = k_4^2 \times 10^{-10} 9.2 \times 10^{-10}$	29 %		2 9 %	36 %	$Ye_{8^4} = 1.1 \times 10^8$	36%	$k_4 = 1.1 \times 10^{\circ}$
		1 2.2 1	08						1 2.2 108
(*) electron transfer reaction		k _{Global} k€300±3.2×1	0°				$k_{Global} = 3.2 \times 10^8$		$k_{\text{Global}} = 3.2 \times 10^{6}$
(*) electron transfer reaction									
* Electron transfer reaction.								_	

^(*) electron transfer reaction

reactivity could be extended to all the considered alcohol functions in our mechanism, we investigated whether the process appears thermodynamically feasible by calculating the relative reaction free energies (Gibbs energies) using density functional theory (DFT; see details and references in Supplement SM1). The thermodynamic values for the reaction enthalpies and Gibbs energies are calculated for the H-abstraction by the HO⁻ radical from C and O atoms in the following molecules: acetaldehyde, propionaldehyde, glycolaldehyde, glyoxal, methylglyoxal, L-lactic acid and L-lactate. H-abstraction from hydrated aldehydes is also included in this study. The results (see Supplement SM2) show that H-abstraction is thermodynamically favorable: the reaction enthalpies range from 14 to 47 kcal mol^{-1} and the corresponding free energies range from 13 to 47 kcal mol^{-1} . 288

3.2 Reaction with NO₃.

 NO_3^{-} is the main night-time oxidant in the gas phase. Although it plays a minor role under low- NO_x conditions (Ervens et al., 2003), NO_3^{-} chemistry has been taken into account in the protocol to make it versatile inf⁸the future. Previous modeling studies of aqueous phase reactivity expect the same characteristics for dissolved NO_3^{-} radicals (Tilgner and Herrmann, 2010). For this reason, we represent NO_3^{\cdot} oxidation for each stable species in the mechanism.

Mechanisms

The mechanism of NO_3° oxidation is similar to that of HO^{\circ} oxidation: the reactivity mainly proceeds via H-abstraction of a labile hydrogen atom to form an alkyl radical and nitric acid:

$$RH + NO_3^{,} \rightarrow R^{,} + HNO_3^{,}$$
 (R6)

In this version of the mechanism, the addition of an NO₃ radical to the C = C double bond is not considered since insufficient data are available for these reactions and for the fate of the resulting organonitrate peroxyl radicals. However, organonitrate compounds were recently identified in the ambient aerosol (Garnes and Allen, 2002; Lee et al., 2016; Rollins et al., 2012). In addition to local emission sources, organonitrate compounds originate from the gas phase chemistry of VOCs under high NO_x conditions (Darer et al., 2011; Farmer et al., 2010; Heald et al., 2010; Paulot et al., 2009; Perring et al., 2013) followed by phase transfer and aqueous processing to the deliquescent aerosol and cloud aerosol phase (Nguyen et al., 2011) to form nitrates, alcohols or organosulfates, which contribute to SOA. In this study, we restricted the simulations to low-NO_x conditions to reduce

the potential importance of organonitrate chemistry, which requires further experimental and modeling developments.

Rate constants

Data concerning NO₃ reaction rates are available in the literature, mostly for C_1 and C_2 species (Exner et al., 1994; Gaillard de Sémainville et al., 2007, 2010; Herrmann et al., 2010, 2015). Again, empirical estimates are required to describe the oxidation by NO₃ radicals when the data are unavailable.

For most C_{2-4} species, we estimate the NO₃ rate constants using the similarity criteria. When an estimate is needed, we use the rate constant of a similar documented species. The primary focus is on the nature, number, and relative position of the organic functions. For example, the rate constant of 3hydroxypropionic acid with NO₃ is estimated to be the same as the rate constant of lactic acid because both are C₃ species with a carboxylic acid and a hydroxyl function:

$$k(CH_{2}(OH)CH_{2}CO(OH) + NO_{3})$$
(6)
= $k(CH_{3}CH(OH)CO(OH) + NO_{3}) = 2.1 \times 10^{6} M^{-1} s^{-1}$

(Gaillard de Sémainville et al., 2007).

Branching ratios

The branching ratios for NO₃ oxidation are not available in the literature. As a first approach, we use branching ratios for the NO₃ reactions that are identical to those estimated for HO⁻ reactions because NO₃ H-abstraction proceeds following the same elementary mechanism as HO⁻ Habstraction. NO₃ radicals should be more sensitive to steric hindrance than HO⁻ radicals. However, without experimental evidence supporting this assumption, in our mechanism, NO₃ radicals are unable to react *via* electron transfer and to abstract hydrogen atoms from –OH moieties. In these cases, electron transfer and –OH hydrogen abstraction are not included in the list of available NO₃ reactions, and the remaining pathways are rescaled to 100%. Therefore, for these types of reactions, the branching ratios for NO₃⁻ oxidation may differ from those for oxidation by HO⁻.

3.2.1 Reaction with other oxidants

Reaction rates with radicals other than HO or NO₃ are available in the literature (Herrmann et al., 2015; Zellner et al., 1995). They mainly concern reactions of C_{1-2} species with Cl_2^- , CO_3^- , FeO^{2+} and SO_4^- . These reactions are included in the mechanism, and the branching ratios are based on the HO reaction branching ratios.

The reactivity of selected oxygenated organic species with H_2O_2 and O_3 , which was recently studied by Schöne and Herrmann (2014), is also included in the mechanism (see Reactions R586 and R590 in the mechanism tables). Although these rate constants are in the range of

 10^{-1} to $10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, their impact is non-negligible under specific conditions, especially under low-NO_x conditions. Furthermore, reactions of C₁₋₂ hydroperoxide compounds in Fenton-like reactions with Fe²⁺ have been studied by Chevallier et al. (2004) and are included in the mechanism (see Reactions R238 and R330 in the mechanism tables).

3.2.2 Photolysis

Most of the species considered in the mechanism are oxygenated and are likely to bear chromophore functional groups. To calculate the photolysis rate, the polychromatic absorption cross sections and quantum yields must be known. Again, the literature data concerning these subjects are scarce. Photolysis data are available for a few chromophore species: H_2O_2 (Graedel and Weschler, 1981; Zellner et al., 1990), carboxylate-iron(III) complexes (Faust and Zepp, 1993; Long et al., 2013; Weller et al., 2013a, b), and pyruvic acid (Reed Harris et al., 2014). Absorption crosssection and quantum yield data (preferably wavelength-dependent) are required to calculate photolysis frequencies. Pyruvic acid photolysis is not currently calculated in the model because only the photolysis frequencies are available in the literature.

Because the hydroperoxide (-OOH) moiety is expected to be photosensitive, we include photolysis reactions for species bearing this organic function, using the cross sections and quantum yields measured for H₂O₂ (as in Leriche et al., 2003). For further improvement, photolysis reactions will be extended to other compounds when experimental data are available to determine which aqueous phase oxygenated compounds are photosensitive. Epstein et al. (2013) have shown that aqueous photolysis quantum yields are highly dependent on the type of molecule. Using similarity criteria to estimate photolysis rates in the aqueous phase may be too error prone. Furthermore their estimates also show that photolysis would efficiently compete with HO' oxidation for very few photolabile species. If more data and reliable SAR become available on this subject, a mechanism generated using the present protocol would be the ideal tool to expand on the Epstein et al. (2013) study.

3.3 Organic radicals

3.3.1 Alkyl radical O₂ addition

In dilute aqueous solution, alkyl radicals react with dissolved O₂ to form peroxyl radicals:

$$R' + O_2 \longrightarrow R(OO')$$
 (R7)

Recent studies suggest that under high organic radical concentrations, this addition competes with the self- or cross-reactions of alkyl radicals, yielding high molecular weight molecules, such as oligomers (see Ervens et al., 2015; Griffith et al., 2013; Lim et al., 2013; Renard et al.,

2015). This competition can favor oligomerization if O_2 is not readily available in the aqueous phase. In their bulk aqueous phase modeling study, Ervens et al. (2015) have shown that the aqueous phase under laboratory experiment conditions is not saturated with oxygen, leading to possible oligomerization. Their sensitivity studies however show that oxygen reached saturation in a few seconds for atmospheric deliquescent particles, likely because of a large surface-to-volume ratio. We follow the same hypothesis for cloud droplets. The review by Alfassi (1997) showed that the kinetics of the great majority of $R + O_2$ reactions are close to the diffusion limit, with rate constants of $2.0-4.0 \times 10^9 \,\mathrm{M^{-1} \, s^{-1}}$, and for non-carbon-centred radicals (such as nitrogen-centred radicals), significantly smaller rate constants are observed $(10^7 \text{ to } 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$. Hence, in our mechanism (which does not consider nitrogen-centred radicals) H-abstraction and O2-addition steps are combined in a single step reaction due to the fast O₂-addition reaction rate in the mechanism.

3.3.2 Tetroxide formation and decomposition

In general, a peroxyl radical reacts with itself or another peroxyl radical to form a tetroxide, which quickly decomposes (von Sonntag and Schuchmann, 1997). These reactions could be introduced to the mechanism by having each peroxyl radical react with every other peroxyl radical. With 363 peroxyl radicals in the mechanism, this would require more than 66 000 reactions to be written to account for these cross-reactions. As a first approach, we restrict the mechanism to self-reactions. There are available methods to simplify the description of cross-reactions (Madronich and Calvert, 1990). These methods could be adapted for future versions of the mechanism.

The decomposition of tetroxide follows different pathways, depending on the nature of the initial peroxyl radical. Piesiak et al. (1984) proposed a mechanism for the evolution of the tetroxide formed after dimerization of β -hydroxyethylperoxyl radicals. Zegota et al. (1986) studied the self-reaction of the acetonylperoxyl radical and Schuchmann et al. (1985) explored the fate of the acetate peroxyl radical. The results of these studies have been extended in other experimental works for other peroxyl radicals (Liu et al., 2009; Monod et al., 2007; Poulain et al., 2010; Schaefer et al., 2012; Schöne et al., 2014; Stemmler and von Gunten, 2000; Zhang et al., 2010). We therefore implement peroxyl radical self-reactions following the similarity criteria detailed below.

For β -peroxycarboxylic acids (> C(OO[•])C(= O)(OH)) and their conjugated bases, we generalize the experimental results obtained by Schuchmann et al. (1985) for the acetate peroxyl radical (CH₂(OO[•])C(= O)(O⁻)). For this radical, the tetroxide is degraded through four pathways (Reaction R8):

$$2 \operatorname{CH}_{2}(\operatorname{OO^{\cdot}}) \operatorname{CO(O^{\cdot}}) \xrightarrow{k_{\text{global}} = 7.5 \times 10^{7} \, \mathrm{M}^{-1} \, \mathrm{s}^{-1}} \longrightarrow$$
(R8)
tetroxide \longrightarrow

$ \left\{ \begin{array}{l} \text{CHOCO}\left(\text{O}^{-}\right) \\ +\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}(\text{O}^{-}) + \text{O}_2 \end{array} \right. $	branching ratio: 30%
$2 \operatorname{CHOCO}(\mathrm{O}^{-}) + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$	branching ratio: 30%
$2 \text{HCHO} + 2 \text{CO}_2 \\ + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	branching ratio: 30%
$2 \text{ CH}_2(0^{-}) \text{CO}(0^{-}) + \text{O}_2$	branching ratio: 10%

The four pathways retained in this work are the most important identified by Schuchmann et al. (1985). The sum of these pathways contributes 87% of the tetroxide decomposition, and each individual contribution is scaled to reach 100% overall.

The evolution of β -hydroxyperoxyl radicals (> C(OH)C(OO[•]) <) is represented by the experimental results obtained by Piesiak et al. (1984) for the β -hydroxyethylperoxyl radical (CH₂(OH)CH₂(OO[•])) (Reaction R9):

$$2CH_2(OH)CH_2(OO^{-}) \xrightarrow{k_{global} = 1.0 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}}$$
(R9)
tetroxide \longrightarrow

$$\begin{cases} CHOCH_2(OH) + CH_2(OH)CH_2(OH) + O_2 & 33\% \\ 2 CHOCH_2(OH) + H_2O_2 & 50\% \\ 2 CH_2(O)CH_2(OH) + O_2 & 17\% \end{cases}$$

The three pathways are reported to contribute 90% of the degradation of the tetroxide (Piesiak et al., 1984). The mechanism is restricted to these major pathways, and their individual contributions are scaled to reach 100% overall in our mechanism.

 β -oxoperoxyl radicals (-COC(OO') <) are treated based on the studies of the acetonylperoxyl radical by Poulain et al. (2010) and Zegota et al. (1986) (Reaction R10):

2	$CH_3COCH_2(OO^{\cdot}) \xrightarrow{k_{global} = 4.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} \rightarrow$		(R10)
te	etroxide \longrightarrow		
1	$CH_3COCH_2(OH) + CH_3COCHO + O_2$	20%	
	$2 \text{ CH}_3 \text{COCHO} + \text{H}_2 \text{O}_2$	45%	
	$2 \text{ CH}_3 \text{COCH}_2(\text{O}^{\cdot}) + \text{O}_2$	35%	

Except for the α -hydroxyperoxyl and acylperoxyl radicals that are discussed in detail in the following subsections, peroxyl radicals that are not included in the above categories are addressed using the estimates from Monod et al. (2007) for the ethylperoxyl radical (Reaction R11):

Table 3. Generalization of HO_2° elimination rate constants for unknown species, following von Sonntag (1987).

von Sonnt	ag (1987) com		
1st substituent	2nd substituent	$k (s^{-1})^*$	Generalization
Н	Н	< 10	_
Н	CH ₃	52	Primary peroxyl radicals
Н	CH ₂ (OH)	190	β -hydroxyperoxyl radicals
CH ₃	CH ₃	665	Secondary peroxyl radicals

* HO₂ elimination rate constant.

$$2 \operatorname{CH}_{3} \operatorname{CH}_{2}(\operatorname{OO}) \xrightarrow{k_{\text{global}} = 1.6 \times 10^{8} \operatorname{M}^{-1} \operatorname{s}^{-1}}$$
(R11)

tetroxide —

 $\begin{array}{ccc} 2\,CH_3CHO + H_2O_2 & 20\,\% \\ 2\,CH_3CH_2O + O_2 & 80\,\% \end{array}$

The rate constant was measured by Herrmann et al. (1999). Schuchmann and von Sonntag (1984) estimated that the first pathway (aldehyde pathway) contributes 20% of the tetroxide decomposition. Studying the ethylperoxyl radical derived from the photooxidation of ethylhydroperoxyde, Monod et al. (2007) found that the second pathway (alkoxyl pathway) is more likely than the aldehyde pathway, in agreement with previous studies (Henon et al., 1997; von Sonntag and Schuchmann, 1997). Therefore, we attributed the remaining degradation of the tetroxide to the alkoxyl pathway.

3.3.3 α -hydroxyperoxyl HO₂⁻/O₂⁻ elimination

When a hydroxyl moiety is in the alpha position of the peroxyl function, the peroxyl radical likely undergoes HO_2^{\cdot} elimination:

$$> C(OH)(OO') \longrightarrow > C = O + HO'_2$$
 (R12)

and an O_2^{-} elimination following a basic catalysis (Zegota et al., 1986):

$$> C(OH)(OO') + OH^- \longrightarrow > C = O + O_2^{-} + H_2O$$
. (R13)

von Sonntag (1987) showed that the HO_2 elimination rate constant is dependent on the nature of the substituent attached to the carbon atom. Following this study, we generalized the HO_2 elimination rate constants for unknown species using available experimental values. The generalization rules are detailed in Table 3.

In the case of α -dihydroxy-peroxyl compounds (-C(OH)(OH)(OO⁻)), McElroy and Waygood (1991)

showed that HC(OH)(OH)(OO⁻) decays with a rate constant $k > 10^6 \text{ s}^{-1}$. Without additional estimates of HO₂ elimination, we apply the same elimination rate constant of $k = 10^6 \text{ s}^{-1}$ for all α -dihydroxy-peroxyl compounds. Ilan et al. (1976) and Neta et al. (1990) provided an O₂⁻ elimination rate constant for the 2, α -hydroxypropylperoxyl radical (k(CH₃C(OH)(OO⁻)CH₃ + OH⁻) = 5.2 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹)

and the α -hydroxyethylperoxyl radical (k(CH₃CH(OH) (OO') + OH⁻) = 4.0 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹). Given the high concentrations of OH⁻ in water, these reactions are expected to be fast and should not be limiting steps. Therefore, an arbitrary rate constant $k = 4.0 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$, close to the measured rate constants, is assigned to each elimination reaction.

As shown in Table 3, HO₂ elimination is a fast process, with an associated lifetime ranging from 1.5×10^{-3} to 0.1 s. In our simulation (see Sect. 6) the high range of concentrations for peroxyl radicals is around 10^{-10} M for the peroxyl radical derived from glyoxal; tetroxide formation therefore occurs on a timescale of approximately 50 s. Therefore, tetroxide formation and its subsequent decomposition are not considered for α -hydroxyperoxyl radicals, and only direct decomposition is included in the mechanism.

3.3.4 Acylperoxyl decarboxylation

Acylperoxyl radicals (-CO(OO[•])) are treated like standard peroxyl radicals (see Reaction R11) for which only the alkoxyl formation pathway is considered due to the lack of an H-atom on the peroxyl radical. For the acylperoxyl derived from propionaldehyde, this gives

$$2 \operatorname{CH}_{3} \operatorname{CH}_{2} \operatorname{CO}(\operatorname{OO}^{\cdot}) \xrightarrow{k=1.6 \times 10^{8} \operatorname{M}^{-1} \operatorname{s}^{-1}} \text{tetroxide} \qquad (\text{R14})$$
$$\longrightarrow 2 \operatorname{CH}_{3} \operatorname{CH}_{2} \operatorname{CO}(\operatorname{O}^{\cdot}) + \operatorname{O}_{2} \quad .$$

The acylalkoxyl radical undergoes C–C bond scission and yields CO₂, accounting for the expected decarboxylation of the acylperoxyl radical.

3.3.5 Alkoxyl radicals

Alkoxyl radicals (RO) are formed after the decomposition of a tetroxide or after the H-abstraction from a -OH functional group. Their reactivity can proceed through two different pathways, 1–2 hydrogen shift (DeCosta and Pincock, 1989)

$$> CH(O') \rightarrow > C'(OH)$$
 (R15)

and C–C bond scission (Hilborn and Pincock, 1991):

$$R - CH(O')R' \rightarrow RCH(=O) + R''$$
(R16)

Both pathways are non-limiting steps that are in competition with each other. Schuchmann et al. (1985) studied the fate of acetate peroxyl radicals and showed that

the produced alkoxyl radical (CH₂(O[•])C(=O)(O⁻)) may be degraded following Reactions (R15) and (R16). However, they could not determine the relative contribution of both reaction pathways to the degradation of the alkoxyl radical. In our mechanism, bond scission (Reaction R16) is the only possible reaction when a neighboring carbon atom is oxygenated. The scission leads to the formation of the most stable radicals; i.e., the formation of secondary radicals is favored over the formation of primary radicals. Alkoxyl radicals evolve through a 1–2 hydrogen shift (Reaction R15) when the neighboring carbon atoms are not oxygenated.

Because of their very short lifetimes, alkoxyl radicals are not explicitly considered in the mechanism. Instead, electron transfer and fragmentation products are directly included in the global reaction. For example, for the β hydroxyethylperoxyl radical using the rate constant and branching ratios from Piesiak et al. (1984) (see Reaction R9),

Pathway 1: $2 \operatorname{CH}_2(\operatorname{OH})\operatorname{CH}_2(\operatorname{OO}) \rightarrow$ $2 \operatorname{CHOCH}_2(\operatorname{OH}) + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2$	$k = 5.0 \times 10^7$ M ⁻¹ s ⁻¹	Piezak et al. (1984)
Pathway 2: $2 \text{ CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OO}^{-}) \rightarrow$ $\text{CHOCH}_2(\text{OH})$ $+ \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{O}_2$	$k = 3.3 \times 10^7$ M ⁻¹ s ⁻¹	Piezak et al. (1984)
Pathway 3: $2 CH_2(OH)CH_2(OO^{-}) \rightarrow$ $2 CH_2(O^{-})CH_2(OH) + O_2$ $CH_2(O^{-})CH_2(OH) \rightarrow$ $C H_2(OH) + CH_2O$ $C H_2(OH) + O_2 \rightarrow$ $CH_2(OH)(OO^{-})$	$k = 1.7 \times 10^{7}$ $M^{-1} s^{-1}$ Fast $k = 2.0 \times 10^{9}$ $M^{-1} s^{-1}$	Piezak et al. (1984)
$\begin{array}{c} 2 \operatorname{CH}_2(\operatorname{OH})\operatorname{CH}_2(\operatorname{OO}^{\cdot}) \rightarrow \\ 1.33 \operatorname{CHOCH}_2(\operatorname{OH}) \\ + 0.33 \operatorname{CHOCH}_2(\operatorname{OH}) \\ + 0.34 \operatorname{CH}_2(\operatorname{OH})(\operatorname{CH}_2(\operatorname{OH}) \\ + 0.34 \operatorname{CH}_2(\operatorname{OH})(\operatorname{OO}^{\cdot}) \\ + 0.50 \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \\ + 0.16 \operatorname{O}_2 - 0.34 \operatorname{H}_2\operatorname{O} \end{array}$	$k = 1.0 \times 10^8$ $M^{-1} s^{-1}$	Piezak et al. (1984)

The last reaction is the overall budget reaction, which is taken into account in the model.

4 Coupling CLEPS with MCM v3.3.1 mass transfer

4.1 Gas phase mechanism

The CLEPS mechanism is coupled to the gas phase Master Chemical Mechanism, MCM v3.3.1 (Jenkin et al., 2015; Saunders et al., 2003) provided at http://mcm.leeds.ac. uk/MCM. The new version 3.3.1 of MCM includes in particular the treatment of isoprene oxidation products such as epoxydiols, hydroxymethylmethyl- α -lactone (HMML) and methacrylic acid epoxide (MAE).

All gases are dissolved in CLEPS even if they are not further oxidized in the aqueous phase. Conversely, some aqueous species described in CLEPS can be outgassed even if there is no corresponding gas species in MCM. Among the 87 chemical species included in CLEPS, 33 do not have a counterpart in MCM. These are mostly highly oxygenated and highly soluble species. Conversely, 267 gas phase species from MCM have no corresponding aqueous species in CLEPS. We made sure that all species have an equivalent in the respective other phase, even if this species in that phase is not reactive. The mass transfer parameters are estimated as described below (Sect. 4.2).

4.2 Estimating mass transfer parameters

Mass transfer is described following the kinetic parameterization from Schwartz (1986). For a given species A,

$$\begin{array}{c} A_{(g)} \xrightarrow{k_{I}} A_{(aq)} , \\ A_{(aq)} \xrightarrow{k_{I}/H_{A}} A_{(g)} , \end{array}$$
(R17)

where H_A (M atm⁻¹) is the Henry's law constant for species A and k_I is the pseudo first-order rate constant for mass transfer:

$$k_{\rm I} = Lk_{\rm T} = L\left(\frac{r^2}{3D_{\rm g}} + \frac{4r}{3v\alpha}\right)^{-1} , \qquad (R18)$$

where L (vol. water/vol. air) is the liquid water content of the cloud, r (cm) is the radius of the droplets, D_g $(cm^2 s^{-1})$ is the gas diffusion coefficient, $v (cm s^{-1})$ is the mean molecular speed and α (dimensionless) is the mass accommodation coefficient. The parameters H_A , D_g , v, and α are documented for each soluble species in order to fully describe mass transfer. Estimates of unknown parameters are obtained following the approach of Mouchel-Vallon et al. (2013). The Henry's law coefficients are provided by the GROMHE SAR (Raventos-Duran et al., 2010). Comparing this SAR with other available methods (Meylan and Howard, 2000; Hilal et al., 2008), Raventos-Duran et al. (2010) have shown that GROMHE is the more reliable SAR in general, estimating Henry's law constants with a root mean square error of 0.38 log units (approx. a factor of 2). It particularly shows better performances than the other tested methods for the more soluble species, i.e. highly oxygenated, multifunctional organic species.

When unavailable, the temperature dependencies (enthalpy of dissolution) are set to 50 kJ mol^{-1} . D_{g} is calculated by scaling from a reference compound $\left(\frac{D_{g,A}}{D_{g,H_2O}} = \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_A}}\right)$, where $D_{g,H_2O} = 0.214/P \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, P (atm) is the atmospheric pressure and M_A is the molar mass (g mol⁻¹); Ivanov et al., 2007).



Figure 2. Schematic diagram of the DSMACC version of the Kinetic PreProcessor. The developments related to aqueous phase reactivity are shown in blue.

The mean molecular speed is defined as $\sqrt{\frac{8R'T}{\pi M_A}}$ with $R' = 8.3145 \times 10^7 \,\mathrm{g}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{s}^{-2}\,\mathrm{K}^{-1}\,\mathrm{mol}^{-1}$. The accommodation coefficients are set to a default value of $\alpha = 0.05$ when no data are available (Lelieveld and Crutzen, 1991; Davidovits et al., 2006, 2011). We add the temperature dependence of the mass accommodation coefficients based on the parameterization from Nathanson et al. (1996):

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{obs}}}{RT}} \quad . \tag{R19}$$

 $\Delta G_{\rm obs} = \Delta H_{\rm obs} - T \Delta S_{\rm obs} \, (\rm J \, mol^{-1})$ is interpreted as the free energy, where $\Delta H_{\rm obs} \, (\rm J \, mol^{-1})$ and $\Delta S_{\rm obs} \, (\rm J \, mol^{-1} \, K^{-1})$ are thermodynamic solvation parameters (free enthalpy and entropy) derived by Nathanson et al. (1996) from experimental works on the heterogeneous uptake coefficients performed at different temperatures. When $\Delta H_{\rm obs}$ and $\Delta S_{\rm obs}$ are experimentally available, they are used to estimate the temperature-dependent α , and in other cases, if the value of α is available in the literature, it is used without the temperature dependency.

The mass transfer parameterization in our cloud chemistry model has been used for a long time (Jacob, 1986). Most cloud chemistry models use experimentally measured Henry's law constants. Ervens et al. (2003) proposed estimating the accommodation coefficient based on using a SAR to empirically estimate ΔG_{obs} . As underlined by Ervens et al. (2003), this method should be used very carefully because the data needed to validate this method are very scarce. Future works could focus on (i) the sensitivity of the system to α estimates and (ii) refining the SAR according to the more recent data reported in Davidovits et al. (2011).

4.3 Model description

The mechanism resulting from the coupling of CLEPS with MCM v3.3.1 is integrated into a model based on the Dynamically Simple Model for Atmospheric Chemical Complexity (DSMACC; Emmerson and Evans, 2009) using the Kinetic PreProcessor (KPP: see Damian et al., 2002), which has been modified to account for an aqueous phase, as described in the following. The changes are summarized in blue in Fig. 2.

Aqueous phase reactions are implemented as a new reaction type. Rate constants in units of $M^{-n} s^{-1}$ are converted to molec⁻ⁿ cm⁻³ⁿ s⁻¹, depending on the constrained liquid water content. Aqueous phase equilibria are decomposed as forward and backward reactions. This alternative to the total species approach used in other models (Leriche et al., 2000) has the drawback of making the ODE (ordinary differential equation) system stiffer. However,

in our simulation, the model handles the stiffness without noticeable numerical issues. Moreover, this approach has the advantage of allowing the explicit treatment of cross-equilibria. The pH therefore evolves dynamically as $\rm H^+$ is explicitly produced and consumed in the equilibrium reactions.

Mass transfer is also implemented as a new reaction type. The mass transfer coefficients are calculated following Schwartz (1986) and depend on the Henry's law constants, gas diffusion coefficients, mean molecular speeds and accommodation coefficients (see Sect. 4.2).

The TUV version (TUV 4.5, Emmerson and Evans, 2009) included in DSMACC to calculate the photolysis rates in the gas phase has been modified to include aqueous phase photolysis reactions (Fig. 2). To calculate the photolysis coefficients inside the droplets, the clear-sky actinic flux values are multiplied by a factor of 1.6 (Ruggaber et al., 1997), and the cross sections and quantum yields are provided from available experimental data (Deguillaume et al., 2004; Long et al., 2013).

Differential equations are solved with a Rosenbrock solver, which has been shown to be a reliable numerical method for stiff ODE systems involved in modeling multiphase chemistry (Djouad et al., 2002, 2003).

5 Comparison with existing cloud aqueous phase mechanisms

The Cloud Explicit Physicochemical Scheme (CLEPS 1.0) has been developed in the most explicit way to take into account the most probable oxidation pathways of organic compounds. The protocol that is applied to develop CLEPS is in the same spirit as CAPRAM 3.0 (Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism; Herrmann et al., 2005; Tilgner and Herrmann, 2010; Whalley et al., 2015). In this section, it is important to compare the main stages of the building of both aqueous phase mechanisms (CLEPS vs. CAPRAM).

CLEPS and CAPRAM present similarities. They are both developed on the hypothesis in the choice of chemical pathways and rate constants that are carefully calibrated against experimental data when available. For instance, inorganic chemistry, acidity constant estimates, and photolysis rate calculations are similar in both aqueous mechanisms. These two mechanisms were built upon their own set of recommended data (e.g., Ervens et al., 2004, for CAPRAM; Leriche et al., 2000, 2003, 2007; Deguillaume et al., 2004, for CLEPS). However, some differences exist and are listed below. Those differences are justified with the way both mechanisms will be applied for coupling with a regional/global model, interpreting laboratory and/or observational data from field experiments, introducing biodegradation processes, etc.

First of all, the two mechanisms are coupled to two quite contrasted gas phase mechanisms since CAPRAM

is based upon RACM and CLEPS upon MCM. The fact that RACM (Stockwell et al., 1997) includes lumped species while MCM is fully explicit leads to different developments in the aqueous phase. In CAPRAM, the lumped gaseous species are split into several fractions that are then transferred to the corresponding species in the aqueous phase, whereas in CLEPS, individual gas species are directly transferred to the corresponding aqueous phase species. As an example, the "Ald" model species in RACM represents all gaseous aldehydes and is considered to be the source of dissolved acetaldehyde, propionaldehyde and butyraldehyde (Herrmann et al., 2005).

Secondly, CAPRAM only represents one oxidation pathway for each non-radical aqueous species when, usually, in the laboratory, several first-generation oxidation products are detected (Perri et al., 2009). In CLEPS however, the various possible oxidation pathways of organic compounds are considered. In this regard, CLEPS is more likely to take into account the variety of oxidation products. For instance, in Table 2 the hydrated glycolaldehyde final reactivity in CLEPS is equally distributed between three HO^o attack sites and yields 33 % glyoxylic acid, 28 % glyoxal, 39 % formic acid and formaldehyde. This result can be compared with the mechanism in CAPRAM 2.4 (Ervens et al., 2004) which leads to 100 % glyoxylic acid since it only considers the aldehydic hydrogen abstraction.

Then, an important difference between CLEPS and CAPRAM lies in the hypotheses that are made when rate constants, branching ratios, solubility and hydration constants are missing. In CLEPS, the recent SAR from Doussin and Monod (2013) is systematically applied to estimate rate constants and branching ratios for the HO⁻ oxidation. In CAPRAM, Herrmann et al. (2005) and Tilgner et al. (2013) may rely on similarities when data are not available: for instance, they assume that the HO⁻ addition rate constant on 2,3-dihydroxy-4-oxobutanoic acid is the same as maleic acid. In most cases, they assume that the reaction will proceed through the identified most probable pathway using the bond dissociation energy measurements (BDEs) (Benson, 1976; Evans and Polanyi, 1938). In some other cases, like for 2,4-butanedione, they attribute branching ratios from the equivalent measured gas phase reaction.

There is one exception for the estimation of NO_3 reaction rates since no SARs have been available up to now. In CLEPS, similarity criteria are used for the rate constants and branching ratios are estimated in the same way as for HO[.]. In CAPRAM, Evans–Polanyi-type correlations are used to estimate the rate constants assuming that the H-abstraction only occurs at the weakest C–H bond (Herrmann and Zellner, 1998; Hoffmann et al., 2009).

In CLEPS, even solubility and hydration constants are estimated using SAR (GROMHE). In this way, all species identified in gas phase mechanism MCM are dissolved in CLEPS, whereas in CAPRAM only some organic compounds are transferred in the aqueous phase when their solubility is documented or estimated based on similarity criteria.

Some attention should be paid when comparing the hypotheses made to develop CLEPS and CAPRAM since some of them are related to deliquescent particles and/or cloud droplets. CAPRAM, in contrast to CLEPS, explicitly treats the O_2 -addition step on the alkyl radicals. This allows the direct treatment of the alkyl+alkyl vs. alkyl+ O_2 competition that may occur in deliquescent particles. In CLEPS, the fate of peroxyl radicals is an attempt at systematizing the approach used in CAPRAM that also considers peroxyl radical recombination reactions using experimental data from Zegota et al. (1986), Schuchmann et al. (1985) and Poulain et al. (2010). The possible cross-reactions are not considered in either of these aqueous phase mechanisms.

To summarize, CLEPS is based upon one of the most updated gas chemical mechanisms (MCM) that uses the very efficient preprocessor KPP and Rosenbrock solver. This is a good basis to develop an explicit aqueous phase chemistry model that is suitable for interpreting laboratory data and for describing the phase separation observed in long-term measurement stations (from the WMO and/or ACTRIS networks).

6 Simulation of a test case

6.1 Initial conditions

The model is run with the initial and environmental conditions adapted from the low-NO_x situation described by McNeill et al. (2012). Information about the emissions, deposition and initial concentrations of chemical species is provided in Table 4. The situation corresponds to summertime conditions, with the simulation starting on 21 June (1000 hPa, 290.15 K, 10 % relative humidity). The coordinates used to calculate actinic fluxes are 45.77° N, 2.96° E. The main difference with the situation described in McNeill et al. (2012) is that isoprene is the only emitted primary organic compound. To compensate for the decrease in total emitted organic mass, the isoprene emission is increased from 1.5×10^6 in McNeill et al. (2012) to 7.5×10^6 molec cm⁻³ s⁻¹ in our work. Furthermore, dry deposition is added for the major oxidation products of isoprene to prevent the accumulation of secondary organic species. The temperature is held constant (290.15 K) during the whole simulation. Under these chemical conditions, the gas chemistry simulation has been run for 31 days (see Supplement SM3).

At noon on the 31st day of the simulation, relative humidity is increased to 100% and aqueous phase conditions are activated assuming a constant liquid water content of 3×10^{-7} vol. water/vol. air with a fixed droplet radius of 10 µm for 12 h. As a first attempt, the cloud is supposed to be permanent in order to check that the mechanism is (i) working as intended and (ii) producing chemical effects in both phases. Testing the model over 12 h is a first step to evaluate the impacts (or their absence) of detailed organic chemistry on multiphase cloud chemistry. Future studies will use variable environmental conditions that require the consideration of microphysical processes with our multiphase chemical module.

The cloud scenario is initialized with 1 µM of iron, which is a typical concentration in continental cloud water (Deguillaume et al., 2014), to enable recycling of oxidants by redox cycles involving iron. The initial pH is set to 4 and is free to evolve. The pH quickly reaches 3.2 (see Supplement SM4). An additional simulation is performed to consider the aqueous reactivity of dissolved organic species from the gas phase mechanism, the reactivity of which is not represented in our aqueous phase mechanism. Each of these dissolved organic species reacts with the HO[·] radicals with a rate constant of $\hat{k} = 3.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This value is taken from the work of Arakaki et al. (2013), which estimated the sink for aqueous HO⁻ by dissolved organic carbon (DOC). This additional sensitivity test (called "with DOC") is performed to improve the estimate of the HO. concentrations in the atmospheric drops. To account for the conversion of radicals, we assume that each of these reactions produces an HO_2^{\cdot} radical in the aqueous phase.

6.2 Gas chemical reactivity

Figure 3a and b show the time evolution of the targeted gases during the 31st day of the gas phase simulation (dashed lines). The NO_x and O₃ mixing ratios (Fig. 3a) are 0.54 and 87 ppbv, respectively, at noon, while the HO⁻ mixing ratio reaches a maximum of 0.12 pptv. The simulated mixing ratio of isoprene (Fig. 3b) exhibits a 1.5 ppbv peak in the morning and a minimum of 0.9 ppbv in the afternoon. Because the simulated emission of isoprene is constant during the day (and is turned off at night), its time evolution is constrained by the daytime evolution of its oxidants HO^{-} and O_{3} . In this case, the HO⁻ radical is the main oxidant of isoprene $(k_{\rm HO+isoprene} \times C_{\rm HO} \approx 10 \times k_{\rm O_3+isoprene} \times C_{\rm O_3})$. Therefore, simulated isoprene exhibits a minimum at noon, when HO[•] reaches its maximum. The resulting isoprene diurnal profile is not realistic, as in the atmosphere the isoprene diurnal profile is constrained by the diurnal variation of both its emissions and level of oxidants. The oxidation of isoprene leads to the production of secondary organic species. The time evolutions of the most important secondary species are depicted in Fig. 3b. The first oxidation products from isoprene (MACR, MVK) follow the same time profile as isoprene. The mixing ratios of other oxidation products vary also temporally depending on their production/destruction rates. For example, MGLY, GLY and glycolaldehyde mixing ratios decrease initially due to their oxidation by HO⁻

(9)	Gas phase species	Initial mixing	Emission	Deposition
(a)	Gas phase species	ratio (pph)	$(molec cm^{-3} s^{-1})$	(s^{-1})
		inno (ppo)	((5)
	SO ₂	1	2.91×10^{-5}	1×10^{-3}
	NO	-	2.86×10^{3}	_
	NO ₂	0.3	-	4×10^{-6}
	N_2O_5	-	-	2×10^{-5}
	HNO ₃	0.3	-	2×10^{-5}
	O ₃	40	-	4×10^{-6}
	H_2O_2	1	-	1×10^{-4}
	CH ₄	1.7×10^{3}	-	-
	CO_2	3.57×10^{5}	_	_
	CO	1.5×10^{2}	3.7×10^{6}	1×10^{-6}
	Isoprene	1	$7.50 \times 10^{6*}$	-
	Dihydroxybutanone	-	-	5×10^{-5}
	MACR	-	-	5×10^{-5}
	MVK	-	-	5×10^{-5}
	Glyoxal	0.1	-	5×10^{-5}
	Methylglyoxal	0.1	-	5×10^{-5}
	Glycolaldehyde	-	_	5×10^{-5}
	Acetaldehyde	0.1	3.17×10^{3}	5×10^{-5}
	Formaldehyde	0.5	3.03×10^{3}	5×10^{-5}
	Acetone	0.1	8.92×10^{3}	5×10^{-5}
	Pyruvic acid	-	-	5×10^{-5}
	Acetic acid	1×10^{-3}	3.35×10^{3}	5×10^{-5}
	Formic acid	-	-	5×10^{-5}
	Methanol	2	1.07×10^{4}	5×10^{-5}
	Methylhydroperoxide	0.01	3.35×10^3	5×10^{-6}
(b)	Aqueous phase species	Initial concentration (µM)		
	Fe ²⁺	1		
-				

Table 4. (a) Chemical scenario used for the gas phase simulation of 31 days. (b) Aqueous phase initial concentration.

* 0 at night-time concentration; see text.

and then increase strongly due to their production by the oxidation of isoprene.

6.3 Impact of aqueous phase reactivity

Figure 3a and b show the time evolution of targeted gases during the cloud scenario (full lines) compared to the gas phase scenario (dashed lines). Previous modeling studies have shown that gas phase HO_x chemistry is modified by the aqueous HO₂ chemistry (Jacob, 1986; Monod and Carlier, 1999). Recent experimental results from Whalley et al. (2015) confirmed that uptake and reactivity in clouds can have a significant impact on the HO₂ and HO⁻ concentrations in the gas phase. In the simulation, at the onset of the cloud, the HO₂ mixing ratio is reduced by 17 %, and the HO⁻ mixing ratios increase by 75 %. After an initial sharp decrease, the H₂O₂ mixing ratio exhibits a 50 % increase after 4 h compared to the cloud-free situation. The increase in the HO⁻ mixing ratios is caused by the important dissolution of organic matter, leading to reduced HO^{\cdot} sinks in the gas phase. H₂O₂ is a soluble species highly reactive with SO₂, which explains the initial dip in its mixing ratio. After SO₂ is entirely depleted (not shown), the aqueous production of H₂O₂ is responsible for its subsequent higher gaseous levels.

This trend in HO[•] mixing ratios contradicts previous modeling results (Herrmann et al., 2000; Barth et al., 2003; Ervens et al., 2003; Tilgner et al., 2013) which exhibit a decrease in HO[•] mixing ratios during cloud events. The chosen chemical scenario might be the reason for this difference. In our test simulations, isoprene is the main emitted organic compound with a small contribution of formaldehyde and acetaldehyde, whereas a larger range of hydrocarbons of anthropogenic (alkanes, alkenes, aromatics) and biogenic origin (limonene, α -pinene) are emitted in Ervens et al. (2003). In the CAPRAM model setup, these hydrocarbons are not dissolved, and it should be noted that they are highly reactive with HO[•]. This means that the



Figure 3. Time evolution of the gas phase mixing ratios without the cloud (dashed lines) and during the cloud (continuous line). The cloud simulations are depicted with (red lines) and without (blue lines) DOC. Please note that for most plots, the red line is hidden by the blue line.

large, and certainly major, sink of gaseous HO⁻ caused by hydrocarbon reactivity is always present, even under cloudy conditions. When the source of HO⁻ radicals is reduced by the cloud (e.g. due to HO₂ and NO separation), HO⁻ radical sinks are not significantly perturbed and HO⁻ steady-state mixing ratios decrease. Conversely, in our simulation the gaseous HO' sink is more significantly perturbed by the cloud because most of the organic matter in our scenario is produced from isoprene oxidation and is readily soluble. In our case, it seems that the HO[•] gaseous source reduction is overcompensated by the reduction in HO⁻ gaseous sinks. As a consequence, HO⁻ steady-state mixing ratios are higher during cloud events. This hypothesis especially highlights how the chosen chemical scenario and regime are important for simulation results and conclusions. Future work should therefore systematically explore cloud simulations under a large range of scenarios.

Glyoxal, glycolaldehyde, pyruvic acid, glyoxylic acid and glycolic acid are readily soluble species that react in the aqueous phase (Herrmann et al., 2015), explaining the sharp decrease in their gas phase mixing ratios. Cloud dissolution and oxidation act as significant sinks for these species. For instance, the glyoxal mixing ratio is reduced by 67% at the start of the cloud, and the glycolaldehyde mixing ratio is significantly reduced until sunset (18:45). For all secondary organic species, daytime gas phase oxidation is increased due to the higher HO mixing ratios. However, the aqueous phase is also a source of secondary organic species. For species that are universal intermediates or end products, the aqueous phase production can be outgassed and contribute to maintaining cloud-free conditions' mixing ratios (methylglyoxal, formaldehyde) or significantly increase the mixing ratios compared to cloud-free conditions (acetic and formic acids). Aqueous phase production is also responsible for introducing an infinitesimal amount of oxalic acid ($< 10^{-9}$ ppbv) into the gas phase, as there is no oxalic acid formation pathway in the gas phase. The addition of the missing aqueous HO⁻ sink due to reaction with all dissolved unreactive species (red lines in Fig. 3a and b) leads to higher concentrations of species for which reactive uptake is an overall sink (e.g., glyoxal, glycolaldehyde). In this additional HO[•] sink, the reduced aqueous HO⁻ concentrations (see Fig. 4) limit the impact of the aqueous sink. In contrast, lower aqueous HO[•] concentrations reduce the gas phase mixing ratios of species for which the aqueous phase reactivity is an important source (e.g., formic, acetic and glycolic acids).

Figure 4 shows the time evolution of the main organic aqueous species together with the $H_x O_y$ compounds during the cloud scenario. The dissolved HO^o concentration reaches a peak at 8.5×10^{-14} M, which is similar to the dissolved HO^o concentrations simulated by Tilgner et al. (2013) for non-permanent clouds in remote conditions and compiled by Arakaki et al. (2013). The oxalic acid concentration is low during the day (approximately 2×10^{-8} M) because it

is present in the form of iron-oxalate complexes, which are readily photolyzed. Therefore, during the night (from 18:45 to 00:00), the oxalic acid concentration increases significantly to 10^{-7} M.

The sensitivity test including the additional DOC sink shows that the reduced concentration of HO⁻ radicals (from 8.5 to 3.0×10^{-14} M maximum concentration) decreases the sinks of aqueous species from the gas phase (glycolaldehyde, methylglyoxal and 3,4-dihydroxybutanone), leading to higher aqueous phase concentrations. Conversely, the organic species, which are mostly produced in the aqueous phase (formic, pyruvic, glyoxylic, and oxalic acid) have reduced sources and sinks when HO⁻ radicals are scavenged by the added DOC. Their chemistry is slowed down and their rates of production are slower, giving lower maximum concentrations. MACR and MVK are also less sensitive to the DOC addition. Their main source in water is their mass transfer after gas phase production. This is consistent with their behavior in the gas phase during the cloud event and could explain why they are less sensitive to the HO[.] concentrations.

A detailed budget of aqueous HO⁻ sinks and sources during the cloud period for the simulation with added DOC (see Supplement SM5) shows that H₂O₂ is the main source of HO[•] via the Fenton reaction and its photolysis. However, in the first hours of the cloud, mass transfer is the major source of HO⁻, as was predicted in a previous modeling study on a shorter cloud event considering a remote chemical scenario (Tilgner et al., 2013). Fenton-type reactions and photolysis reaction are also significant sources of HO in their simulation. Organics are the most important HO' sinks, with DOC contributing 64%, C2 compounds contributing 18%, and C₄ compounds contributing 12% of HO⁻ destruction. C₁ and C₃ together are responsible for 5% of the HO[•] sink. Tilgner et al. (2013) also show that HO-only aqueous sinks are reactions with organic matter, especially carbonyl compounds such as hydrated formaldehyde, glycolaldehyde and methylglyoxal.

Figure 5 depicts the contributions in terms of concentrations of the major species in the aqueous phase. The total concentration of organic matter (continuous line) reaches a maximum of 0.76 mM after 12 h of cloud simulation, which corresponds to approximately $30 \,\mathrm{mgCL}^{-1}$. This value is high but on the order of magnitude of the DOC measurements (Deguillaume et al., 2014; Giulianelli et al., 2014; Herckes et al., 2013, 2015; van Pinxteren et al., 2016). However, species whose reactivity is represented in the CLEPS aqueous mechanism (dashed line in Fig. 5) constitute only 16% of the total concentration of dissolved species. Not all species dissolved from the MCM undergo a reactive sink reaction in the aqueous phase (see the list in Supplement SM6). The 10 most abundant species in the aqueous phase contribute 91% of the concentration of reactive species (126 vs. 138 µM) and 15 % of the dissolved species. Among these





Figure 4. Time evolution of the dissolved species concentrations during the simulated cloud with (red lines) and without (blue lines) DOC. The vertical scale is in μ M; therefore, the HO[·] radical concentrations are in the 10^{-14} M range. Please note that for some plots, the red line is hidden by the blue line.

10 species, glyoxal, hydroxybutanedione, glycoladehyde, 3,4-dihydroxybutanone and glyoxylic and glycolic acids are the most important contributors. A detailed time-resolved flux analysis of the sources and sinks of these species shows that their initial concentration increase is the result of their mass transfer from the gas phase. Then, the balance between aqueous sources and sinks defines the time evolution of their concentrations. For instance, the glyoxal concentration continues increasing because of the important source of the aqueous oxidation of glycolaldehyde. The main sink of glycolaldehyde through reaction with HO[•] is strong enough to make its concentration decrease over time. The two most important acids, glycolic and glyoxylic acids, have initial contributions from gas phase mass transfer and are then produced in the aqueous phase from the oxidation of glyoxal and glycolaldehyde. In the first hours of the simulation, acetic and formic acids' simulated concentrations are in the range of in situ measurements (Deguillaume et al., 2014). Glycolic and glyoxylic acids present high concentrations in comparison to in situ measurements, which should indicate that sources or sinks are therefore likely to be misrepresented in our mechanism.

The presence of acids as main contributors to the aqueous phase organic composition shows the potential for cloud reactivity to be a source of acids (Chameides, 1984). The total amount of organic acids (including formic and acetic acids) in both phases is almost doubled in less than 1 h by the aqueous phase sources, from approximately 0.48 ppbv of gaseous organic acids before the cloud to a total of 0.98 ppbv of organic acids in both phases (see Supplement SM7).

Figure 6 depicts the time evolution of the O/C ratio and the mean number of carbon atoms (n_C) in the reactive organic compounds present in the aqueous phase (excluding CO₂ and iron-organic complexes) and in the gas phase (excluding CO and CH₄), with and without the cloud. O/Cis the ratio between the number of organic oxygen atoms and the organic carbon atoms in gas and cloud phases. The O / C ratios and n_C are a measure of the extent to which long-chain organic species are oxidized and are therefore indicators of their functionalization and/or fragmentation. One hour after the start of aqueous phase chemistry, O/C in the aqueous phase has remained around 1.0 and n_C has decreased to 2.8 after a sharp initial increase to 2.9, thus showing that fragmentation is a major process. This result is in good agreement with other aqueous phase studies (Brégonzio-Rozier et al., 2016; Epstein and Nizkorodov, 2012; Epstein et al., 2013) and other models (Schrödner et al., 2014), but is in disagreement with field studies, probably due to



Figure 5. Contribution of the 10 most important species (in terms of concentrations) in the aqueous phase (colors). The solid line depicts the total concentration of dissolved organic compounds. The dashed line depicts the total concentration of reactive dissolved species.

a lack of descriptions of high molecular weight substances, and of their reactivity, as well as oligomerization processes. The higher O/C ratios obtained by Schrödner et al. (2014) after the cloud event (1.8 for their rural case) can be due to important oxalic acid concentrations dissolved into the aqueous phase in their model, when the cloud is being formed. At the end of our simulation, the reactive aqueous phase is composed of species with an average carbon skeleton of approximately 2.7 carbon atoms and an O/C ratio of 1.1. Large molecules with high functionalization are statistically more soluble than smaller, less functionalized molecules (Mouchel-Vallon et al., 2013; Raventos-Duran et al., 2010). Therefore, at the onset of the cloud, the larger and more oxygenated species are dissolved, explaining the sharp increase in aqueous n_C at the beginning of the cloud. In the gas phase, the O / C ratio and n_C follow a marked parabolic curve, reaching a maximum O/C = 0.8 at 15:00 LT and a minimum $n_C = 2.3$ at 14:00 LT. The O / C ratio and n_C then return to the cloud-free condition levels at sunset. During the day, cloud reactivity is responsible for the increasing O/C ratios and decreasing n_C . These results suggest that our aqueous mechanism simulates an efficient fragmentation during the day, but again, our simulation does not take into account high molecular weight substances, their reactivity, as well as oligomerization processes that have been observed in field studies.

At the beginning of the cloud, many oxygenated and large compounds are dissolved, leading to an increase in the O/C ratio and n_C in the gas phase. Then, the reactivity in the aqueous phase generates smaller and more oxygenated species that desorb back to the gas phase, and the increase in the O/C ratio is stronger than under clear-sky conditions. The observed effects of aqueous reactivity are confirmed by the addition of DOC, which leads to a slower increase in the O/C ratio and a slower decrease in n_C in both phases because lower HO' radical concentrations result in a weaker oxidation capacity of the aqueous phase.



Figure 6. Time evolution of the mean O / C ratio for the reactive species (top; ratios are calculated on a number of atoms basis; CO, CO₂, CH₄, and iron-organic complexes are excluded from the calculation) and the mean number of carbon atoms $n_{\rm C}$ (bottom) in the aqueous phase (left) and in the gas phase (right) for the gas phase simulation (short dashed lines) and the cloud simulation (continuous lines). Cloud simulations are depicted with (red lines) and without (blue lines) DOC.

7 Conclusions

In this paper we described a new protocol with an explicit chemical scheme for aqueous phase oxidation. This protocol provides an up-to-date method to describe the dissolution of soluble VOCs, their hydration and/or acid dissociation equilibria (as well as iron-oxalate complexation), and their reactivity with HO[•] or NO₃ radicals. It was developed in cloud droplets and low-NO_x conditions and can be generalized to other, more polluted environments by introducing, for example, the multiphase reactivity of organonitrates. In this version, the mechanism includes alkanes, alcohols, carbonyls, carboxylic acids and hydroperoxides. The fate of the newly formed organic radicals is also addressed in detail. The protocol is applied to secondary organic species formed in the aqueous phase.

Under the simulated cloudy conditions, aqueous phase reactivity is shown to impact the O/C ratio and the size of the secondary organic species, affecting the fragmentation and the functionalization processes resulting from atmospheric oxidation. Furthermore, the addition of a sink for dissolved organic matter shows that this impact on fragmentation and functionalization is sensitive to the aqueous phase oxidative capacity. These simulations were conducted for a permanent cloud. However, the mentioned results are atmospherically relevant, since the impact on the O/C ratio and fragmentation can be observed in the first moments of the simulated cloud.

As long as the mechanism is used to simulate organic chemistry in cloud droplets, the hypotheses it is built on remain valid. However, modifications should be performed before applying the model to less dilute atmospheric aqueous phases, such as deliquescent aerosols. First, the non-ideality of such aqueous solutions should be taken into account. Second, H-abstraction and O₂-addition should be divided into two distinct steps, and accretion reactions should be considered (Renard et al., 2015). However, the first objective of this work is to thoroughly describe oxidation processes. Accretion processes will be accounted for in future versions of the mechanism.

This protocol is a powerful tool to explore and propose new reaction mechanisms as a basis for understanding experimental studies of scarcely investigated compounds. The mechanisms generated by our protocol can be used for different purposes in the study of atmospheric aqueous phase processes. They can be evaluated and adapted to laboratory experiments involving a small number of precursors that react only in the aqueous phase. The mechanisms are more likely to be useful for experiments involving multiphases in environmental cloud chambers (see for example Brégonzio-Rozier et al., 2016). They are also of interest for the modeling studies of field campaigns such as HCCT (Whalley et al., 2015) or SOAS (Nguyen et al., 2014). The SOA and the cloud chemistry communities are currently interested in studying the respective contributions of oxidation and accretion processes to the transformations of organic matter in the aqueous phase and to the oxidative capacity of clouds.

Most recent modeling studies have focused on implementing newly identified accretion processes to evaluate their potential impacts on SOA formation (Ervens et al., 2015; McNeill, 2015; McNeill et al., 2012; Woo and McNeill, 2015). In this work, guidelines are developed to update oxidation mechanisms that will be compared in the future to descriptions of the formation of accretion products, such as oligomers, organonitrates and organosulfates.

Code availability. The mechanism used in this paper is available in KPP format upon request to l.deguillaume@opgc.univbpclermont.fr. Any suggestions and corrections to the mechanism (e.g., a new experimental rate constant we may have missed, typos) are also welcomed at the same address. The modified version of DSMACC (originally downloaded at https://github.com/barronh/ DSMACC) that was used for the simulations is also available upon request to l.deguillaume@opgc.univ-bpclermont.fr.

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/gmd-10-1339-2017-supplement.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. The authors acknowledge French National Agency for Research (ANR) project CUMULUS ANR-2010-BLAN-617-01 for providing financial support. The authors are very grateful to the Agence Nationale de la Recherche (ANR) for its financial support through the BIOCAP project (ANR-13-BS06-0004). Part of this work was also supported by CEA/CNRS through contract CEA 12-27-C-DSPG/CAJ – CNRS 77265.

Edited by: S. Bekki Reviewed by: two anonymous referees

References

- Alfassi, Z. B. (Ed.): The Chemistry of Free Radicals: Peroxyl Radicals, Wiley, New York, 1997.
- Arakaki, T., Anastasio, C., Kuroki, Y., Nakajima, H., Okada, K., Kotani, Y., Handa, D., Azechi, S., Kimura, T., Tsuhako, A., and Miyagi, Y.: A general scavenging rate constant for reaction of hydroxyl radical with organic carbon in atmospheric waters, Environ. Sci. Technol., 47, 8196–8203, doi:10.1021/es401927b, 2013.
- Asmus, K. D., Moeckel, H., and Henglein, A.: Pulse radiolytic study of the site of hydroxyl radical attack on aliphatic alcohols in aqueous solution, J. Phys. Chem., 77, 1218–1221, doi:10.1021/j100629a007, 1973.
- Aumont, B., Szopa, S., and Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating

approach, Atmos. Chem. Phys., 5, 2497–2517, doi:10.5194/acp-5-2497-2005, 2005.

- Barth, M. C., Sillman, S., Hudman, R., Jacobson, M. Z., Kim, C. H., Monod, A., and Liang, J.: Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation, J. Geophys. Res., 108, 4214, doi:10.1029/2002JD002673, 2003.
- Benson, S. W.: Thermochemical Kinetics, Wiley, New York, 1976.
- Blando, J. D. and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, Atmos. Environ., 34, 1623–1632, 2000.
- Brégonzio-Rozier, L., Giorio, C., Siekmann, F., Pangui, E., Morales, S. B., Temime-Roussel, B., Gratien, A., Michoud, V., Cazaunau, M., DeWitt, H. L., Tapparo, A., Monod, A., and Doussin, J.-F.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation during cloud condensation–evaporation cycles, Atmos. Chem. Phys., 16, 1747–1760, doi:10.5194/acp-16-1747-2016, 2016.
- Chameides, W. L.: The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, J. Geophys. Res., 89, 4739–4755, 1984.
- Chevallier, E., Jolibois, R. D., Meunier, N., Carlier, P., and Monod, A.: "Fenton-like" reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe²⁺ in liquid aerosols under tropospheric conditions, Atmos. Environ., 38, 921–933, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.10.027, 2004.
- Cooper, A. J. L. and Redfield, A. G.: Proton magnetic-resonance studies of alpha-keto acids, J. Biol. Chem., 250, 527–532, 1975.
- Damian, V., Sandu, A., Damian, M., Potra, F., and Carmichael, G. R.: The kinetic preprocessor KPP-a software environment for solving chemical kinetics, Comput. Chem. Eng., 26, 1567–1579, 2002.
- Darer, A. I., Cole-Filipiak, N. C., O'Connor, A. E., and Elrod, M. J.: Formation and stability of atmospherically relevant isoprene-derived organosulfates and organonitrates, Environ. Sci. Technol., 45, 1895–1902, doi:10.1021/es103797z, 2011.
- Davidovits, P., Kolb, C. E., Williams, L. R., Jayne, J. T., and Worsnop, D. R.: Mass accommodation and chemical reactions at gas-liquid interfaces, Chem. Rev., 106, 1323–1354, 2006.
- Davidovits, P., Kolb, C. E., Williams, L. R., Jayne, J. T., and Worsnop, D. R.: Mass accommodation and chemical reactions at gas-liquid interfaces, Chem. Rev, 111, doi:10.1021/cr100360b, 2011.
- DeCosta, D. P. and Pincock, J. A.: Control of product distribution by Marcus type electron-transfer rates for the radical pair generated in benzylic ester photochemistry, J. Am. Chem. Soc., 111, 8948– 8950, doi:10.1021/ja00206a045, 1989.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., and Chaumerliac, N.: The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry, Atmos. Chem. Phys., 4, 95–110, doi:10.5194/acp-4-95-2004, 2004.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., and Chaumerliac, N.: Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters, Chem. Rev., 105, 3388–3431, doi:10.1021/cr040649c, 2005.
- Deguillaume, L., Charbouillot, T., Joly, M., Vaïtilingom, M., Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Delort, A.-M., Vinatier, V., Flossmann, A., Chaumerliac, N., Pichon, J. M., Houdier, S., Laj, P., Sellegri, K., Colomb, A., Brigante, M., and Mailhot, G.:

Classification of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of their physicochemical properties, Atmos. Chem. Phys., 14, 1485–1506, doi:10.5194/acp-14-1485-2014, 2014.

- Djouad, R., Sportisse, B., and Audiffren, N.: Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models: use of a non-autonomous Rosenbrock method, Atmos. Environ., 36, 873–879, doi:10.1016/S1352-2310(01)00497-6, 2002.
- Djouad, R., Michelangeli, D. V., and Gong, W.: Numerical solution for atmospheric multiphase models: Testing the validity of equilibrium assumptions, J. Geophys. Res., 108, 4602, doi:10.1029/2002JD002969, 2003.
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., and Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution, Atmos. Chem. Phys., 12, 615–634, doi:10.5194/acp-12-615-2012, 2012.
- Doussin, J.-F. and Monod, A.: Structure–activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of carbonyl compounds in the aqueous phase, Atmos. Chem. Phys., 13, 11625–11641, doi:10.5194/acp-13-11625-2013, 2013.
- Emmerson, K. M. and Evans, M. J.: Comparison of tropospheric gas-phase chemistry schemes for use within global models, Atmos. Chem. Phys., 9, 1831–1845, doi:10.5194/acp-9-1831-2009, 2009.
- Epstein, S. A. and Nizkorodov, S. A.: A comparison of the chemical sinks of atmospheric organics in the gas and aqueous phase, Atmos. Chem. Phys., 12, 8205–8222, doi:10.5194/acp-12-8205-2012, 2012.
- Epstein, S. A., Tapavicza, E., Furche, F., and Nizkorodov, S. A.: Direct photolysis of carbonyl compounds dissolved in cloud and fog~droplets, Atmos. Chem. Phys., 13, 9461–9477, doi:10.5194/acp-13-9461-2013, 2013.
- Ervens, B.: Modeling the processing of aerosol and trace gases in clouds and fogs, Chem. Rev., 115, 4157–4198, doi:10.1021/cr5005887, 2015.
- Ervens, B., George, C., Williams, J. E., Buxton, G. V, Salmon, G. A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Mirabel, P., Wolke, R., and Herrmann, H.: CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, J. Geophys. Res., 108, 4426, doi:10.1029/2002JD002202, 2003.
- Ervens, B., Feingold, G., Frost, G. J., and Kreidenweis, S. M.: A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, J. Geophys. Res., 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387, 2004.
- Ervens, B., Turpin, B. J., and Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, Atmos. Chem. Phys., 11, 11069–11102, doi:10.5194/acp-11-11069-2011, 2011.
- Ervens, B., Renard, P., Tlili, S., Ravier, S., Clément, J.-L., and Monod, A.: Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation – Part 2: Development of the chemical mechanism and atmospheric implications, Atmos. Chem. Phys., 15, 9109–9127, doi:10.5194/acp-15-9109-2015, 2015.
- Evans, M. G. and Polanyi, M.: Inertia and driving force of chemical reactions, Trans. Faraday Soc., 34, 11–24, 1938.

- Exner, M., Herrmann, H., and Zellner, R.: Rate constants for the reactions of the NO₃ radical with HCOOH/HCOO⁻ and CH₃COOH/CH₃COO⁻ in aqueous solution between 278 and 328 K, J. Atmos. Chem., 18, 359–378, doi:10.1007/BF00712451, 1994.
- Farmer, D. K., Matsunaga, A., Docherty, K. S., Surratt, J. D., Seinfeld, J. H., Ziemann, P. J., and Jimenez, J. L.: Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry, P. Natl. Acad. Sci. USA, 107, 6670–6675, doi:10.1073/pnas.0912340107, 2010.
- Faust, B. C. and Zepp, R. G.: Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, Environ. Sci. Technol., 27, 2517–2522, doi:10.1021/es00048a032, 1993.
- Gaillard de Sémainville, P., Hoffmann, D., George, C., and Herrmann, H.: Study of nitrate radical (NO₃) reactions with carbonyls and acids in aqueous solution as a function of temperature, Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 958–968, doi:10.1039/b613956f, 2007.
- Gaillard de Sémainville, P., Anna, B. D., and George, C.: Aqueous phase reactivity of nitrate radicals (NO₃) toward dicarboxylic acids, Z. Phys. Chem., 224, 1247–1260, doi:10.1524/zpch.2010.6150, 2010.
- Garnes, L. A. and Allen, D. T.: Size Distributions of organonitrates in ambient aerosol collected in Houston, Texas, Aerosol Sci. Technol., 36, 983–992, doi:10.1080/0278682029009218, 2002.
- Giulianelli, L., Gilardoni, S., Tarozzi, L., Rinaldi, M., Decesari, S., Carbone, C., Facchini, M. C., and Fuzzi, S.: Fog occurrence and chemical composition in the Po valley over the last twenty years, Atmos. Environ., 98, 394–401, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.080, 2014.
- Graedel, T. E. and Weschler, C. J.: Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops, Rev. Geophys., 19, 505–539, doi:10.1029/RG019i004p00505, 1981.
- Griffith, E. C., Carpenter, B. K., Shoemaker, R. K., and Vaida, V.: Photochemistry of aqueous pyruvic acid, P. Natl. Acad. Sci. USA, 110, 11714–11719, doi:10.1073/pnas.1303206110, 2013.
- Heald, C. L., Kroll, J. H., Jimenez, J. L., Docherty, K. S., DeCarlo, P. F., Aiken, A. C., Chen, Q., Martin, S. T., Farmer, D. K., and Artaxo, P.: A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere, Geophys. Res. Lett., 37, L08803, doi:10.1029/2010GL042737, 2010.
- Henon, E., Bohr, F., Chakir, A., and Brion, J.: Theoretical study of the methyl peroxy self-reaction: the intermediate structure, Chem. Phys. Lett., 264, 557–564, 1997.
- Herckes, P., Valsaraj, K. T., and Collett, J. L.: A review of observations of organic matter in fogs and clouds: Origin, processing and fate, Atmos. Res., 132–133, 434–449, doi:10.1016/j.atmosres.2013.06.005, 2013.
- Herckes, P., Marcotte, A. R., Wang, Y., and Collett, J. L.: Fog composition in the Central Valley of California over three decades, Atmos. Res., 151, 20–30, doi:10.1016/j.atmosres.2014.01.025, 2015.
- Herrmann, H.: Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry, Chem. Rev., 103, 4691–4716, 2003.
- Herrmann, H. and Zellner, R.: Reactions of NO_3^- radicals in aqueous solution, in N-Centered Radicals, Wiley, New York, 291–243, 1998.

- Herrmann, H., Reese, A., Ervens, B., Wicktor, F., and Zellner, R.: Laboratory and modelling studies of tropospheric multiphase conversions involving some C1 and C2 peroxyl radicals, Phys. Chem. Earth Pt. B, 24, 287–290, 1999.
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H. W., Wolke, R., Nowacki, P., and Zellner, R.: CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, J. Atmos. Chem., 36, 231–284, 10.1023/a:1006318622743, 2000.
- Herrmann, H., Tilgner, A., Barzaghi, P., Majdik, Z., Gligorovski, S., Poulain, L., and Monod, A.: Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0, Atmos. Environ., 39, 4351–4363, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.02.016, 2005.
- Herrmann, H., Hoffmann, D., Schaefer, T., Bräuer, P., and Tilgner, A.: Tropospheric aqueous-phase free-radical chemistry: radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools, Chemphyschem, 11, 3796–3822, doi:10.1002/cphc.201000533, 2010.
- Herrmann, H., Schaefer, T., Tilgner, A., Styler, S. A., Weller, C., Teich, M., and Otto, T.: Tropospheric aqueous-phase chemistry: Kinetics, mechanisms, and its coupling to a changing gas phase, Chem. Rev., 115, 4259–4334, doi:10.1021/cr500447k, 2015.
- Hilal, S. H., Ayyampalayam, S. N., and Carreira, L. A.: Air-liquid partition coefficient for a diverse set of organic compounds: Henry's law constant in water and hexadecane, Environ. Sci. Technol., 42, 9231–9236, 2008.
- Hilborn, J. W. and Pincock, J. A.: Rates of decarboxylation of acyloxy radicals formed in the photocleavage of substituted 1naphthylmethyl alkanoates, J. Am. Chem. Soc., 113, 2683–2686, doi:10.1021/ja00007a049, 1991.
- Hoffmann, D., Weigert, B., Barzaghi, P., and Herrmann, H.: Reactivity of poly-alcohols towards OH, NO_3 and SO_4^- in aqueous solution, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 9351–9363, 2009.
- Hurley, T. J., Carrell, H. L., Gupta, R. K., Schwartz, J., and Glusker, J. P.: The structure of sodium β -fluoropyruvate: A gem-diol, Arch. Biochem. Biophys., 193, 478–486, 1979.
- Ilan, Y., Rabani, J., and Henglein, A.: Pulse radiolytic investigations of peroxy radicals produced from 2-propanol and methanol, J. Phys. Chem., 80, 1558–1562, doi:10.1021/j100555a008, 1976.
- Ivanov, A. V., Trakhtenberg, S., Bertram, A. K., Gershenzon, Y. M., and Molina, M. J.: OH, HO₂, and ozone gaseous diffusion coefficients, J. Phys. Chem. A, 111, 1632–1637, 2007.
- Jacob, D. J.: Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate, J. Geophys. Res., 91, 9807–9826, 1986.
- Jenkin, M. E., Young, J. C., and Rickard, A. R.: The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene, Atmos. Chem. Phys., 15, 11433–11459, doi:10.5194/acp-15-11433-2015, 2015.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., et al.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, Science, 326, 1525–1529, doi:10.1126/science.1180353, 2009.
- Kaul, D. S., Gupta, T., Tripathi, S. N., Tare, V., and Collett, J. L.: Secondary Organic Aerosol: A Comparison between foggy and nonfoggy days, Environ. Sci. Technol., 45, 7307–7313, 2011.
- Kirkland, J. R., Lim, Y. B., Tan, Y., Altieri, K. E., and Turpin, B. J.: Glyoxal secondary organic aerosol chemistry: Effects of dilute nitrate and ammonium and support for organic radical-radical oligomer formation, Environ. Chem., 10, 158–166, 2013.

- Kozlowski, J. and Zuman, P.: Polarographic-reduction of aldehydes and ketones, Effects of acid-base, hydration dehydration and keto enol equilibria on reduction of alpha-ketoglutaric and oxalacetic acid and their esters, J. Electroanal. Chem., 226, 69–102, 1987.
- Lee, A. K. Y., Herckes, P., Leaitch, W. R., Macdonald, A. M., and Abbatt, J. P. D.: Aqueous OH oxidation of ambient organic aerosol and cloud water organics: Formation of highly oxidized products, Geophys. Res. Lett., 38, L11805, doi:10.1029/2011GL047439, 2011.
- Lee, A. K. Y., Hayden, K. L., Herckes, P., Leaitch, W. R., Liggio, J., Macdonald, A. M., and Abbatt, J. P. D.: Characterization of aerosol and cloud water at a mountain site during WACS 2010: secondary organic aerosol formation through oxidative cloud processing, Atmos. Chem. Phys., 12, 7103–7116, doi:10.5194/acp-12-7103-2012, 2012.
- Lee, B. H., Mohr, C., Lopez-Hilfiker, F. D., et al.: Highly functionalized organic nitrates in the southeast United States: Contribution to secondary organic aerosol and reactive nitrogen budgets, P. Natl. Acad. Sci. USA, 113, 1516–1521, doi:10.1073/pnas.1508108113, 2016.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, J. Atmos. Chem., 12, 229, doi:10.1007/BF00048075, 1991.
- Leriche, M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A., and Aumont, B.: A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment, Atmos. Environ., 34, 5015–5036, doi:10.1016/S1352-2310(00)00329-0, 2000.
- Leriche, M., Deguillaume, L., and Chaumerliac, N.: Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime, J. Geophys. Res., 108, 1984–2012, doi:10.1029/2002JD002950, 2003.
- Leriche, M., Curier, R. L., Deguillaume, L., Caro, D., Sellegri, K., and Chaumerliac, N.: Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station, J. Atmos. Chem., 57, 281–297, doi:10.1007/s10874-007-9073-y, 2007.
- Lide, D. R. and Frederikse, H. P. R.: Handbook of Chemistry and physics, CRC Press, 1995.
- Lim, Y. B., Tan, Y., and Turpin, B. J.: Chemical insights, explicit chemistry, and yields of secondary organic aerosol from OH radical oxidation of methylglyoxal and glyoxal in the aqueous phase, Atmos. Chem. Phys., 13, 8651–8667, doi:10.5194/acp-13-8651-2013, 2013.
- Liu, Y., El Haddad, I., Scarfogliero, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Picquet-Varrault, B., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation, Atmos. Chem. Phys., 9, 5093–5105, doi:10.5194/acp-9-5093-2009, 2009.
- Long, Y., Charbouillot, T., Brigante, M., Mailhot, G., Delort, A.-M., Chaumerliac, N., and Deguillaume, L.: Evaluation of modeled cloud chemistry mechanism against laboratory irradiation experiments: The $H_x O_y$ /iron/carboxylic acid chemical system, Atmos. Environ., 77, 686–695, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.05.037, 2013.

C. Mouchel-Vallon et al.: CLEPS 1.0

- Madronich, S. and Calvert, J. G.: Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, J. Geophys. Res., 95, 5697, doi:10.1029/JD095iD05p05697, 1990.
- McElroy, W. J. and Waygood, S. J.: Oxidation of formaldehyde by the hydroxyl radical in aqueous solution, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 1513–1521, doi:10.1039/ft9918701513, 1991.
- McNeill, V. F.: Aqueous Organic Chemistry in the Atmosphere: Sources and chemical processing of organic aerosols, Environ. Sci. Technol., 49, 1237–1244, doi:10.1021/es5043707, 2015.
- McNeill, V. F., Woo, J. L., Kim, D. D., Schwier, A. N., Wannell, N. J., Sumner, A. J., and Barakat, J. M.: Aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols: A modeling study, Environ. Sci. Technol., 46, 8075–8081, doi:10.1021/es3002986, 2012.
- Meylan, W. M. and Howard, P. H.: Src's epi suite, v3.20, Syracuse Research Corporation: Syracuse, NY, 2000.
- Minakata, D., Li, K., Westerhoff, P., and Crittenden, J.: Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO) reaction rate constants, Environ. Sci. Technol., 43, 6220–6227, doi:10.1021/es900956c, 2009.
- Monod, A. and Carlier, P.: Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds, Atmos. Environ., 33, 4431–4446, 1999.
- Monod, A. and Doussin, J. F.: Structure-activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of aliphatic organic compounds in the aqueous phase: alkanes, alcohols, organic acids and bases, Atmos. Environ., 42, 7611–7622, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.005, 2008.
- Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D., and Wortham, H.: Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structureactivity relationships and atmospheric implications, Atmos. Environ., 39, 7667–7688, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.03.019, 2005.
- Monod, A., Chevallier, E., Durand-Jolibois, R., Doussin, J., Picquet-Varrault, B., and Carlier, P.: Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 41, 2412–2426, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.006, 2007.
- Mouchel-Vallon, C., Bräuer, P., Camredon, M., Valorso, R., Madronich, S., Herrmann, H., and Aumont, B.: Explicit modeling of volatile organic compounds partitioning in the atmospheric aqueous phase, Atmos. Chem. Phys., 13, 1023– 1037, doi:10.5194/acp-13-1023-2013, 2013.
- Nathanson, G. M., Davidovits, P., Worsnop, D. R., and Kolb, C. E.: Dynamics and kinetics at the gas-liquid interface, J. Phys. Chem., 100, 13007–13020, 1996.
- Neta, P., Huie, R., and Ross, A.: Rate constants for reactions of peroxyl radicals in fluid solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, 413–513, 1990.
- Nguyen, T. B., Roach, P. J., Laskin, J., Laskin, A., and Nizkorodov, S. A.: Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol, Atmos. Chem. Phys., 11, 6931–6944, doi:10.5194/acp-11-6931-2011, 2011.
- Nguyen, T. K. V., Petters, M. D., Suda, S. R., Guo, H., Weber, R. J., and Carlton, A. G.: Trends in particle-phase liquid water during

the Southern Oxidant and Aerosol Study, Atmos. Chem. Phys., 14, 10911–10930, doi:10.5194/acp-14-10911-2014, 2014.

- Paulot, F., Crounse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kroll, J. H., Seinfeld, J. H., and Wennberg, P. O.: Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, Atmos. Chem. Phys., 9, 1479–1501, doi:10.5194/acp-9-1479-2009, 2009.
- Perri, M. J., Seitzinger, S., and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments, Atmos. Environ., 43, 1487–1497, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.11.037, 2009.
- Perrin, D. D., Dempsey, B., and Serjeant, E. P.: pKa Prediction for organic acids and bases, Chapman and Hall, 1981.
- Perring, A. E., Pusede, S. E., and Cohen, R. C.: An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol, Chem. Rev., 113, 5848–5870, doi:10.1021/cr300520x, 2013.
- Piesiak, A., Schuchmann, M. N., Zegota, H., and von Sonntag, C.: β -Hydroxyethylperoxyl radicals: a study of the γ -radiolysis and pulse radiolysis of ethylene in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch., 39, 1262–1267, 1984.
- Pocker, Y., Meany, J. E., Nist, B. J., and Zadorojny, C.: Reversible hydration of pyruvic acid, I. Equilibrium studies, J. Phys. Chem., 73, 2879–2882, 1969.
- Poulain, L., Katrib, Y., Isikli, E., Liu, Y., Wortham, H., Mirabel, P., Le Calve, S., and Monod, A.: In-cloud multiphase behaviour of acetone in the troposphere: Gas uptake, Henry's law equilibrium and aqueous phase photooxidation, Chemosphere, 81, 312–320, 2010.
- Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., and Aumont, B.: Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, Atmos. Chem. Phys., 10, 7643–7654, doi:10.5194/acp-10-7643-2010, 2010
- Reed Harris, A. E., Ervens, B., Shoemaker, R. K., Kroll, J. A., Rapf, R. J., Griffith, E. C., Monod, A., and Vaida, V.: Photochemical kinetics of pyruvic acid in aqueous solution, J. Phys. Chem. A, 118, 8505–8516, doi:10.1021/jp502186q, 2014.
- Renard, P., Siekmann, F., Salque, G., Demelas, C., Coulomb, B., Vassalo, L., Ravier, S., Temime-Roussel, B., Voisin, D., and Monod, A.: Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation – Part 1: Aging processes of oligomers, Atmos. Chem. Phys., 15, 21–35, doi:10.5194/acp-15-21-2015, 2015.
- Rollins, A. W., Browne, E. C., Min, K.-E., Pusede, S. E., Wooldridge, P. J., Gentner, D. R., Goldstein, A. H., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M., and Cohen, R. C.: Evidence for NO_x control over nighttime SOA formation, Science, 337, 1210– 1212, doi:10.1126/science.1221520, 2012.
- Ruggaber, A., Dlugi, R., Bott, A., Forkel, R., Herrmann, H., and Jacobi, H.-W.: Modelling of radiation quantities and photolysis frequencies in the aqueous phase in the troposphere, Atmos. Environ., 31, 3137–3150, doi:10.1016/S1352-2310(97)00058-7, 1997.
- Saunders, S. M., Pascoe, S., Johnson, A. P., Pilling, M. J., and Jenkin, M. E.: Development and preliminary test results of an expert system for the automatic generation of tropospheric VOC degradation mechanisms, Atmos. Environ., 37, 1723–1735, doi:10.1016/S1352-2310(03)00072-4, 2003.

- Schaefer, T., Schindelka, J., Hoffmann, D., and Herrmann, H.: Laboratory kinetic and mechanistic studies on the OH-initiated oxidation of acetone in aqueous solution, J. Phys. Chem. A, 116, 6317–6326, doi:10.1021/jp2120753, 2012.
- Schöne, L. and Herrmann, H.: Kinetic measurements of the reactivity of hydrogen peroxide and ozone towards small atmospherically relevant aldehydes, ketones and organic acids in aqueous solutions, Atmos. Chem. Phys., 14, 4503–4514, doi:10.5194/acp-14-4503-2014, 2014.
- Schöne, L., Schindelka, J., Szeremeta, E., Schaefer, T., Hoffmann, D., Rudzinski, K. J., Szmigielski, R., and Herrmann, H.: Atmospheric aqueous phase radical chemistry of the isoprene oxidation products methacrolein, methyl vinyl ketone, methacrylic acid and acrylic acid–kinetics and product studies, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 6257–6272, doi:10.1039/c3cp54859g, 2014.
- Schrödner, R., Tilgner, A., Wolke, R., and Herrmann, H.: Modeling the multiphase processing of an urban and a rural air mass with COSMO–MUSCAT, Urban Climate, 10, 720–731, doi:10.1016/j.uclim.2014.02.001, 2014.
- Schuchmann, H.-P. and von Sonntag, C.: Methylperoxyl radicals: a study of the γ -radiolysis of methane in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch., 39, 217–221, 1984.
- Schuchmann, M. N., Zegota, H., and von Sonntag, C.: Acetate peroxyl radicals, $O_2CH_2CO_2^-$: a study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch. Pt. B, 40, 215–221, 1985.
- Schuchmann, M. N., Schuchmann, H. P., and Von Sonntag, C.: The pKa value of the (carboxymethyl)peroxyl radical: the Taft σ^* constant of the -CH₂O₂ group, J. Phys. Chem., 93, 5320–5323, doi:10.1021/j100350a055, 1989.
- Schwartz, S. E.: Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds, NATO ASI Ser., G6, 415471, 1986.
- Stemmler, K. and von Gunten, U.: OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: part 2. Reactions of peroxyl radicals with transition metals, Atmos. Environ., 34, 4253–4264, 2000.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, J. Geophys. Res., 102, 25847–25879, doi:10.1029/97JD00848, 1997.
- Tilgner, A. and Herrmann, H.: Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by CAPRAM, Atmos. Environ., 44, 5415–5422, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.050, 2010.
- Tilgner, A., Bräuer, P., Wolke, R., and Herrmann, H.: Modelling multiphase chemistry in deliquescent aerosols and clouds using CAPRAM3.0i, J. Atmos. Chem., 70, 221–256, doi:10.1007/s10874-013-9267-4, 2013.

- Tur'yan, Y. I.: Kinetics and Equilibrium of the Dehydration-Hydration and Recombination-Dissociation Reactions of Glyoxylic Acid Investigated by Electrochemical Methods, Croat. Chem. Acta, 71, 727–743, 1998.
- van Pinxteren, D., Fomba, K. W., Mertes, S., Müller, K., Spindler, G., Schneider, J., Lee, T., Collett, J. L., and Herrmann, H.: Cloud water composition during HCCT-2010: Scavenging efficiencies, solute concentrations, and droplet size dependence of inorganic ions and dissolved organic carbon, Atmos. Chem. Phys., 16, 3185–3205, doi:10.5194/acp-16-3185-2016, 2016.
- von Sonntag, C.: The chemical basis of radiation biology, Taylor & Francis, London, 1987.
- von Sonntag, C. and Schuchmann, H.-P.: Peroxyl Radicals in Aqueous Solutions, in: The Chemistry of Free Radicals: Peroxyl Radicals, edited by: Alfassi, Z. B., Wiley, New York, 1997.
- Weller, C., Horn, S., and Herrmann, H.: Effects of Fe(III)concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis, J. Photochem. Photobiol. A, 255, 41–49, doi:10.1016/j.jphotochem.2013.01.014, 2013a.
- Weller, C., Horn, S., and Herrmann, H.: Photolysis of Fe(III) carboxylato complexes: Fe(II) quantum yields and reaction mechanisms, J. Photochem. Photobiol. A, 268, 24–36, doi:10.1016/j.jphotochem.2013.06.022, 2013b.
- Whalley, L. K., Stone, D., George, I. J., Mertes, S., van Pinxteren, D., Tilgner, A., Herrmann, H., Evans, M. J., and Heard, D. E.: The influence of clouds on radical concentrations: observations and modelling studies of HO_x during the Hill Cap Cloud Thuringia (HCCT) campaign in 2010, Atmos. Chem. Phys., 15, 3289–3301, doi:10.5194/acp-15-3289-2015, 2015.
- Woo, J. L. and McNeill, V. F.: simpleGAMMA v1.0 a reduced model of secondary organic aerosol formation in the aqueous aerosol phase (aaSOA), Geosci. Model Dev., 8, 1821–1829, doi:10.5194/gmd-8-1821-2015, 2015.
- Zegota, H., Schuchmann, M. N., Schulz, D., and von Sonntag, C.: Acetonylperoxyl radicals, CH₃COCH₂O₂: A study on the γ radiolysis and pulse radiolysis of acetone in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch., 41, 1015–1022, 1986.
- Zellner, R., Exner, M., and Herrmann, H.: Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H₂O₂ at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K, J. Atmos. Chem., 10, 411–425, doi:10.1007/BF00115783, 1990.
- Zellner, R., Herrmann, H., Exner, M., Jacobi, H., Raabe, G., and Reese, A.: Formation and Reactions of Oxidants in the Aqueous Phase, in: Heterogeneous and Liquid-Phase Processes, edited by: Warneck, P., Springer-Verlag, Berlin, 146–152, 1995.
- Zhang, X., Chen, Z. M., and Zhao, Y.: Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production, Atmos. Chem. Phys., 10, 9551–9561, doi:10.5194/acp-10-9551-2010, 2010.



Modeling the partitioning of organic chemical species in cloud phases with CLEPS (1.1)

Clémence Rose¹, Nadine Chaumerliac¹, Laurent Deguillaume¹, Hélène Perroux¹, Camille Mouchel-Vallon^{1,a}, Maud Leriche², Luc Patryl³, and Patrick Armand³

¹Université Clermont Auvergne, CNRS Laboratoire de Météorologie Physique, 63000 Clermont-Ferrand, France
 ²Université de Toulouse, UPS, CNRS, Laboratoire d'Aérologie, 31400 Toulouse, France
 ³CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France
 ^anow at: National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA

Correspondence: Laurent Deguillaume (l.deguillaume@opgc.univ-bpclermont.fr) and Nadine Chaumerliac (n.chaumerliac@opgc.univ-bpclermont.fr)

Received: 26 July 2017 – Discussion started: 10 August 2017 Revised: 2 November 2017 – Accepted: 3 January 2018 – Published: 15 February 2018

Abstract. The new detailed aqueous-phase mechanism Cloud Explicit Physico-chemical Scheme (CLEPS 1.0), which describes the oxidation of isoprene-derived watersoluble organic compounds, is coupled with a warm microphysical module simulating the activation of aerosol particles into cloud droplets. CLEPS 1.0 was then extended to CLEPS 1.1 to include the chemistry of the newly added dicarboxylic acids dissolved from the particulate phase. The resulting coupled model allows the prediction of the aqueousphase concentrations of chemical compounds originating from particle scavenging, mass transfer from the gas-phase and in-cloud aqueous chemical reactivity. The aim of the present study was more particularly to investigate the effect of particle scavenging on cloud chemistry. Several simulations were performed to assess the influence of various parameters on model predictions and to interpret long-term measurements conducted at the top of Puy de Dôme (PUY, France) in marine air masses. Specific attention was paid to carboxylic acids, whose predicted concentrations are on average in the lower range of the observations, with the exception of formic acid, which is rather overestimated in the model. The different sensitivity runs highlight the fact that formic and acetic acids mainly originate from the gas phase and have highly variable aqueous-phase reactivity depending on the cloud acidity, whereas C_3 - C_4 carboxylic acids mainly originate from the particulate phase and are supersaturated in the cloud.

1 Introduction

Clouds are multiphase systems in which a gas phase, an aqueous phase and aerosol particles coexist and interact. As a result, clouds act as huge chemical reactors in which a large variety of both homogeneous and heterogeneous reactions occur. Reactions that would be hindered or occur with a much slower rate in the gas phase take place in the cloud aqueous phase (Herrmann et al., 2015). As indicated by Hegg (2001), the chemical species involved in these reactions originate from the soluble fraction of the aerosol particles on which cloud droplets form (nucleation scavenging) or which are scavenged by the droplets themselves, and from the dissolution of gaseous compounds within the droplets through mass transfer processes. As well demonstrated by Ervens et al. (2015), investigating this in-cloud aqueous reactivity is of great importance to understand global atmospheric chemistry as well as related effects on climate. In fact, the aforementioned reactions may lead to the formation of low-volatility species that can in turn modify the physicochemical properties of aerosol particles after the cloud dissipates and further lead to secondary organic aerosol (SOA) formation and aging (Gelencsér and Varga, 2005; Kanakidou et al., 2005; Lim et al., 2010; Sullivan et al., 2016). The accretion and oxidation of organic compounds were identified as competing aqueous processes responsible for the formation and destruction of SOA precursors (Renard et al., 2015). While accretion processes such as oligomerization have been in the scope of numerous recent studies (Ervens et al., 2015), MouchelVallon and coworkers focused on oxidation processes, paying particular attention to the competition between fragmentation and functionalization (Mouchel-Vallon et al., 2017). They developed a protocol to build CLEPS 1.0 (Cloud Explicit Physico-chemical Scheme), a new detailed aqueousphase oxidation mechanism for low-NO_x conditions that is able to describe multiple oxidation pathways for each of the considered C_1 – C_4 organic species.

This paper describes the coupling between the chemistry model based on CLEPS 1.0 and a bulk two-moment warm cloud microphysical scheme allowing for the simulation of realistic cloud events and comparison with long-term observations. This microphysical scheme predicts both the number concentration and the mixing ratio of cloud droplets and raindrops resulting from the activation of a given aerosol particle spectrum, taking into account the subsequent processes that affect the droplet distribution. The development of such a coupled model first offers the opportunity to investigate the contribution of the particles serving as cloud condensation nuclei (CCN) to aqueous concentrations of given species by nucleation scavenging, which controls the pH of the droplets and further affects oxidation processes (Leriche et al., 2007; Hegg, 2001). It makes it possible, in particular, to simulate the chemistry of those species that only originate from particle scavenging, such as transition metals (Deguillaume et al., 2005), or that are usually reported as key constituents of the particulate phase, such as dicarboxylic acids (Chebbi and Carlier, 1996). The coupled model can also provide insights into the processing of these particle-originating organic species in the cloud aqueous phase. To make the most of these opportunities, the oxidation pathways of several additional C₄ dicarboxylic acids were implemented in CLEPS (V1.1) compared to the initial version of the mechanism introduced in Mouchel-Vallon et al. (2017). In addition to abovementioned nucleation-scavenging-related aspects, the model also allows for the evaluation of the importance of cloud microphysical processes in the redistribution of the reactive compounds among the different phases (gas, cloud and rain) (Leriche et al., 2001). Last but not least, this coupled model is also a unique tool to document the origin of the chemical species measured in cloud water and rainwater (including organics containing up to four carbon atoms), which is usually not available from measurements (Leriche et al., 2007). In fact, the contributions of particle scavenging, mass transfer and aqueous reactivity to simulated aqueous concentrations can be retrieved for all the species described in the model, thus providing highly valuable information to interpret observations.

The model was evaluated against the unique database built on a long-term basis at the Global Atmosphere Watch (GAW) Puy de Dôme (PUY) station to document the cloud water chemical composition, as discussed by Deguillaume et al. (2014). The originality of the present work is to include organic species up to C_4 in the comparison between the simulated and measured concentrations; some attempts were performed in the past, but with a main focus on inorganic and short-chain organic compounds, and they were moreover often measured during specific short-term field campaigns.

In this paper, the main features of CLEPS 1.1 are first briefly summarized, and the developments in the chemistry of the newly added particle-originating compounds are introduced. Then, the microphysical module based upon the parameterization of Abdul-Razzak and Ghan (2004) and on a bulk cloud scheme previously used by Leriche et al. (2001) is described. The ability of the coupled model to predict concentrations in the range of those measured during cloud events at the PUY station is finally tested.

2 Model description

2.1 The multiphase chemistry model – focus on dicarboxylic acids

The recent cloud chemistry model based on the explicit aqueous-phase oxidation mechanism CLEPS 1.0 was first introduced in Mouchel-Vallon et al. (2017), where a detailed description can be found.

In addition to the inorganic chemical scheme previously described in Deguillaume et al. (2004) and in Leriche et al. (2007), CLEPS 1.0 describes the HO[•] and NO₃[•] oxidation pathways of C₁₋₄ organic compounds following the methodology developed by Mouchel-Vallon et al. (2017). CLEPS 1.0 relies on recent improvements in the estimation of kinetic and thermodynamic parameters based on structure-activity relationships (SARs) derived from experimental data (Doussin and Monod, 2013; Minakata et al., 2009; Monod and Doussin, 2008; Raventos-Duran et al., 2010). Mouchel-Vallon and coworkers used these SARs (1) to derive the reaction rates or equilibrium constants of species that were not well documented in the literature and (2) to determine, for the first time, the branching ratios and further select the major oxidation pathways with HO[•] to be included in the mechanism. CLEPS 1.0 was coupled to the gas-phase mechanism MCM v3.3.1 (Master Chemical Mechanism) (Jenkin et al., 2015; Saunders et al., 2003), and the exchange between the aqueous and gas phases was accounted for through the kinetic mass transfer theory of stable species following Schwartz (1986).

The whole mechanism, including CLEPS 1.0, MCM v3.3.1 and mass transfer reactions, was integrated in a box model based on DSMACC (Dynamically Simple Model for Atmospheric Chemical Complexity) (Emmerson and Evans, 2009) and using the KPP (Kinetic PreProcessor) (Damian et al., 2002) modified to consider an aqueous phase. The TUV 4.5 radiative transfer model (Madronich and Flocke, 1997) initially set up in DSMACC and dedicated to the calculation of photolysis rates in the gas phase was adapted to include aqueous-phase photolysis reactions.

C. Rose et al.: Modeling the partitioning of organic chemical species

For each of the chemical species included in the model, the set of differential equations describing the time evolution of the concentrations in the gas phase and in the cloud aqueous phase is written as

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{g}}}{\mathrm{d}t} = P_{\mathrm{g}} - \mathrm{DE}_{\mathrm{g}}C_{\mathrm{g}} + \frac{k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{cw}}}{H_{\mathrm{eff}}RT} - q_{\mathrm{cw}}k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{g}} \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{cw}}}{\mathrm{d}t} = P_{\mathrm{cw}} - \mathrm{DE}_{\mathrm{cw}}C_{\mathrm{cw}} + q_{\mathrm{cw}}k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{g}} - \frac{k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{cw}}}{H_{\mathrm{eff}}RT}.$$
(2)

In Eqs. (1) and (2), the subscripts g and cw refer to the gas phase and cloud aqueous phase, respectively, so that C_g and C_{cw} are, respectively, the gaseous and aqueous chemical concentrations (molec cm⁻³), P_g and P_{cw} , and DE_g and DE_{cw} are, respectively, the gaseous and aqueous chemical production and destruction terms (cm⁻³ s⁻¹ and s⁻¹, respectively), H_{eff} is the effective Henry's law constant (M atm⁻¹), q_{cw} is the cloud liquid water content (vol / vol) and R = 0.08206 atm M⁻¹ K⁻¹. $k_{t_{cw}}$ is the inverse of the sum of the characteristic times for gaseous diffusion and interfacial mass transport (Schwartz, 1986), expressed as

$$k_{t_{\rm CW}} = \left(\frac{r^2}{3D_{\rm g}} + \frac{4r}{3\overline{\nu}\alpha}\right),\tag{3}$$

where r is the droplet radius in centimeters, D_g is the gaseous diffusion coefficient (cm² s⁻¹), and \overline{v} and α are, respectively, the mean quadratic speed in centimeters per second and the accommodation mass coefficient of the species. The effective Henry's law constant accounts for the dissociation or hydration of soluble gases in the aqueous phase, and its determination is thus based upon the use of dissociation and/or hydration constants. These last parameters, together with the Henry's law constant and the accommodation mass coefficient, are prescribed from laboratory measurements or estimated from SARs (Mouchel-Vallon et al., 2017, and references therein). Equations (1) and (2) are solved with a Rosenbrock solver, previously reported to be the most accurate in the frame of multiphase chemistry modeling (Djouad et al., 2002, 2003). The pH of the droplets is calculated from the concentration of H⁺, which is explicitly treated in equilibrium reactions solved kinetically with forward and backward reactions.

Developments were made on CLEPS 1.0 to describe the oxidation of dicarboxylic acids that mainly originate from the particle phase and can possibly act as CCN. Dicarboxylic acids are among the best quantified in-particle organic species, though they usually account for only a small fraction of the total organic mass (Saxena and Hildemann, 1996), up to 16% in remote marine aerosols (Kawamura and Sakaguchi, 1999). While monocarboxylic acids can display concentrations increased by several orders of magnitude in the gas phase compared to the particulate concentrations (Chebbi and Carlier, 1996), dicarboxylic acids are in contrast likely to dominate in the particulate phase as a result of their

lower vapor pressure (Ludwig and Klemm, 1988). The presence of low-molecular-weight diacids (such as oxalic acid) in the gas phase was however reported and might be favored under conditions of elevated temperature, low relative humidity and low aerosol pH (Clegg et al., 1996; Kawamura and Kaplan, 1987).

Due to their solubility properties, dicarboxylic acids influence the ability of aerosol particles to act as CCN (Saxena and Hildemann, 1996; Shulman et al., 1996) and, in turn, impact the Earth's radiative budget and climate. Surface tension depression by water soluble dicarboxylic acids in solution was reported by McNeill et al. (2013), involving C₃ and C₄ compounds such as malonic, malic, succinic and maleic acids. Enhanced reduction effects on the surface tension were observed with the increasing carbon chain length and concentration. Paying particular attention to mixed ammonium sulfate and organic acid (including malonic acid) particles, Abbatt et al. (2005) also showed that the CCN efficiency of the mixed inorganic-organic particles was likely to be significantly modified by solubility effects compared to that of pure inorganic particles. Dicarboxylic acids are of particular interest in the frame of the present study since they can be used as tracers to follow the processing of the whole particulate soluble organic fraction (Ervens et al., 2011), although they only represent a few percent of this soluble organic matter (Legrand et al., 2007).

In this context, the oxidation pathways of succinic, malic, tartric and fumaric-maleic acids were implemented in the model following the protocol described by Mouchel-Vallon et al. (2017). Thus, 65 oxidation reactions and 37 equilibria were newly included in CLEPS and are reported in detail in the tables of the Supplement. These C₄ dicarboxylic acids, are, together with oxalic (C_2) , malonic (C_3) and glutaric $(C_5,$ not treated in CLEPS) acids, among the main organic compounds measured in aerosol particles in a large variety of environments, including urban (Kawamura and Kaplan, 1987; Kawamura and Yasui, 2005; Kerminen et al., 2000; Limbeck and Puxbaum, 1999; van Pinxteren et al., 2014; Sempére and Kawamura, 1994; Yao et al., 2002), rural (Kerminen et al., 2000; Müller et al., 2005; van Pinxteren et al., 2014), mountainous (Kawamura et al., 2013; Legrand et al., 2007; Limbeck and Puxbaum, 1999), marine (Kawamura and Sakaguchi, 1999; Mochida et al., 2003) and Arctic (Kawamura et al., 2012) atmospheres. Regardless of the site or the season, oxalic acid is always reported to be the most abundant dicarboxylic acid, usually followed by malonic and succinic acids (Chebbi and Carlier, 1996; Mader et al., 2004). For example, these three compounds account, on average, for 60 to 80% of the diacids measured at European continental sites (Legrand et al., 2007; Müller et al., 2005; van Pinxteren et al., 2014), while oxalic acid alone can represent more than 60 % of these diacids (Legrand et al., 2007).

Sources of dicarboxylic acids include biogenic and anthropogenic emissions, as well as the photochemical transformations of precursors (Chebbi and Carlier, 1996; DabekZlotorzynska and McGrath, 2000). While no primary sources have been reported so far for malic and tartric acids, oxalic, malonic, succinic and glutaric acids were measured in motor exhaust (Kawamura and Kaplan, 1987). The last three were also observed in wood burning plumes (Rogge et al., 1998). However, a major fraction of the dicarboxylic acids is likely to be produced by the photochemical oxidation of organic precursors in the atmosphere, occurring in both the gas and aqueous phases (van Pinxteren et al., 2014).

2.2 Description of the microphysical scheme

The two-moment warm microphysical scheme predicts the number concentration of cloud droplets and raindrops as well as the mixing ratios of cloud water and rainwater using lognormal distributions (Caro et al., 2004), as previously carried out by Leriche et al. (2007). Only the activation of aerosol particles has been updated to account for the influence of organic surfactants (Abdul-Razzak and Ghan, 2004).

2.2.1 Activation of aerosol particles into cloud droplets

Several physically based parameterizations describing the activation of aerosol particles into cloud droplets are available from the literature. Sectional cloud parcel models provide a physically realistic and internally consistent calculation of particle activation and droplet growth in a rising parcel of air. They are however too computationally expensive to be used with detailed explicit aqueous-phase chemistry such as that described in CLEPS 1.0 as we aim in the future to include our developments in regional climate models. The use of parameterizations to estimate the number of activated particles is thus better adapted to this purpose. The most widely used parameterization schemes fall into two families - those based on the work of Abdul-Razzak et al. (1998) and Abdul-Razzak and Ghan (2000) and those following Fountoukis and Nenes (2005). The parameterizations provided in these studies differ by the aerosol size distribution they use and the way they treat the activation process. They have been discussed by Simpson et al. (2014) to demonstrate the effect of activating large particles described by a single lognormal mode simulation and by Ghan et al. (2011), who concluded that all parameterizations performed well under the most common conditions, i.e., when CCN are mainly in the accumulation mode.

In the present study, the activation of aerosol particles into cloud droplets is described using the parameterization from Abdul-Razzak et al. (1998) and Abdul-Razzak and Ghan (2000) and further modified (Abdul-Razzak and Ghan, 2004) to take into account the influence of organic surfactants on the activation process. This last improvement was prompted by the increasing evidence of a significant organic fraction in the chemical composition of aerosol particles (Kanakidou et al., 2005), in particular that of CCN. For instance, a notable amount of organic matter (up to 60% of the total mass) was detected with a compact time-of-flight aerosol mass spectrometer in the CCN measured at the PUY station (Asmi et al., 2012). Paying more attention to the effect of surfactants on cloud droplet formation follows the global interest that emerged in the literature (McNeill et al., 2013), with a multiplicity of laboratory and field studies as well as global modeling studies (Prisle et al., 2012) dedicated to this research area (Gérard et al., 2016; Nozière et al., 2014).

The parameterizations describing the activation of aerosol particles into cloud droplets developed by Abdul-Razzak et al. (1998) and Abdul-Razzak and Ghan (2000, 2004) are all based upon the Köhler theory (Köhler, 1936) and aim at finding the maximum supersaturation on each model time step considering the physicochemical properties of the aerosol. The Köhler equation describes the balance of water vapor pressure over a growing droplet resulting from two competitive effects: the effects of curvature and surface tension on the one hand (Kelvin term) and the hygroscopicity of the solute on the other (Raoult term). It is assumed in Köhler theory that particles stay in equilibrium with the local supersaturated water vapor until activated as CCN and thus react instantly to any supersaturation change. Such an assumption might be inexact and lead to overestimation of the droplet number concentrations under certain conditions in which kinetic limitations on droplet growth exist (Nenes et al., 2001). However, when compared with the predictions from an adiabatic parcel model, the parameterizations from Abdul-Razzak et al. (1998) and Abdul-Razzak and Ghan (2000) were reported to predict the cloud activation for updraft velocities higher than 0.5 m s^{-1} and particle number concentrations lower than 500 cm^{-3} well (Phinney et al., 2003).

While the efficiency of the Köhler equation to model the CCN behavior of soluble inorganic compounds is recognized, it might be less efficient in predicting the activation of less hygroscopic particles, such as organic or mixed organicinorganic particles. In the last parameterization provided by Abdul-Razzak and Ghan (2004), a modified version of the Köhler theory is used to represent the influence of organic surfactants on aerosol activation. Both recent experimental laboratory and field studies have shown that the presence of such compounds may modify the CCN activity of aerosol particles as a function of the surfactant type and ambient conditions (McNeill et al., 2013).

The treatment of these effects in the parameterization of the activation process is fully described in Abdul-Razzak and Ghan (2004) and only briefly recounted here. Following Shulman et al. (1996), the contributions of inorganic salts and organic surfactants are expressed as a sum in the Raoult term of the modified Köhler theory, assuming additive effects on the vapor pressure. In parallel, the decrease in the surface tension (Kelvin term) is estimated as a function of the surfactant molar concentration using Szyszkowski's empirical formula (Szyszkowski, 1908). Following Li et al. (1998) and earlier work by Corrin and Harkins (1947), the formation of micelles at the droplet surface occurring in the case of high

C. Rose et al.: Modeling the partitioning of organic chemical species

surfactant concentrations is also accounted for in the present study.

The aerosol particles to be potentially activated are considered in the model in the form of a multi-lognormal-mode size distribution, as required by Abdul-Razzak and Ghan (2004):

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{ap}}}{\mathrm{d}\ln d_{\mathrm{ap}}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{N_{\mathrm{ap}i}}{\ln \sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{d_{\mathrm{ap}}}{d_{\mathrm{m}i}}\right)}{2\ln^2 \sigma_i}\right],\tag{4}$$

where *n* is the number of modes, N_{api} is the total number concentration of aerosol particles, N_{api} is the number concentration of aerosol particles in mode *i*, d_{mi} is the median diameter of the lognormal distribution for mode *i*, σ_i is the geometric standard deviation of the lognormal distribution of mode *i* and d_{ap} is the diameter of the aerosol particles.

At each time step, the number of newly nucleated droplets $\left(\frac{\partial N_{cw}}{\partial t}\right)_{NUC} \times \Delta t$, where Δt is the time step) and the corresponding cloud water mixing ratio are derived from the activated fraction of particles in each mode. To avoid unrealistic supersaturations, the particle size distribution is maintained at constant throughout the simulation, while the maximum particle number and mass to be further activated are constrained in each mode with the initial number and mass concentrations. The aqueous concentrations of particle-originating chemical species are calculated in the droplet from the soluble fraction of the activated aerosol mass prescribed from measurements.

2.2.2 Evolution of the cloud droplet distribution – rain formation

The dynamical framework of the model is an air parcel that mimics the rising of a moist orographic parcel. The evolution of the cloud, including the appearance of rain, is described according to Berry and Reinhardt's parameterization (Berry and Reinhardt, 1974a, b, c, d), as previously performed in Leriche et al. (2001), where more details can be found regarding the use of the parameterization. The resulting twomoment scheme includes the condensation and evaporation of cloud water and rainwater (CO), the autoconversion of cloud into rain (AU), the accretion of cloud droplets on larger drops (AC), the self-collection of raindrops between themselves (SC), the partial evaporation of cloud droplets and rain drops (EV), and the sedimentation (SED) of raindrops. This leads to the following set of equations for water vapor (subscript v), cloud water (subscript cw) and rainwater (subscript rw).

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{v}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{NUC}} - \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{CO}} - \frac{\partial q_{\mathrm{rw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{CO}} + \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{EV}} + \frac{\partial q_{\mathrm{rw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{EV}}$$
(5)

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{cw}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial N_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{NUC}} - \frac{\partial N_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{AU}} - \frac{\partial N_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{AC}} - \frac{\partial N_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{FV}}$$
(6)

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{cw}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{NUC}} + \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{CO}} - \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{AU}} - \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{AC}} - \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{EV}}$$
(7)

$$\frac{dN_{\rm rw}}{dt} = \frac{\partial N_{\rm rw}}{\partial t} \Big|_{\rm AU} - \frac{\partial N_{\rm rw}}{\partial t} \Big|_{\rm SC} - \frac{\partial N_{\rm rw}}{\partial t} \Big|_{\rm SED} - \frac{\partial N_{\rm rw}}{\partial t} \Big|_{\rm SED}$$

$$- \frac{\partial N_{\rm rw}}{\partial t} \Big|_{\rm EV}$$
(8)

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{rw}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial q_{\mathrm{rw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{AU}} + \frac{\partial q_{\mathrm{cw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{CO}} + \frac{\partial q_{\mathrm{rw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{AC}} - \frac{\partial q_{\mathrm{rw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{SED}} - \frac{\partial q_{\mathrm{rw}}}{\partial t} \bigg|_{\mathrm{EV}}$$
(9)

The cloud droplet and raindrop spectra are both represented by single lognormal distributions. The geometric standard deviation of the cloud droplet size distribution is fixed to 0.28 and 0.15 for maritime and continental air masses, respectively, while it remains fixed at 0.547 for the raindrop size distribution regardless of the air mass type (Chaumerliac et al., 1987). In contrast, the median diameters of the distributions are calculated at each time step from the respective water mixing ratios.

2.3 Coupling the chemistry model with the microphysical scheme

The initial set of differential Eqs. (1) and (2) has been completed to extend the chemical reactivity and mass transfer to raindrop species (subscript rw):

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{g}}^{i}}{\mathrm{d}t} \bigg]_{\mathrm{chem}} = P_{\mathrm{g}} - D_{\mathrm{g}}C_{\mathrm{g}} + \frac{k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{cw}}}{H^{*}RT} - q_{\mathrm{cw}}k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{g}} + \frac{k_{t_{\mathrm{rw}}}C_{\mathrm{rw}}}{H^{*}RT} - q_{\mathrm{rw}}k_{t_{\mathrm{rw}}}C_{\mathrm{g}}$$
(10)

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{cw}}^{i}}{\mathrm{d}t}\bigg]_{\mathrm{chem}} = P_{\mathrm{cw}} - D_{\mathrm{cw}}C_{\mathrm{cw}} + q_{\mathrm{cw}}k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{g}}$$
$$-\frac{k_{t_{\mathrm{cw}}}C_{\mathrm{cw}}}{H^{*}RT} + T_{\mathrm{ap}}$$
(11)

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{rw}}^{i}}{\mathrm{d}t}\bigg]_{\mathrm{chem}} = P_{\mathrm{rw}} - D_{\mathrm{rw}}C_{\mathrm{rw}} + q_{\mathrm{rw}}k_{t_{\mathrm{rw}}}C_{\mathrm{g}} - \frac{k_{t_{\mathrm{rw}}}C_{\mathrm{rw}}}{H^{*}RT}.$$
 (12)

The term T_{ap} has been introduced in Eq. (10) to take into account the contribution of the soluble fraction of particulate phase to aqueous concentration of species *i* via particle nucleation scavenging. The rates of change for the chemical concentrations, described by Eqs. (10), (11) and (12), are, with the exception of particle scavenging, driven by the



Figure 1. Schematic diagram of CLEPS (Mouchel-Vallon et al., 2017). The developments related to the coupling of CLEPS with the microphysical scheme are shown in red.

chemical reactivity and mass transfer, which are predicted in the chemistry model itself. They will thus hereafter be traced by the subscript "chem" to distinguish from the variations caused by the microphysical conversions related to some of the processes initially accounted for in the microphysical module (see Sect. 2.2.2):

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{g}}^{i}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{g}}^{i}}{\mathrm{d}t} \bigg]_{\mathrm{chem}} \tag{13}$$

$$\frac{dC_{cw}^{i}}{dt} = \frac{dC_{cw}^{i}}{dt}\Big]_{chem} - \frac{dC_{cw}^{i}}{dt}\Big]_{AU} - \frac{dC_{cw}^{i}}{dt}\Big]_{AC}$$
(14)
$$\frac{dC_{rw}^{i}}{dt} = \frac{dC_{rw}^{i}}{dt}\Big]_{chem} + \frac{dC_{rw}^{i}}{dt}\Big]_{AU} + \frac{dC_{rw}^{i}}{dt}\Big]_{AC}$$

$$- \frac{dC_{rw}^{i}}{dt}\Big]_{chem} - \frac{dC_{rw}^{i}}{dt}\Big]_{AU} + \frac{dC_{rw}^{i}}{dt}\Big]_{AU}$$
(15)

 $dt \mid_{SED}$ For any of the microphysical processes included in the previous equations (autoconversion, accretion, sedimentation),

vious equations (autoconversion, accretion, sedimentation), the corresponding rate of change can be written in the form of a proportionality relationship (Chaumerliac et al., 1987; Hegg et al., 1984):

$$\frac{\mathrm{d}C_{y\mathrm{w}}^{i}}{\mathrm{d}t}\bigg]_{Y} = \frac{C_{y\mathrm{w}}^{i}}{q_{y\mathrm{w}}}\frac{\mathrm{d}q_{y\mathrm{w}}}{\mathrm{d}t}\bigg]_{Y},\tag{16}$$

where the subscript $y \in \{c, r\}$ describes either cloud or rainwater and the subscript Y refers either to autoconversion, accretion or sedimentation. No term is added for condensation and evaporation because the balance between the gas phase and the aqueous phase is performed by the kinetic mass transfer terms. An overview of the coupled model is provided in Fig. 1, which highlights the developments performed in the frame of the present work. Many of these developments have to do with the appearance of rainwater in the model, including the duplication of the aqueous oxidation scheme, reaction rates, equilibria and mass transfer, as well as the implementation of new user routines to describe the cloud-to-rain transfer of chemical species (related to autoconversion and accretion processes) and the sink for rain species (related to the sedimentation process). An additional user routine was also developed to treat the input of chemical species in the cloud through CCN particle scavenging.

In practice, the microphysical scheme module is first run to provide a set of look-up tables. These tables contain the time evolution of meteorological variables (temperature, pressure and relative humidity), cloud and rain microphysics (mixing ratio, droplet diameter), and microphysical conversion rates as well as the chemical concentration of the species originating from particle scavenging. In a second stage, the values compiled in the tables are interpolated in time and read as input data by the chemistry model to solve Eqs. (13), (14) and (15) at each time step and for each of the chemical species considered in the model.

2.4 Initialization of the coupled model

The ability of the coupled model to predict cloud chemistry, including the processing of organic compounds, and to reproduce concentrations in the range of those measured during real cloud events was tested on an ideal case study. In the frame of the present work, we have chosen to focus on a particular aspect of the developments previously introduced, namely, the contribution of particle scavenging to aqueous



Figure 2. Temperature and altitude profiles prescribed to simulate the occurrence of a non-precipitating orographic cloud at the top of Puy de Dôme mountain.

concentrations and further impacts on the cloud chemistry. A non-precipitating orographic cloud representative of those observed at the PUY station (France, 1465 m a.s.l.) (Freney et al., 2011) was simulated from the temperature and altitude time profiles shown in Fig. 2 to minimize possible meteorological and rain effects. The understanding of these last effects will be left for further dedicated studies. More complex air mass back-trajectories, such as those provided by a three-dimensional model and used by Leriche et al. (2007), might be used in that case.

The initial gas-phase composition was derived from the low-NO_x situation described by McNeill et al. (2012) and is representative of the conditions encountered at the PUY station (Freney et al., 2011). The emission and deposition rates used in the present work are derived from Mouchel-Vallon et al. (2017) and are reported in Table 1. Following the same procedure as Mouchel-Vallon et al. (2017), a gas chemistry spin-up simulation was run for 4.5 days until the appearance of the cloud at noon on the fifth day and the start of the aqueous-phase chemistry.

The physical characteristics of a typical aerosol measured at the PUY station were derived from Sellegri et al. (2003). These data were used to initialize the aerosol particle spectrum as previously carried out in Leriche et al. (2007). The particle size distribution is represented as the sum of four lognormal modes, including an Aitken mode of approximately 76 nm, a first accumulation mode of approximately 410 nm, a second accumulation of mode approximately 660 nm and a coarse mode of approximately 2.6 μ m. More details on the physical characteristics of these modes (particle number concentration, geometric standard deviation and diameter) can be found in Table 2. The aerosol densities and soluble mass fractions are calculated using the chemical composition of the particles and are also reported in Table 2.

Table 1. Initial gas-phase concentrations, emission and deposition rates adapted from McNeill et al. (2012).

	Initial concentration (ppb)	Emission (molec $cm^{-3} s^{-1}$)	Deposition (s ⁻¹)
SO ₂	1	2.91×10^{5}	5×10^{-5}
NO	_	2.86×10^5	_
NO ₂	0.3	_	4×10^{-6}
N_2O_5	-	_	2×10^{-5}
HNO ₃	0.3	_	2×10^{-5}
O ₃	40	-	4×10^{-6}
H_2O_2	1	-	1×10^{-4}
CH ₄	1.7×10^3	-	-
CO ₂	3.6×10^{5}	-	-
CO	1.5×10^{2}	3.7×10^{6}	1×10^{-6}
Isoprene	1	$4.50 \times 10^{6*}$	-
Dihydroxybutanone	-	-	1×10^{-5}
MACR	-	-	1×10^{-5}
MVK	-	-	1×10^{-5}
Glyoxal	0.1	-	1×10^{-5}
Methylglyoxal	0.1	-	1×10^{-5}
Glycolaldehyde	-	-	1×10^{-5}
Acetaldehyde	0.1	3.17×10^{3}	1×10^{-5}
Formaldehyde	0.5	3.03×10^{3}	1×10^{-5}
Acetone	0.1	8.92×10^{3}	1×10^{-5}
Pyruvic acid	-	-	1×10^{-5}
Acetic acid	1×10^{-3}	3.35×10^{3}	1×10^{-5}
Formic acid	-	-	1×10^{-5}
Methanol	2	1.07×10^4	1×10^{-5}
Methyl hydroperoxide	0.01	3.35×10^{3}	1×10^{-5}

* - 0 at nighttime.

The chemical composition of the particles was prescribed according to the measurements conducted between 28 February and 1 March 2000 by Sellegri et al. (2003) in a moderately polluted air mass (see Table 3). Particles were sampled using a low-pressure cascade impactor (13-stage ELPI impactor, commercialized by Dekati Inc.) and were further analyzed using ion chromatography. The mass fraction of iron was derived from particle-induced X-ray emission. More details on the sampling procedure and data analysis can be found in Sellegri et al. (2003).

The mass distribution of the dicarboxylic acids derived from these measurements is shown in Fig. S1 in the Supplement. As expected, oxalic acid is the most abundant and the major fraction of the diacids found in the two accumulation modes (0.4–1 μ m), as previously observed at other continental European sites (Legrand et al., 2007; Müller et al., 2005; van Pinxteren et al., 2014). When comparing these concentrations with those obtained at the PUY station during the CARBOSOL project (Present and Retrospective State of Organic versus Inorganic Aerosol over Europe: Implications for Climate) by Legrand et al. (2007), we found a fair agreement for succinic (this study: 5.98 ng m⁻³, Legrand et al., 2007: 6.8 ± 8.1 ng m⁻³) and tartric (1.53 ng m⁻³ vs. 1.6 ± 2.8 ng m⁻³) acids. In contrast, malic (2.2 ng m⁻³ vs.

Table 2. Physical properties of aerosol particles. For each mode N_{ap} is the particle concentration, d_m is the median diameter, σ is the geometric standard deviation, ρ_{ap} is the density of aerosols and ε is the soluble fraction of the mode.

Mode	$N_{\rm ap}~({\rm cm}^{-3})$	d _m (µm)	$\log \sigma$	$\rho_{ap} (\mathrm{gcm^{-3}})$	ε (%)
1	111.9	0.076	0.255	1.62	46.0
2	4.2	0.410	0.278	1.67	63.3
3	1.5	0.660	0.041	1.73	78.8
4	0.026	2.6	0.301	1.71	77.3

Table 3. Chemical composition of aerosol particles. Each species is given with its contribution to the soluble mass in each mode (ε_{spc}), its molar mass (M_{spc}) and the number of ions into which it may dissociate (ν_{spc}).

		vspc	$M_{\rm spc} ({\rm g}{\rm mol}^{-1})$			
	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4		
NO_3^-	1.39×10^1	1.58×10^1	1.58×10^1	2.73×10^1	1	62.0
NH_4^+	6.96	1.72×10^1	2.77×10^{1}	1.01	1	18.0
SO_4^{2-}	1.66×10^{1}	2.65×10^1	3.96×10^{1}	2.18×10^1	2	96.0
Na ⁺	1.24	3.86×10^{-1}	9.44×10^{-1}	1.80×10^1	1	23.0
Cl ⁻	4.11	2.97×10^{-1}	2.27×10^{-1}	6.15	1	35.5
Iron*	0.00	6.93×10^{-2}	1.40×10^{-1}	3.38×10^{-1}	1	73.0
Formate	$4.15 imes 10^{-1}$	4.12×10^{-1}	$5.38 imes 10^{-1}$	2.47	1	46.0
Oxalate	$3.65 imes 10^{-1}$	1.19	1.21	2.23	1	88.0
Acetate	1.38	$1.38 imes 10^{-1}$	8.43×10^{-2}	1.47	1	59.0
Glycolate	2.15×10^{-1}	1.16×10^{-1}	7.58×10^{-2}	1.26×10^{-1}	1	75.0
Glyoxylate	1.22×10^{-1}	5.66×10^{-2}	1.40×10^{-1}	2.06×10^{-1}	1	73.0
Lactate	1.23×10^{1}	4.72	1.93	7.19	1	89.0
Propionate	1.87×10^{-1}	2.27×10^{-1}	2.22×10^{-1}	3.88×10^{-1}	1	73.0
Malonate	0.00	2.09×10^{-2}	7.28×10^{-2}	7.40×10^{-2}	2	103.0
Succinate	2.82×10^{-1}	$2.59 imes 10^{-1}$	$2.06 imes 10^{-1}$	3.72×10^{-1}	2	117.0
Malate	0.00	$1.08 imes 10^{-1}$	$1.28 imes 10^{-1}$	2.80×10^{-2}	2	133.0
Tartrate	0.00	4.43×10^{-2}	$5.18 imes 10^{-2}$	1.34×10^{-1}	2	149.0

 * An iron solubility of 15 % was assumed according to Deguillaume et al. (2005).

 4.9 ± 5.7 ng m⁻³), oxalic (29.8 ng m⁻³ vs. 80 ± 90 ng m⁻³) and malonic (1.31 ng m⁻³ vs. 13.8 ± 20.2 ng m⁻³) acids were reported to be, on average, more abundant during the CARBOSOL project. The concentrations measured at the PUY station display intermediate values compared to those reported by Legrand et al. (2007) for the altitude sites of Schauinsland (Germany, 1205 m a.s.l.) and Vallot (French Alps, 4360 m a.s.l.). They are also in the range of the values reported by Müller et al. (2005) for the Goldauter station (605 m a.s.l.) located close to Schmücke (Germany) and slightly lower than those recently measured at the same place by van Pinxteren et al. (2014).

All the species measured in the particulate phase and implemented in the initialization of the coupled model are listed in Table 3 with their contribution to the soluble mass fraction in each mode, their molar mass and the number of ions into which they may dissociate.

3 Results and discussion

3.1 Microphysical evolutions

Figure 3 shows the time evolution of the simulated cloud liquid water content (LWC) and mean cloud droplet radius. It should be noted that the appearance of the cloud was scheduled around noon, when the photolysis rates are at their maximum, to favor enhanced photochemistry. Apart from the condensation and evaporation phases, the LWC is close to 0.4 gm^{-3} , with an average value of 0.3 gm^{-3} calculated from the whole simulation. A constant cloud droplet radius of $9.5 \,\mu\text{m}$ is obtained all along the stable phase of the cloud lifetime, between 12:20 and 13:40 LT. These values are in good agreement with the typical values measured at the PUY station from 2001 onwards, which can be found in a database including 110 cloud events that is available online at http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/beam/data. php. Indeed, based on this large dataset, the LWC measured

C. Rose et al.: Modeling the partitioning of organic chemical species

Table 4. Chemical concentrations, pH and cloud liquid water content (LWC) measured in clouds sampled at Puy de Dôme and calculated by the model during the six different runs. Main characteristic settings are recalled for each run.

Observations												
		Marine		Hig	ghly ma	rine			Model si	mulations		
Concentration (µM)	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Run 1 Reference	Run 2 No particle scavenging	Run 3 Increased amount of organics in particle phase	Run 4 Formation of iron oxalate complexes turned off	Run 5 Decreased cloud liquid water content and droplet radius	Run 6 pH = 6
H_2O_2	6.2	0.1	20.8	11.2	0.8	19	65.22	63.17	75.45	64.96	78.71	71.85
Ammonium	43.2	6	96.2	88.4	28.6	219.6	61.80	47.62	60.74	60.76	80.97	56.65
Sulfate	14.15	1.95	38.6	39.65	9.4	130.8	37.31	29.99	36.70	36.70	49.13	37.31
Nitrate	24.8	0.8	93.2	59.3	9.7	231.8	11.96	2.48	11.12	11.12	15.88	11.96
Formate	6.3	0.8	29	13	2.3	42.4	20.52	19.83	20.56	20.46	23.59	25.84
Acetate	4.9	0.3	22.2	12	1.8	57.6	3.41	3.31	3.42	3.39	3.45	12.50
Oxalate	2.1	0.2	7.5	3.6	1.5	12	0.49	0.05	2.32	2.55	0.64	0.47
Succinate	0.6		3.5	1.1	0	4.5	0.06	0	0.15	0.15	0.09	0.06
Malonate	0.7	0.3	2.9	1.1	0.3	3.9	0.02	1.4×10^{-11}	0.42	0.42	0.02	0.02
LWC (g m ⁻³)	0.28			0.27			0.39				0.29	
pН	5.7	4.6	7.6	6.2	4.7	6.9	4.37	4.36	4.38	4.36	4.29	6.00

at the PUY station exhibits rather limited variation, with an average value of 0.28 ± 0.12 g m⁻³, while the droplet radius is on average approximately 10 µm (Deguillaume et al., 2014). Deguillaume et al. (2014) classified the cloud samples using a statistical analysis methodology that takes into account the physicochemical parameters of the cloud together with the back-trajectories of the sampled air masses. Cloud events in the westerly and northerly-northwesterly air masses were the most frequent, representing 72% of the air masses sampled at the PUY station, the majority of which were categorized as "marine" or "highly marine". These two categories of cloud events displayed high pH values compared to other types, namely "polluted" and "continental" (mean pH 5.7, 6.2, 4.0 and 4.9 in marine, highly marine, polluted and continental clouds, respectively). In addition, highly marine cases were characterized by high concentrations of Na⁺ and Cl⁻ (means of 311 and 232 µM, respectively), which were, in contrast, 1 order of magnitude lower in marine cases (means of 32 and 30 µM, respectively). The clouds sampled in the westerly-southwesterly air masses were also frequently characterized by a strong marine signature (64%). Since the aerosol particle spectrum to be activated was measured in such an air mass, the model results will be compared to the marine and highly marine cases classified by Deguillaume et al. (2014).



2233

Figure 3. Time evolution of the mean cloud droplet radius (left axis) and cloud liquid water content (right axis).

3.2 Comparison of simulated and measured in-cloud chemical concentrations – discussion and sensitivity studies

3.2.1 Importance of particle scavenging in cloud water chemical composition

In Table 4, the simulated cloud water chemical concentrations are compared with those measured in marine and highly marine clouds observed at the PUY station (\sim 70 cloud events) for a set of compounds (Deguillaume et al., 2014). The concentrations measured during highly marine cases are on average higher for both inorganic and organic species
The agreement between the measured and modeled hydrogen peroxide concentrations is weak. Several reasons related to measurement conditions can explain this discrepancy. In marine air masses, measured hydrogen peroxide concentration is very variable (standard deviation = 7.12 and $6.31 \,\mu M$ for highly marine and marine clouds, respectively). Additionally, during the wintertime, the hydrogen peroxide concentration is often derived from frozen samples (Marinoni et al., 2011; Snider et al., 1992), which, as demonstrated in the aforementioned studies, can lead to an underestimation of the actual in-cloud concentration because of the outgassing of H₂O₂. In addition to measurement issues, we observed that the gas-phase chemistry model used in this work (MCM) produces a large amount of H2O2 under our chemical scenario. The discrepancy between the observed and modeled H₂O₂ values could also arise from the presence of microorganisms, not yet considered in the model, that efficiently degrade H₂O₂ as well as formic acid (Vaïtilingom et al., 2013).

In contrast, fair agreement is found between the model results and observations for inorganic species, except for the nitrate level, which is underestimated but still in the range of measurements. Under low-NO_x conditions, nitrate formation due to gas-phase chemistry (mass transfer) competes with nitrate formation through particle scavenging, as described later in Sect. 3.3. Additionally, nitric acid is very soluble and therefore sensitive to microphysical parameters (i.e., it would be more concentrated with lower cloud water content and smaller cloud droplets).

For the dicarboxylic acids, the model predicts concentrations that are lower compared to those measured on average at PUY. These discrepancies might, at least partly, arise from the aerosol particle spectrum used to initialize the model, which exhibited organic contents in the low range of the typical measurements. The reason for the low simulated oxalate concentrations compared to the measured ones, even when particle scavenging is accounted for in the model, may also lie in the formation of iron-oxalate complexes and their efficient photolysis. It is likely that the formation of these ironoxalate complexes is overestimated by the model due to an incomplete coverage of the iron complexation processes with other compounds in CLEPS. The absence of competition between different ligands to form iron complexes in CLEPS leads to a high amount of free iron available to form complexes with oxalate ions, and in turn lower oxalate concentrations.

To evaluate the effect of nucleation scavenging of CCN particles on the cloud chemistry, a sensitivity simulation was performed without taking into account particle scavenging. The results are shown in Table 4 (Run 2) and compared to

the reference simulation (Run 1). As mentioned before, particles serving as nuclei for the formation of cloud droplets can dissolve in the cloud water and modify its chemical content. This is particularly true for ammonia and strong acids (sulfuric and nitric acids), as well as for dicarboxylic acids (oxalic, succinic and malonic acids). Indeed, particle scavenging is a major contributor of acidic content in the cloud, as highlighted by the comparison of Run 1 and Run 2 in Table 4: for instance, the nitrate concentration is reduced from 12 to 2.5 μ M when neglecting the scavenging of particulate nitrate in the model. The effect is less obvious for sulfate because its concentration is mostly controlled by the sulfur dioxide reactivity and to a lesser extent by the scavenging of particulate sulfate, as discussed later (Sect. 3.3).

To obtain more insight into the impact of particle scavenging on the aqueous carboxylic acid concentrations, an additional simulation was conducted. This test (Run 3) was performed using the mean particulate concentrations measured by Legrand et al. (2007) at the PUY station for oxalic, succinic, malonic, malic and tartric acids (see Supplement), while all other concentrations and parameters were left unchanged when initializing the model. The concentrations provided by Legrand et al. (2007) were, however, given as a sum over the whole particle size distribution. We thus assumed that the relative contributions of each mode to the total concentration of the diacids listed above were similar to those observed during the reference case study to calculate the distribution of these acids and further initialize the model. These relative contributions as well as the concentrations provided by Legrand et al. (2007) are provided in Table S1 in the Supplement. As shown in Fig. S2 and Table S1, the concentrations from Legrand et al. (2007) are higher compared to those used in Run 1, especially for oxalic, malonic, and malic acids and to a lesser extent for succinic and tartric acids. Figure 4 presents the simulated concentrations from Runs 1 and 3 for those species.

The increased amount of organic matter in the particulate phase did not affect the cloud microphysical properties, namely the cloud LWC and droplet radius, which were determined rather by the dominant inorganic fraction representative of marine aerosols. In contrast, as expected, the carboxylic acid concentrations are increased in Run 3, when using data from Legrand et al. (2007), and the agreement between the modeled and measured concentrations is especially increased for oxalic and malonic acids (see Table 4). The simulated oxalate concentration is also significantly increased and matches well with the average value representative of highly marine clouds, but it remains in the lower range of marine concentrations. As previously mentioned, the discrepancy between the modeled and measured oxalate concentrations might also be related to an overestimated formation of iron-oxalate complexes in the model because of some missing iron complexation processes in CLEPS. To verify this hypothesis, a new run (Run 4) was performed, similar to Run 3, i.e., with increased carboxylic acid con-



Figure 4. Averaged concentrations of some carboxylic acids calculated by the model during Run 1 (reference) and Run 3 (increased quantities of organics in the particle phase). When available, the concentrations measured in marine and highly marine clouds sampled at Puy de Dôme and reported by Deguillaume et al. (2014) are shown for comparison. Markers represent the mean concentrations, while lower and upper limits of the error bars respectively show the minimum and maximum concentrations measured at this site. For succinic acid, the minimum concentration was below the detection limit of the instrument and is thus not shown.



Figure 5. Averaged concentrations of oxalic acid calculated by the model during Run 1 (reference), Run 3 (increased quantities of organics in the particle phase) and Run 4 (same as Run 3 but with formation of iron-oxalate complexes turned off). Concentrations measured in marine and highly marine clouds sampled at Puy de Dôme (Deguillaume et al., 2014) are reported for comparison. Markers represent the mean concentrations, while lower and upper limits of the error bars respectively show the minimum and maximum concentrations measured at this site.

centrations in the particulate phase, but with the iron-oxalate chemistry turned off. However, as shown in Fig. 5, the iron-oxalate chemistry has a smaller influence on the oxalic acid concentration than nucleation scavenging of CCN particles. This low sensitivity to iron-complexation chemistry may be due to the very low dissolved iron content in the cloud water $(7.6 \times 10^{-2} \,\mu\text{M})$. It can also be argued that sources of oxalic acid related to the oxidation of compounds not yet considered in the chemical mechanism are missing in the model.

3.2.2 Sensitivity study regarding cloud microphysics and acidity

A last series of tests was performed to assess the effects of other known sensitive parameters on the model results, namely the cloud LWC and the droplet radius (Run 5) as well as the pH (Run 6). The results of these sensitivity tests are reported in Table 4. Soluble species are very responsive to the cloud LWC and are more concentrated in the aqueous phase when the cloud droplet radius is smaller. As a consequence, most of the chemical species shown in Table 4 display increased concentrations when the LWC and the droplet radius are both lowered (from 0.39 to 0.29 g m⁻³ and from 9.5 to 8.6 µm, respectively). Additionally, the resulting pH in Run 5 is more acidic than that in Run 1.

According to Deguillaume et al. (2014), the mean pH in marine clouds is 5.7, and it is 6.2 for the highly marine ones (Table 4). The lower values obtained during Run 1 are most likely explained by the fact that for the simulation of marine air masses, the model should take into account more cations (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺). Those are currently missing in CLEPS, in which recent developments were rather focused on organic chemistry. As previously mentioned, the H⁺ concentration is presently calculated in the model based on acido-basic equilibria. To further test the effect of the pH on cloud chemistry, we performed an additional run, Run 6, throughout, which we imposed a pH of 6, i.e., closer to the measured values.

As shown in Fig. 6, increasing the pH has a great influence on weak acids, i.e., organic acids. The acetic acid concentration is much higher when the pH is less acidic, consistent with observations from the marine and highly marine cases. The acidic form (CH₃CO(OH)) is dominant as the pH is more acidic (Run 1), whereas the contribution of the anionic form (CH₃CO(O⁻)) is increased at pH=6



Figure 6. Averaged concentrations of some carboxylic acids calculated by the model during Run 1 (reference) and Run 6 (pH = 6). When available, the concentrations measured in marine and highly marine clouds sampled at Puy de Dôme and reported by Deguillaume et al. (2014) are shown for comparison. Markers represent the mean concentrations, while lower and upper limits of the error bars respectively show the minimum and maximum concentrations measured at this site. For succinic acid, the minimum concentration was below the detection limit of the instrument and is thus not shown.

(Run 6). Both forms are produced by the reaction of pyruvic acid with hydrogen peroxide in the cloud aqueous phase, but at rates that differ significantly, with $0.12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the acidic form (CH₃COCO(OH)) and $0.75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the anionic form (CH₃COCO(O⁻)). As a result, the total aqueous production of acetic acid is enhanced when the pH is higher. The formic acid concentration is also larger when the pH is less acidic (Run 6, Table 4), which is due to stronger sources mainly related to the oxidation of formaldehyde, glyoxal and glycolaldehyde by HO[•] radicals. When the pH = 6, the HO[•] concentration is doubled (from 4×10^{-14} M in Run 1 to 9×10^{-14} M in Run 6) compared to that when the pH is approximately 4.3 since the decomposition of ozone by the dominant anionic form of HO₂[•] is more efficient to produce HO[•] radicals.

3.3 Partitioning and sources of chemical species (mass transfer from gas phase, particle scavenging and aqueous-phase reactivity)

3.3.1 Partitioning among gas-aqueous cloud phases

In this section, the partitioning between the gas and aqueous phases is discussed in detail for some species. It can be represented by a partitioning coefficient q defined by Audiffren et al. (1998) based upon the phase ratio introduced by Chameides (1984) and Lelieveld and Crutzen (1991):

$$q = \frac{C_{\rm aq}(i)}{q_{\rm cw} H_{\rm eff}(i) RT C_{\rm g}(i)},\tag{17}$$

where $C_{\rm g}(i)$ and $C_{\rm aq}(i)$ are, respectively, the gaseous and aqueous concentrations of species *i* in molec cm⁻³, $q_{\rm cw}$ is the LWC in vol/vol, $H_{\rm eff}(i)$ is the effective Henry's law constant of species *i* in M atm⁻¹ and R = 0.08206 atm M⁻¹ K⁻¹. This factor *q* indicates whether species *i* is at the Henry's law equilibrium (q = 1), undersaturated in the aqueous phase (q < 1) or supersaturated in the aqueous phase (q > 1).

The partitioning between the gas and aqueous phases cannot be described by a thermodynamic equilibrium assumption. The factor q evolves with time, as microphysical processes, mass transfer and chemical reactivity modify the partitioning of the species in the gas and aqueous phases. However, to get more insight into this partitioning, mean q values were calculated for several species over the whole cloud duration and are shown, together with their effective Henry's law constants, in Fig. 7 for Run 1 (variable pH approximately 4.3) and Run 6 (pH = 6).

As highlighted by Ervens (2015), most of the species represented in Fig. 7 are distributed among gas and aqueous phases with respect to Henry's law (i.e., q = 1) since the clouds that are represented in the simulations have a small cloud radius around 10 µm. However, some deviations from partitioning according to Henry's law are observed over a wide range of solubility for species like SO₂, HNO₄, HNO₃, H₂SO₄ and this deviation increases with increasing pH. Then, the partitioning of highly soluble carbonyl compounds (glyoxal, formaldehyde, etc.) can be described within a factor between 2 and 100 by their effective Henry's law constant.

Using CAPRAM, Tilgner and Herrmann (2010) identified glyoxal as one of the important gas-phase precursors to carbonyl compounds and acids in clouds and Ginnebaugh and Jacobson (2012) show that using the glyoxal Henry's constant updated by Ip et al. (2009) has a great impact, increasing total glyoxylic acid concentrations by up to 29 %. Glyoxylic acid is mostly found in the aqueous phase under its anionic and hydrated forms. At high pH (Run 6), the anionic form is dominant and favors the presence of glyoxylic acid in the aqueous phase.



Figure 7. Effective Henry's law constant (H_{eff}) and partitioning coefficient *q* calculated for a selection of compounds during Runs 1 (reference) and 6 (pH = 6). Data for effective Henry's law constants are artificially linked for more clarity.



Figure 8. Partitioning coefficients q (log scale) calculated for a selection of compounds during Run 1 (reference), Run 2 (no particle scavenging), Run 3 (increased quantities of organics in the particle phase), Run 5 (decreased cloud liquid water content and droplet radius) and Run 6 (pH = 6).

To complete the discussion, the q factors calculated during the different runs are shown in Fig. 8. Strong acids such as nitric acid or sulfuric acid are sensitive to the cloud LWC and droplet radius, as observed when comparing Run 1 and Run 5, and they are produced less efficiently under higher pH (Run 6). Particle nucleation scavenging is an important source of nitric acid in the cloud, and neglecting it (Run 2) leads to a strong undersaturation of nitric acid in the cloud water compared to in Run 1. In contrast, there is no difference observed between the various runs for the carboxylic acids, which essentially originate from particle scavenging.

3.3.2 Sources

The contributions of the gaseous, particulate and aqueous concentrations to the total atmospheric concentration of a given species can be evaluated from measurements within the experimental uncertainties. It is, however, difficult to evaluate with an experimental procedure how particle scavenging and mass transfer from the gas-phase and aqueous-phase reactions influence the aqueous concentrations. The model is a complementary tool that can provide such information. Figure 9 shows the origin of species in cloud water for Run 3. For a given compound, the contribution of each source (particulate scavenging, mass transfer from the gas-phase and aqueous-phase reactivity) was calculated as the ratio of its corresponding production rate (averaged over cloud lifetime) over the total production rate.

The ammonia and formic acid molecules that are found in the aqueous phase mainly come from the gas phase, while sulfuric and acetic acids are formed through reactivity in the aqueous phase. Malonic acid exclusively originates from particle scavenging; the same applies for oxalic acid when ironoxalate chemistry is activated. In contrast, aqueous reactivity is the major source of oxalic acid when iron complexation by oxalate is not considered. As expected, C_3-C_4 carboxylic acids come mainly from particle scavenging, as shown in Fig. 9 for malonic acid. For acetic acid, the contributions of



Figure 9. Relative contributions of particle scavenging, mass transfer and aqueous reactivity to the production of selected compounds during Run 3 (increased quantities of organics in the particle phase).

the three sources are more equally distributed. Their relative efficiency, however, varies as a function of the pH since the production of acetic acid by aqueous-phase reactivity in the cloud water is pH-dependent. The relative contributions of the three sources to the concentration of acetic acid in cloud water are 42.3, 43 and 14.7 % in Run 1 (pH approximately 4.3), while they are 34.6, 54.6 and 10.8 % in Run 6 (pH = 6), for aqueous-phase reactivity, mass transfer and particle scavenging, respectively.

4 Conclusion

To describe the cloud multiphase system, the chemical model CLEPS 1.0 (Mouchel-Vallon et al., 2017), which describes the oxidation of isoprene into water-soluble organic species, has been coupled with the warm microphysical scheme module previously presented by Leriche et al. (2007). In the present study, the activation of aerosol particles into cloud droplets has been updated to account for the influence of organic surfactants (Abdul-Razzak and Ghan, 2004). Among organics, dicarboxylic acids were previously found to enhance the particles' CCN efficiency; thus, their contribution to the particle composition was explicitly accounted for. CLEPS 1.0 has been extended (CLEPS 1.1) to include the aqueous chemistry of these dicarboxylic acids originating from the particulate phase (succinic, malic, tartric and fumaric-maleic acids) following the protocol described by Mouchel-Vallon et al. (2017). The new coupled model then has the ability to calculate the aqueous-phase concentrations of compounds originating from particle scavenging, mass transfer from the gas phase and the in-cloud chemical reactivity. It can also predict the partitioning of any chemical species between the gas and aqueous phases, which is not well documented by measurements, as shown in the recent review by Ervens (2015).

The present study aimed at assessing the effect of particle scavenging on the cloud water chemical content. We thus simulated the formation of a non-precipitating orographic cloud representative of those observed at Puy de Dôme from the activation of an aerosol particle spectrum characteristic of the background conditions at this site (Sellegri et al., 2003). The simulated cloud had a liquid water content of 0.4 g m^{-3} and a cloud droplet radius of $10 \,\mu\text{m}$, close to the values reported by Deguillaume et al. (2014) for the so-called marine and highly marine cloud events (70 samples from 2011 onwards). To be consistent with the usual conditions encountered at the Puy de Dôme station, the gas-phase concentrations were initialized based on low-NO_x scenario conditions in the chemistry model, as previously presented by Mouchel-Vallon et al. (2017).

The model was shown to reproduce the inorganic levels in the cloud well, with the exception of nitrate, which was underestimated because of the low-NO_x conditions. Some discrepancies were also found for H₂O₂, most likely arising from both measurement and modeling issues. The missing description of the activity of microorganisms in the model, previously reported to efficiently degrade both hydrogen peroxide and formate (Vaïtilingom et al., 2013), might also explain the overestimated concentrations of those compounds in the model.

In addition to formic acid, for the reference simulation, the model is also capable of simulating organic acid concentrations in agreement with observations, but they are on average in the lower range of the measured values reported by Deguillaume et al. (2014). Several sensitivity tests were performed to further investigate the observed discrepancies, which could finally, to a large extent, be explained by (1) an

C. Rose et al.: Modeling the partitioning of organic chemical species

insufficient organic loading in the particle spectrum used to initialize the model and (2) significantly higher acidity in the model compared to measurements. For all these runs, the partitioning ratio is evaluated to be at Henry's law equilibrium for most of the species, more particularly for carboxylic acids originating from the particulate phase. However, some deviations are observed for inorganic species and this deviation increases with increasing pH (for HNO₃ and SIV). Highly soluble carbonyl compounds (glyoxal, formaldehyde, etc.) are undersaturated with respect to the equilibrium predicted by the Henry's law.

Future investigations will be realized on the basis of this coupled model CLEPS 1.1 to include the effects of rain formation, ice microphysics and microbial activity on the organic chemistry in clouds.

Code availability. The mechanism used in this paper is available in KPP format upon request to l.deguillaume@opgc.univbpclermont.fr. Any suggestions and corrections to the mechanism (e.g., a new experimental rate constant we may have missed, typos) are also welcomed at the same address. The coupled model that was used for the simulations is also available upon request to l.deguillaume@opgc.univbpclermont.fr

The Supplement related to this article is available online at https://doi.org/10.5194/acp-18-2225-2018-supplement.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. The authors acknowledge Karine Sellegri for data availability on aerosol particles and for helpful discussions. This work was supported by CEA/CNRS through contract CEA 12-27-C-DSPG/CAJ – CNRS 77265. The authors are also very grateful to the Agence Nationale de la Recherche (ANR) for its financial support through the BIOCAP project (ANR-13-BS06-0004).

Edited by: David Topping Reviewed by: two anonymous referees

References

- Abbatt, J. P. D., Broekhuizen, K., and Pradeep Kumar, P.: Cloud condensation nucleus activity of internally mixed ammonium sulfate/organic acid aerosol particles, Atmos. Environ., 39, 4767–4778, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.029, 2005.
- Abdul-Razzak, H. and Ghan, S. J.: A parameterization of aerosol activation: 2. Multiple aerosol types, J. Geophys. Res.-Atmos., 105, 6837–6844, https://doi.org/10.1029/1999JD901161, 2000.

- Abdul-Razzak, H. and Ghan, S. J.: Parameterization of the influence of organic surfactants on aerosol activation, J. Geophys. Res.-Atmos., 109, D03205, https://doi.org/10.1029/2003JD004043, 2004.
- Abdul-Razzak, H., Ghan, S. J., and Rivera-Carpio, C.: A parameterization of aerosol activation: 1. Single aerosol type, J. Geophys. Res.-Atmos., 103, 6123–6131, https://doi.org/10.1029/97JD03735, 1998.
- Asmi, E., Freney, E., Hervo, M., Picard, D., Rose, C., Colomb, A., and Sellegri, K.: Aerosol cloud activation in summer and winter at puy-de-Dôme high altitude site in France, Atmos. Chem. Phys., 12, 11589–11607, https://doi.org/10.5194/acp-12-11589-2012, 2012.
- Audiffren, N., Renard, M., Buisson, E., and Chaumerliac, N.: Deviations from the Henry's law equilibrium during cloud events: a numerical approach of the mass transfer between phases and its specific numerical effects, Atmos. Res., 49, 139–161, https://doi.org/10.1016/S0169-8095(98)00072-6, 1998.
- Berry, E. X. and Reinhardt, R. L.: An analysis of cloud drop growth by collection. Part I. Double distributions, J. Atmos. Sci., 31, 1814–1824, 1974a.
- Berry, E. X. and Reinhardt, R. L.: An analysis of cloud drop growth by collection. Part II. Single initial distributions, J. Atmos. Sci., 31, 1825–1831, 1974b.
- Berry, E. X. and Reinhardt, R. L.: An analysis of cloud drop growth by collection. Part III. Accretion and self-collection, J. Atmos. Sci., 31, 2118–2126, 1974c.
- Berry, E. X. and Reinhardt, R. L.: An analysis of cloud drop growth by collection. Part IV. A new parameterization, J. Atmos. Sci., 31, 2127–2135, 1974d.
- Caro, D., Wobrock, W., Flossmann, A. I. and Chaumerliac, N.: A two-moment parameterization of aerosol nucleation and impaction scavenging for a warm cloud microphysics: description and results from a two-dimensional simulation, Atmos. Res., 70, 171–208, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.01.002, 2004.
- Chameides, W. L.: The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, J. Geophys. Res.-Atmos., 89, 4739–4755, https://doi.org/10.1029/JD089iD03p04739, 1984.
- Chaumerliac, N., Richard, E., Pinty, J.-P., and Nickerson, E. C.: Sulfur scavenging in a mesoscale model with quasispectral microphysics: Two-dimensional results for continental and maritime clouds, J. Geophys. Res.-Atmos., 92, 3114–3126, https://doi.org/10.1029/JD092iD03p03114, 1987.
- Chebbi, A. and Carlier, P.: Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, Atmos. Environ., 30, 4233–4249, 1996.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., and Khan, I.: The Henry's law constant of oxalic acid and its partitioning into the atmospheric aerosol, Idojárás, 100, 51–68, 1996.
- Corrin, M. L. and Harkins, W. D.: The Effect of Salts on the Critical Concentration for the Formation of Micelles in Colloidal Electrolytes1, J. Am. Chem. Soc., 69, 683–688, 1947.
- Dabek-Zlotorzynska, E. and McGrath, M.: Determination of lowmolecular-weight carboxylic acids in the ambient air and vehicle emissions: a review, Fresenius J. Anal. Chem., 367, 507–518, https://doi.org/10.1007/s002160000376, 2000.
- Damian, V., Sandu, A., Damian, M., Potra, F., and Carmichael, G. R.: The kinetic preprocessor KPP-a software environment for

solving chemical kinetics, Comput. Chem. Eng., 26, 1567–1579, https://doi.org/10.1016/S0098-1354(02)00128-X, 2002.

- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., and Chaumerliac, N.: The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry, Atmos. Chem. Phys., 4, 95–110, https://doi.org/10.5194/acp-4-95-2004, 2004.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., and Chaumerliac, N.: Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases: Sources, Reactivity, and Sensitive Parameters, Chem. Rev., 105, 3388–3431, https://doi.org/10.1021/cr040649c, 2005.
- Deguillaume, L., Charbouillot, T., Joly, M., Vaïtilingom, M., Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Delort, A.-M., Vinatier, V., Flossmann, A., Chaumerliac, N., Pichon, J. M., Houdier, S., Laj, P., Sellegri, K., Colomb, A., Brigante, M., and Mailhot, G.: Classification of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of their physicochemical properties, Atmos. Chem. Phys., 14, 1485–1506, https://doi.org/10.5194/acp-14-1485-2014, 2014.
- Djouad, R., Sportisse, B., and Audiffren, N.: Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models: use of a nonautonomous Rosenbrock method, Atmos. Environ., 36, 873–879, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00497-6, 2002.
- Djouad, R., Michelangeli, D. V., and Gong, W.: Numerical solution for atmospheric multiphase models: Testing the validity of equilibrium assumptions, J. Geophys. Res.-Atmos., 108, 4602, https://doi.org/10.1029/2002JD002969, 2003.
- Doussin, J.-F. and Monod, A.: Structure–activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of carbonyl compounds in the aqueous phase, Atmos. Chem. Phys., 13, 11625– 11641, https://doi.org/10.5194/acp-13-11625-2013, 2013.
- Emmerson, K. M. and Evans, M. J.: Comparison of tropospheric gas-phase chemistry schemes for use within global models, Atmos. Chem. Phys., 9, 1831–1845, https://doi.org/10.5194/acp-9-1831-2009, 2009.
- Ervens, B.: Modeling the Processing of Aerosol and Trace Gases in Clouds and Fogs, Chem. Rev., 115, 4157–4198, https://doi.org/10.1021/cr5005887, 2015.
- Ervens, B., Turpin, B. J., and Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aq-SOA): a review of laboratory, field and model studies, Atmos. Chem. Phys., 11, 11069–11102, https://doi.org/10.5194/acp-11-11069-2011, 2011.
- Ervens, B., Renard, P., Tlili, S., Ravier, S., Clément, J.-L., and Monod, A.: Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation – Part 2: Development of the chemical mechanism and atmospheric implications, Atmos. Chem. Phys., 15, 9109–9127, https://doi.org/10.5194/acp-15-9109-2015, 2015.
- Fountoukis, C. and Nenes, A.: Continued development of a cloud droplet formation parameterization for global climate models, J. Geophys. Res.-Atmos., 110, D11212, https://doi.org/10.1029/2004JD005591, 2005.
- Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J. M., Colomb, A., Prévôt, A. S. H., and Laj, P.: Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dôme research station in France, Atmos. Chem. Phys., 11, 13047–13059, https://doi.org/10.5194/acp-11-13047-2011, 2011.

- Gelencsér, A. and Varga, Z.: Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation, Atmos. Chem. Phys., 5, 2823–2831, https://doi.org/10.5194/acp-5-2823-2005, 2005.
- Gérard, V., Nozière, B., Baduel, C., Fine, L., Frossard, A. A., and Cohen, R. C.: Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Atmospheric Aerosols from the Baltic Coast at Askö, Sweden: Implications for Cloud Droplet Activation, Environ. Sci. Technol., 50, 2974–2982, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05809, 2016.
- Ghan, S. J., Abdul-Razzak, H., Nenes, A., Ming, Y., Liu, X., Ovchinnikov, M., Shipway, B., Meskhidze, N., Xu, J., and Shi, X.: Droplet nucleation: Physically-based parameterizations and comparative evaluation, J. Adv. Model. Earth Sy., 3, M10001, https://doi.org/10.1029/2011MS000074, 2011.
- Ginnebaugh, D. L. and Jacobson, M. Z.: Coupling of highly explicit gas and aqueous chemistry mechanisms for use in 3-D, Atmos. Environ., 62, 408–415, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.057, 2012.
- Hegg, D. A.: The impact of clouds on aerosol populations, IGAC Activ. Newsl., 23, 3–6, 2001.
- Hegg, D. A., Rutledge, S. A. and Hobbs, P. V.: A numerical model for sulfur chemistry in warm-frontal rainbands, J. Geophys. Res.-Atmos., 89, 7133–7147, https://doi.org/10.1029/JD089iD05p07133, 1984.
- Herrmann, H., Schaefer, T., Tilgner, A., Styler, S. A., Weller, C., Teich, M., and Otto, T.: Tropospheric Aqueous-Phase Chemistry: Kinetics, Mechanisms, and Its Coupling to a Changing Gas Phase, Chem. Rev., 115, 4259–4334, https://doi.org/10.1021/cr500447k, 2015.
- Ip, H. S. S., Huang, X. H. H., and Yu, J. Z.: Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, Geophys. Res. Lett., 36, L01802, https://doi.org/10.1029/2008GL036212, 2009.
- Jenkin, M. E., Young, J. C., and Rickard, A. R.: The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene, Atmos. Chem. Phys., 15, 11433–11459, https://doi.org/10.5194/acp-15-11433-2015, 2015.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123, https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005, 2005.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R.: Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, Environ. Sci. Technol., 21, 105–110, https://doi.org/10.1021/es00155a014, 1987.
- Kawamura, K. and Sakaguchi, F.: Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, J. Geophys. Res.-Atmos., 104, 3501– 3509, 1999.
- Kawamura, K. and Yasui, O.: Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, Atmos. Environ., 39, 1945–1960, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.014, 2005.
- Kawamura, K., Ono, K., Tachibana, E., Charriére, B., and Sempéré, R.: Distributions of low molecular weight dicarboxylic acids, ke-

C. Rose et al.: Modeling the partitioning of organic chemical species

toacids and α -dicarbonyls in the marine aerosols collected over the Arctic Ocean during late summer, Biogeosciences, 9, 4725–4737, https://doi.org/10.5194/bg-9-4725-2012, 2012.

- Kawamura, K., Tachibana, E., Okuzawa, K., Aggarwal, S. G., Kanaya, Y., and Wang, Z. F.: High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season, Atmos. Chem. Phys., 13, 8285–8302, https://doi.org/10.5194/acp-13-8285-2013, 2013.
- Kerminen, V.-M., Ojanen, C., Pakkanen, T., Hillamo, R., Aurela, M., and Meriläinen, J.: Low-molecular-weight dicarboxylic acids in urban and rural atmosphere, J. Aerosol Sci., 31, 349–362, https://doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00063-4, 2000.
- Köhler, H.: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets, T. Faraday Soc., 32, 1152–1161, 1936.
- Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C. A., Hammer, S., Gelencsér, A., Kasper-Giebl, A., and Laj, P.: Origin of C₂–C₅ dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, D23S07, https://doi.org/10.1029/2006JD008019, 2007.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, J. Atmos. Chem., 12, 229–267, https://doi.org/10.1007/BF00048075, 1991.
- Leriche, M., Chaumerliac, N., and Monod, A.: Coupling quasispectral microphysics with multiphase chemistry: a case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France), Atmos. Environ., 35, 5411–5423, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00300-4, 2001.
- Leriche, M., Curier, R. L., Deguillaume, L., Caro, D., Sellegri, K., and Chaumerliac, N.: Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station, J. Atmos. Chem., 57, 281–297, https://doi.org/10.1007/s10874-007-9073-y, 2007.
- Li, Z., Williams, A. L., and Rood, M. J.: Influence of Soluble Surfactant Properties on the Activation of Aerosol Particles Containing Inorganic Solute, J. Atmos. Sci., 55, 1859–1866, https://doi.org/10.1175/1520-0469(1998)055<1859:IOSSPO>2.0.CO;2, 1998.
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, Atmos. Chem. Phys., 10, 10521– 10539, https://doi.org/10.5194/acp-10-10521-2010, 2010.
- Limbeck, A. and Puxbaum, H.: Organic acids in continental background aerosols, Atmos. Environ., 33, 1847–1852, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00347-1, 1999.
- Ludwig, J. and Klemm, O.: Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material, Tellus B, 40, 340–347, 1988.
- Mader, B. T., Yu, J. Z., Xu, J. H., Li, Q. F., Wu, W. S., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Molecular composition of the water-soluble fraction of atmospheric carbonaceous aerosols collected during ACE-Asia, J. Geophys. Res.-Atmos., 109, D06206, https://doi.org/10.1029/2003JD004105, 2004.
- Madronich, S. and Flocke, S.: Theoretical Estimation of Biologically Effective UV Radiation at the Earth's Surface, in Solar Ultraviolet Radiation, edited by: Zerefos, C. S. and Bais, A. F., 23– 48, Springer Berlin Heidelberg, 1997.

- Marinoni, A., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., Amato, P., Delort, A.-M., Laj, P., and Mailhot, G.: Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity, Atmos. Res., 101, 256–263, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.02.013, 2011.
- McNeill, V. F., Woo, J. L., Kim, D. D., Schwier, A. N., Wannell, N. J., Sumner, A. J., and Barakat, J. M.: Aqueous-Phase Secondary Organic Aerosol and Organosulfate Formation in Atmospheric Aerosols: A Modeling Study, Environ. Sci. Technol., 46, 8075–8081, https://doi.org/10.1021/es3002986, 2012.
- McNeill, V. F., Sareen, N., and Schwier, A. N.: Surface-active organics in atmospheric aerosols, in: Atmospheric and Aerosol Chemistry, 201–259, Springer, available at: http://link.springer. com/chapter/10.1007/128_2012_404 (last access: 3 June 2016), 2013.
- Minakata, D., Li, K., Westerhoff, P., and Crittenden, J.: Development of a Group Contribution Method To Predict Aqueous Phase Hydroxyl Radical (HO) Reaction Rate Constants, Environ. Sci. Technol., 43, 6220–6227, https://doi.org/10.1021/es900956c, 2009.
- Mochida, M., Kawabata, A., Kawamura, K., Hatsushika, H., and Yamazaki, K.: Seasonal variation and origins of dicarboxylic acids in the marine atmosphere over the western North Pacific, J. Geophys. Res.-Atmos., 108, 4193, https://doi.org/10.1029/2002JD002355, 2003.
- Monod, A. and Doussin, J. F.: Structure-activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of aliphatic organic compounds in the aqueous phase: alkanes, alcohols, organic acids and bases, Atmos. Environ., 42, 7611–7622, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.005, 2008.
- Mouchel-Vallon, C., Deguillaume, L., Monod, A., Perroux, H., Rose, C., Ghigo, G., Long, Y., Leriche, M., Aumont, B., Patryl, L., Armand, P., and Chaumerliac, N.: CLEPS 1.0: A new protocol for cloud aqueous phase oxidation of VOC mechanisms, Geosci. Model Dev., 10, 1339–1362, https://doi.org/10.5194/gmd-10-1339-2017, 2017.
- Müller, K., van Pinxteren, D., Plewka, A., Svrcina, B., Kramberger, H., Hofmann, D., Bächmann, K., and Herrmann, H.: Aerosol characterisation at the FEBUKO upwind station Goldlauter (II): Detailed organic chemical characterisation, Atmos. Environ., 39, 4219–4231, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.008, 2005.
- Nenes, A., Ghan, S., Abdul-Razzak, H., Chuang, P. Y., and Seinfeld, J. H.: Kinetic limitations on cloud droplet formation and impact on cloud albedo, Tellus B, 53, 133–149, 2001.
- Nozière, B., Baduel, C., and Jaffrezo, J.-L.: The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation, Nat. Commun., 5, 3335, https://doi.org/10.1038/ncomms4335, 2014.
- Phinney, L. A., Lohmann, U., and Leaitch, W. R.: Limitations of using an equilibrium approximation in an aerosol activation parameterization, J. Geophys. Res.-Atmos., 108, 4371, https://doi.org/10.1029/2002JD002391, 2003.
- Prisle, N. L., Asmi, A., Topping, D., Partanen, A.-I., Romakkaniemi, S., Dal Maso, M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Lehtinen, K. E. J., McFiggans, G., and Kokkola, H.: Surfactant effects in global simulations of cloud droplet activation, Geophys. Res. Lett., 39, L05802, https://doi.org/10.1029/2011GL050467, 2012.

- Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., and Aumont, B.: Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, Atmos. Chem. Phys., 10, 7643–7654, https://doi.org/10.5194/acp-10-7643-2010, 2010.
- Renard, P., Siekmann, F., Salque, G., Demelas, C., Coulomb, B., Vassalo, L., Ravier, S., Temime-Roussel, B., Voisin, D., and Monod, A.: Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation – Part 1: Aging processes of oligomers, Atmos. Chem. Phys., 15, 21–35, https://doi.org/10.5194/acp-15-21-2015, 2015.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., and Cass, G. R.: Sources of Fine Organic Aerosol. 9. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces, Environ. Sci. Technol., 32, 13–22, https://doi.org/10.1021/es960930b, 1998.
- Saunders, S. M., Pascoe, S., Johnson, A. P., Pilling, M. J., and Jenkin, M. E.: Development and preliminary test results of an expert system for the automatic generation of tropospheric VOC degradation mechanisms, Atmos. Environ., 37, 1723–1735, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00072-4, 2003.
- Saxena, P. and Hildemann, L. M.: Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, J. Atmos. Chem., 24, 57–109, https://doi.org/10.1007/BF00053823, 1996.
- Schwartz, S. E.: Mass-Transport Considerations Pertinent to Aqueous Phase Reactions of Gases in Liquid-Water Clouds, in: Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, edited by: Jaeschke, D. W., 415–471, Springer, Berlin Heidelberg, 1986.
- Sellegri, K., Laj, P., Peron, F., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S., Putaud, J.-P., Cachier, H., and Ghermandi, G.: Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter, J. Geophys. Res.-Atmos., 108, 4333, https://doi.org/10.1029/2002JD002747, 2003.
- Sempére, R. and Kawamura, K.: Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, Atmos. Environ., 28, 449–459, 1994.

- Shulman, M. L., Jacobson, M. C., Carlson, R. J., Synovec, R. E., and Young, T. E.: Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, Geophys. Res. Lett., 23, 277–280, 1996.
- Simpson, E., Connolly, P., and McFiggans, G.: An investigation into the performance of four cloud droplet activation parameterisations, Geosci. Model Dev., 7, 1535–1542, https://doi.org/10.5194/gmd-7-1535-2014, 2014.
- Snider, J. R., Montague, D. C., and Vali, G.: Hydrogen peroxide retention in rime ice, J. Geophys. Res., 97, 7569–7578, 1992.
- Sullivan, A. P., Hodas, N., Turpin, B. J., Skog, K., Keutsch, F. N., Gilardoni, S., Paglione, M., Rinaldi, M., Decesari, S., Facchini, M. C., Poulain, L., Herrmann, H., Wiedensohler, A., Nemitz, E., Twigg, M. M., and Collett Jr., J. L.: Evidence for ambient dark aqueous SOA formation in the Po Valley, Italy, Atmos. Chem. Phys., 16, 8095–8108, https://doi.org/10.5194/acp-16-8095-2016, 2016.
- Szyszkowski, B.: Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wasserigen Losungen von Fettsauren, Z. Phys. Chem., 64, 385–414, 1908.
- Tilgner, A. and Herrmann, H.: Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by CAPRAM, Atmos. Environ., 44, 5415–5422, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.050, 2010.
- Vaïtilingom, M., Deguillaume, L., Vinatier, V., Sancelme, M., Amato, P., Chaumerliac, N., and Delort, A.-M.: Potential impact of microbial activity on the oxidant capacity and organic carbon budget in clouds, P. Natl. Acad. Sci. USA, 110, 559–564, https://doi.org/10.1073/pnas.1205743110, 2013.
- van Pinxteren, D., Neusüß, C., and Herrmann, H.: On the abundance and source contributions of dicarboxylic acids in size-resolved aerosol particles at continental sites in central Europe, Atmos. Chem. Phys., 14, 3913–3928, https://doi.org/10.5194/acp-14-3913-2014, 2014.
- Yao, X., Fang, M., and Chan, C. K.: Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles, Atmos. Environ., 36, 2099–2107, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00230-3, 2002.

Atmos. Chem. Phys., 15, 9191–9202, 2015 www.atmos-chem-phys.net/15/9191/2015/ doi:10.5194/acp-15-9191-2015 © Author(s) 2015. CC Attribution 3.0 License.





A better understanding of hydroxyl radical photochemical sources in cloud waters collected at the puy de Dôme station – experimental versus modelled formation rates

A. Bianco^{1,2,*}, M. Passananti^{1,2,*}, H. Perroux^{3,4}, G. Voyard^{1,2}, C. Mouchel-Vallon^{3,4}, N. Chaumerliac^{3,4}, G. Mailhot^{1,2}, L. Deguillaume^{3,4}, and M. Brigante^{1,2}

¹Université Clermont Auvergne, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France
²CNRS, UMR 6296, ICCF, 63171 Aubiere, France
³Université Clermont Auvergne, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Météorologie Physique, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France
⁴CNRS, UMR 6016, LaMP, 63171 Aubiere, France
*These authors contributed equally to this work.

Correspondence to: L. Deguillaume (l.deguillaume@opgc.univ-bpclermont.fr) and M. Brigante (marcello.brigante@univ-bpclermont.fr)

Received: 15 April 2015 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 18 May 2015 Revised: 15 July 2015 – Accepted: 30 July 2015 – Published: 19 August 2015

Abstract. The oxidative capacity of the cloud aqueous phase is investigated during three fiel campaigns from 2013 to 2014 at the top of the puy de Dôme station (PUY) in France. A total of 41 cloud samples are collected and the corresponding air masses are classifie as highly marine, marine and continental. Hydroxyl radical (HO•) formation rates ($R_{\rm HO_{\bullet}}^{\rm f}$) are determined using a photochemical setup (xenon lamp that can reproduce the solar spectrum) and a chemical probe coupled with spectroscopic analysis that can trap all of the generated radicals for each sample. Using this method, the obtained values correspond to the total formation of HO· without its chemical sinks. These formation rates are correlated with the concentrations of the naturally occurring sources of HO, including hydrogen peroxide, nitrite, nitrate and iron. The total hydroxyl radical formation rates are measured as ranging from approximately 2×10^{-11} to 4×10^{-10} M s⁻¹, and the hydroxyl radical quantum yield formation (Φ_{HO}) is estimated between 10^{-4} and 10^{-2} . Experimental values are compared with modelled formation rates calculated by the model of multiphase cloud chemistry (M2C2), considering only the chemical sources of the hydroxyl radicals. The comparison between the experimental and the modelled results suggests that the photoreactivity of the iron species as a source of HO \cdot is overestimated by the model, and H₂O₂

photolysis represents the most important source of this radical (between 70 and 99%) for the cloud water sampled at the PUY station (primarily marine and continental).

1 Introduction

In the atmosphere, many trace gases are transformed by the hydroxyl radical (HO•), which is considered the most effi cient environmental oxidant (e.g. Seinfeld and Pandis, 2006). Evaluating the production of this short-lived species is crucial because it determines the fate of many chemical compounds. In atmospheric water drops and aqueous particles, the hydroxyl radical also controls the fate of inorganic and organic species (Herrmann et al., 2010). The HO--mediated oxidation of organic compounds in the aqueous phase can lead to the formation of shorter but often multifunctional organic species and, ultimately, to complete mineralization (Charbouillot et al., 2012). Complex chemical reactions catalysed by HO· can also occur in the aqueous phase forming accretion products such as oligomers (Altieri et al., 2008; Carlton et al., 2007; Perri et al., 2009; Tan et al., 2012; Ervens and Volkamer, 2010; De Haan et al., 2009). These alternative chemical pathways are efficien processes to convert organic compounds into secondary organic aerosols (SOAs) (Ervens et al., 2011).

The sources of hydroxyl radicals in the aqueous phase strongly differ from those in the gas phase because of the presence of ionic species and metal ions. Aqueous phase reactants that produce HO· present high concentrations in water drops and aqueous particles, likely enhancing the HO. photochemical production in the condensed phase. This radical can be generated in the aqueous phase by direct photolysis of hydrogen peroxide (H₂O₂) (Herrmann et al., 2010; Yu and Barker, 2003), iron complexes (Deguillaume et al., 2005), nitrate (NO_3^-) (Zellner et al., 1990) and nitrite ions (NO_2^-) (Zafirio and Bonneau, 1987). The other significan source of HO• in cloud water is the uptake from the gas phase (Arakaki and Faust, 1998). The relative importance of the different hydroxyl radical sources depends on the chemical composition of the aqueous phase, which is also strongly variable (Deguillaume et al., 2014). HO• is further scavenged in the aqueous phase, primarily by dissolved organic compounds. Evaluation of this sink is difficul because the dissolved organic matter is diverse, complex and poorly characterized (Herckes et al., 2013).

Uncertainties in HO. sinks and sources make its concentrations in atmospheric water highly difficul to estimate. For this estimation, models describing the multiphase cloud chemistry have been developed and have considered the reactivity in the gas and aqueous phases along with the mass transfer between the two phases (Ervens et al., 2014; Long et al., 2013; Tilgner and Herrmann, 2010). These numerical tools allow for the estimation of the steady-state concentration of HO• ([HO•]_{ss}), which is a crucial quantity to understand the fate of atmospheric pollutants (Arakaki et al., 2013). The range of the maximal HO• concentration varies from 10^{-16} to 10^{-12} M, depending on the "chemical scenario" (i.e. emission/deposition and the initial chemical conditions) used in the modelling study. The amounts of organic matter and iron are key parameters controlling the [HO•]_{ss}. These models are expected to underestimate the radical sinks because organic scavengers cannot be exhaustively described in the aqueous chemical mechanism (Arakaki et al., 2013).

In this study, we propose the investigation of the hydroxyl radical formation in real cloud water sampled at the puy de Dôme (PUY; France). The hydroxyl radical formation rate is quantifie for 36 cloud water samples collected during three fiel campaigns (2013–2014). Because the main photochemical sources (hydrogen peroxide, iron, nitrite and nitrate) are also quantified we can calculate their relative contributions to the production of the hydroxyl radical. For this purpose, the contribution to the hydroxyl radical formation rate of more concentrated inorganic photochemical sources is investigated separately in a synthetic solution. In parallel, the model of multiphase cloud chemistry (M2C2) is used to simulate HO• formation rates. This model considers explicit

aqueous chemical mechanisms, and a "simplified version of the model is used to reproduce the bulk water irradiation experiments (lamp spectrum) under variable physico-chemical conditions (pH, initial concentrations of HO• sources) corresponding to the cloud water samples. The comparison between the modelled and experimental HO• production rates facilitates quantificatio of the various HO• sources and enables validation of the model to reproduce the oxidative capacity of the atmospheric aqueous phase.

2 Materials and methods

2.1 Chemicals

Hydrogen peroxide (30% in water, not stabilized), sodium nitrate (purity > 99%) and ferrozine (purity > 97%) were obtained from FLUKA, while sodium nitrite (purity > 98%) and terephthalic disodium salt (purity > 99%) were purchased from Prolabo and Alfa Aesar, respectively. All of the other chemicals (purity reagent grade) used for the analysis were obtained from Sigma-Aldrich.

Solutions are prepared with deionized ultra-pure aerated Milli-Q water from Millipore (resistivity = $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) under a laminar flu hood. Moreover, glass containers and injection material are washed 3 times with ultrapure water before use. If necessary, the pH values are adjusted with perchloric acid (1 N) and NaOH (1 N) using a Jenway 3310 pH meter within $\pm 0.01 \text{ pH}$ units. All of the solutions are stored under dark conditions and the fina preparations are performed in a room equipped with a sodium lamp (589 nm emission).

2.2 Cloud water sampling

Cloud water is sampled at the PUY station (48° N, 2° E; 1465 m a.s.l.) in the Massif Central region (France). Three campaigns occurred during autumn 2013 from 14 October to 6 November, during spring and autumn 2014 from 22 March to 5 April and from 4 to 19 November. During these periods, the station was primarily located in the free troposphere; thus, the air masses from various origins were not influence by the local pollution (Hervo, 2013).

The cloud droplet sampling is performed by a one-stage cloud droplet impactor (Deguillaume et al., 2014). With the air flu used, the lower limit of the aerodynamic diameter is approximately 7 μ m (Brantner et al., 1994). The impactor used for this study is constructed of stainless steel and aluminum, and cloud droplets are collected by impaction onto a rectangular aluminum plate with an average sampling time of 2 h. Cloud water samples are filtere using a 0.45 μ m PTFE (polytetrafluoroet ylene) filte within 10 min after sampling to eliminate all of the microorganisms and particles that can interfere with the spectroscopic analysis.

Measurements performed immediately after cloud collection are conductivity, redox potential, pH, UV-visible spectroscopy, H_2O_2 and iron concentrations. Ion chromatography (IC), total organic carbon (TOC), and nitrite analysis are determined less than 24 h after sampling. At each stage, sampling and analyses are performed with the greatest precaution to minimize all possible external contaminations and the solutions are stored at 277 K under dark conditions. Hydroxyl radical formation rates (R_{HO}^{f}) and polychromatic quantum yields (Φ_{HO}) are calculated using polychromatic wavelengths.

2.3 Physico-chemical measurements

Different parameters are monitored, including pH, conductivity and redox potential, which are measured using a Hanna multiparameter instrument. The UV-visible spectrum of the collected cloud water is determined with an Agilent Technologies Cary 60 UV-visible spectrophotometer. The TOC concentration is determined with a TOC 5050A analyser (Shimadzu). Hydrogen peroxide concentration is estimated using *p*-hydroxyphenylacetic acid (HPAA, purity > 98 %) and horseradish peroxidase (POD) (solid containing 150-200 units per milligram), according to the spectrofluorimet ric quantificatio method (Miller and Kester, 2002). The formation of the dimer of HPAA is correlated with the concentration of hydrogen peroxide and is detected using a Varian Cary Eclipse fluorescenc spectrophotometer setting excitation wavelengths at 320 nm, while emission is registered from 340 and 500 nm. The maximum signal is quantifie at 408 nm. The scan rate is 600 nm min^{-1} , and a bandpass of 10 nm is set for excitation and emission. The nitrite ions concentration is determined by derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) (purity > 97 %), in acidic solution (HCl 37%). The UV-absorbing derivative (2,4-dinitrophenilazide) is detected by HPLC. The HPLC system (Waters Alliance) equipped with a diode array detector is used with an Eclipse XDB-C18 column (Agilent, 4.6×150 mm, 5 µm) and an isocratic method is adopted using 40% acidifie water (0.1% phosphoric acid) and 60% methanol. The fl w rate is 1 mLmin^{-1} , and 2,4dinitrophenilazide) is eluted with a retention time of 4.1 min (Kieber and Seaton, 1995) and detected at 307 nm. Fe(II) and Fe(III) concentrations are determined by the spectrophotometric method by complexation with ferrozine (purity > 97 %), as described by Stookey (1970). Fe(II) and Fe(III) represent the oxidative state of the iron species. The adopted complexation method allows us to determine all Fe(II) and Fe(III) species present in solution (i.e. considered as free, aqua complexes and as complex with other organic molecules). Ascorbic acid (purity reagent grade) is used as the reducing agent to determine total iron. The complex absorption is measured with a Varian Cary 300 scan spectrophotometer at 562 nm.

It has been previously demonstrated that filtratio does not modify the soluble iron quantificatio in natural cloud water samples (Parazols et al., 2006; Vaitilingom et al., 2013). It is not possible to measure particulate iron because the ferrozine method cannot solubilize solid phase-iron (the contact time between acidic reagents and particulate iron is too short). Moreover, the iron particle is expected to be less reactive than the solubilized iron; consequently, its contribution can be neglected (Arakaki and Faust, 1998).

Ion chromatography (IC) analysis is performed employing a Dionex DX-320 equipped with an IonPac AG11 (guardcolumn 4×50 mm) and an IonPac AS11 (analytical column 5×250 mm) for anions and a Dionex ICS-1500 equipped with an IonPac CG16 (guard-column 4×50 mm) and an Ion-Pac CS16 (analytical column 5×250 mm) for cations.

2.4 Statistical analysis

The principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) are performed with R 3.1.2 software (R Core Team, 2013) using the FactoMineR package (version 1.28; Lê et al., 2008). This statistical analysis provides a synthetic representation of experimental data as a function of the correlations between variables considered and similarities present among the analysed samples. This technique allows for the determination of information contained in a set of multivariate data, summarizing it in a few linear combinations of the variables (Deming et al., 1988). HCA data are grouped by similarity, considering all of the information contained in the data set. HCA is a statistical method to qualitatively study the composition of cloud water and can be used to identify the grouping variables that are not well detectable using only PCA.

2.5 Irradiation experiments

To evaluate the contribution of each possible photochemical source (nitrate, nitrite or hydrogen peroxide) to the hydroxyl radical formation in cloud water, synthetic solutions doped with a single source of oxidant are irradiated to quantify their contribution to the total generation of hydroxyl radicals in a more complex medium.

The photochemical device is composed of a xenon lamp equipped with a water cooler to avoid the increase of temperature due to the infrared radiations and a mirror to reflec the light vertically. A Pyrex filte was located before the reactor to filte light at wavelengths below 290 nm, corresponding to the lowest wavelengths of the solar emission spectrum. The reactor is a 40 mL cylindrical Pyrex container cooled by water circulation at a temperature of 278 ± 2 K to limit thermal reactions. Samples are continuously stirred with a magnetic stirrer using a Teflo bar to ensure homogeneity.

In Fig. 1, the emission spectrum of the lamp recorded using fibe optics coupled with a charge-coupled device (CCD) spectrophotometer (Ocean Optics USD 2000+UV-VIS) is reported. The energy was normalized with the actinometry results using a paranitroanisole (PNA)/pyridine actinometer (Dulin and Mill, 1982). Over the wavelength range of 290–



Figure 1. Absorption spectra of different cloud water samples on the left axis; the right axis shows the emission spectrum of the adopted xenon lamp reaching solutions over the range of 290–600 nm (total flu intensity = 157 W m^{-2}) compared with the sun emission spectrum (dashed line) for a sunny (353 W m^{-2}) and a cloudy day (90 W m⁻²) in October 2013.

600 nm, a total flu of 157 W m⁻² is measured. The intensity values of the sun's emissions under clear-sky and cloudy conditions at puy de Dôme in autumn 2013 are also presented in Fig. 1.

2.6 Hydroxyl radical formation rate and quantum yield determination

The hydroxyl radical formation rate is determined using terephthalate (TA) (terephthalic disodium salt, purity > 99%) as a probe (Charbouillot et al., 2011). Formation of hydroxyterephthalate (TAOH) is quantifie using a Varian Cary Eclipse fluorescenc spectrophotometer, setting excitation wavelengths at 320 nm while the emission maximum is measured at 420 nm. The scan rate is 600 nm min^{-1} and a bandpass of 10 nm is set for excitation and emission. Terephthalate is a useful probe because it allows for the determination of hydroxyl radical formation rates in the presence of fluorescen dissolved organic matter. The concentration of the probe is in a large excess (2 mm) compared with the concentration of organic matter to trap all of the photogenerated hydroxyl radicals and then to estimate a value for the hydroxyl radical formation rate not affected by depletion of HO· by other sinks.

The reaction between TA and the hydroxyl radical leads to the formation of fluorescen TAOH and non-fluorescen secondary products (Reaction R1) as follows:

$$TA + HO \rightarrow TAOH + products.$$
 (R1)

The degradation rate of TA (R_{TA}^d) and formation rates of the hydroxyl radical (R_{HO}^f) and TAOH (R_{TAOH}^f) can be ex-

pressed as follows:

$$R_{\rm HO\bullet}^{\rm f} \approx R_{\rm TA}^{\rm d} \approx \frac{R_{\rm TAOH}^{\rm f}}{\gamma},$$
 (1)

with

$$R_{\rm TA}^d = k_{\rm HO\bullet,TA} [\rm HO\bullet][\rm TA], \qquad (2)$$

where $k_{\text{HO}\bullet,\text{TA}} = 4.0 \times 10^9 \,\text{M}^{-1} \,\text{s}^{-1}$ is the second-order rate constant of the reaction between HO• and TA (Charbouillot et al., 2011), [TA] is the initial concentration of terephthalate and γ is the TAOH formation yield calculated as a function of solution pH. This value is found to be linearly correlated with the pH value and is estimated between the values of 0.15 and 0.25 over the pH range of 4–7.

Other radicals, such as sulfate $(SO_4^{\bullet-})$ or chlorine/dichlorine $(Cl_{\bullet}/Cl_2^{\bullet-})$, can react with TA, leading to the H abstraction as firs chemical reaction. However, their direct generation is nearly exclusively due to the electron transfer reaction from the corresponding anion (i.e. SO_4^{2-} and Cl^- , respectively) to the hydroxyl radical. Moreover, considering that the second-order rate constant of aromatic compounds with the dichloride radical anion and the sulfate radical is expected to be 1 or 2 orders of magnitude lower than that with the hydroxyl radical (Neta et al., 1988), and considering a relatively low concentration of sulfate and dichlorine radicals in our cloud samples, the TA reactivity can be attributed exclusively to the HO.

The quantum yield of hydroxyl radical formation $(\Phi_{290-400 \text{ nm}}^{\text{HO}\bullet})$ is define as the ratio between the formation rate of HO• ($R_{\text{HO}\bullet}^{\text{f}}$) and the number of absorbed photons in einstein per unit of time in the overlap range of 290–600 (λ_1 and λ_2) (Eq. 3).

This value evaluates the photochemical process efficien y independently of the experimental photochemical conditions.

$$\Phi_{290-400\,\mathrm{nm}}^{\mathrm{HO}\bullet} = \frac{R_{\mathrm{HO}\bullet}^{\mathrm{f}}}{I_{a}},\tag{3}$$

where I_a can be calculated from the following equation:

$$I_a = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) (1 - 10^{-\text{Abs}(\lambda)}) d\lambda, \qquad (4)$$

where I_0 (photons m⁻² s⁻¹) is the incident photon flu corresponding to the lamp emission and Abs is the absorption of cloud water (normalized considering the optical path length of 5 cm inside of the thermostated reactor).

2.7 Back-trajectory plots

Backward trajectories of collected air masses are calculated using the HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model with the GDAS1 (Global Data Assimilation System) meteorological data archive and the model of vertical velocity (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php, HYSPLIT, 2012). Backward trajectories are calculated for 72 h.

2.8 Model description

The M2C2 combines detailed multiphase chemistry along with the parameterization of the microphysics (Leriche et al., 2001, 2000; Deguillaume et al., 2004). In particular, the detailed chemistry of $H_x O_y$, chlorine, carbonates, NO_y , sulfur, transition metal ions (iron, copper, manganese) and the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) is included. Photolysis rates are calculated in the gaseous and aqueous phases, and the pH is calculated following the H⁺ concentration. Numerical results consist of following the time evolution of the concentrations of each chemical species and calculating at each time step the relative contribution of chemical reactions in the production/destruction of chemical compounds.

In this study, a simplifie version of the model is used. The cloud chemical mechanism is restricted to inorganic chemistry (H_xO_y , nitrogen, iron) that leads to the HO• formation (see Table S1 in the Supplement for details about the considered reactions). The complexation of iron by oxalate is also considered in the model because it can interfere with the HO• formation rates (Long et al., 2013). Laboratory irradiation experiments are simulated with the M2C2 model considering its chemical module and neglecting microphysical processes and mass transfer parameterizations. Temperature and pH remained constant during the simulation time. We set the pH for each cloud water sample to the values reported in Table S2 and the temperature is fi ed at 278 K, which corresponds to the temperature of the irradiated solutions. The simulated irradiation intensity is held constant and homogenous throughout the experiment. The actinic flu of the experimental lamp is discretized in the tropospheric ultraviolet-visible (TUV) model in 156 non-regular intervals over a wavelength range of 120-750 nm (Madronich and Flocke, 1999). The photolysis rates of the chemical species are calculated in TUV according to the experimental quantum yields and absorption cross sections and are indicated in Table S1. Experimental chemical concentrations (Table S2) are used to initialize the model (H₂O₂, nitrite, nitrate, iron). Moreover, oxalic acid is considered as an organic complexant during the Fe(II)/Fe(III) cycle. The formation rate of HO• is calculated by the model considering the modelled contribution of each reaction producing HO· during 1 h of experiment.

Figure 2. Scores plot obtained by PCA analysis of 137 samples (corresponding to 73 cloud events) collected before 2013 and grouped in four classes in function of the previously described classificatio (Deguillaume et al., 2014) and 41 samples (numbered from 80 to 120) collected during 2013 and 2014. These new data correspond to 15 cloud events and are indicated in black triangles. Statistical analysis is performed using six selected variables (pH, $[Na^+]$, $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[NO_3^{-}]$, and $[NH_4^+]$). The scree plot obtained from autoscaled data shows two selected principal components (PCs) containing a total variance of about 81%.

3 Results and discussion

3.1 Classificatio of cloud samples

Recently, physicochemical parameters and concentrations of the major organic and inorganic compounds of cloud samples collected over the last 10 years at the puy de Dôme are measured and statistically analysed by PCA (Deguillaume et al., 2014). Along with the corresponding back-trajectory plots, four different categories of air masses reaching the summit of the PUY could be distinguished as polluted, continental, marine and highly marine. Highly marine clouds exhibited high concentrations of Na⁺ and Cl⁻, and the marine category presented a lower concentration of ions but more elevated pH, while the two remaining clusters, classifie as continental and polluted, are characterized by the second-highest and highest levels of NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻, respectively.

In Table S2, the measured physico-chemical composition of the cloud water samples is reported for this study. We use the same statistical analysis to classify these cloud water samples as Deguillaume et al. (2014). PCA is performed using the pH and the concentration of sulfate, nitrate, chloride, sodium and ammonium ions as variables. Figure 2 reports the scores plot for samples used for the previously reported classificatio as a function of the attributed class and for the new samples. Three types are identifie as (i) highly marine, (two samples) characterized by pH values of 5.0 and 5.6, respec-



Table 1. Concentration of main sources of hydroxyl radical in sampled clouds. A total of 41 samples have been analysed. BDL: below detection limit (0.01 μ M for iron and 0.05 μ M for NO₂⁻). NM: not measured.

Sample	ir (µ	on M)	H ₂ O ₂ (µM)	NO ₃ (μM)	NO ₂ ⁻ (μM)	Sample	iron (µM)		iron (µM)		iron (µM)		H ₂ O ₂ (µM)	NO ₃ (μM)	NO ₂ ⁻ (μM)
	II	III					II	III							
1	NM	NM	12.3	16.7	0.46	22	BDL	BDL	52.3	131.9	0.72				
2	NM	NM	9.0	6.1	1.44	23	BDL	BDL	49.4	133.1	0.95				
3	NM	NM	15.1	9.9	0.40	24	BDL	BDL	8.1	7.5	BDL				
4	NM	NM	14.0	14.2	0.30	25	0.08	0.02	6.7	21.2	0.15				
5	NM	NM	13.0	14.7	0.38	26	0.40	0.20	6.8	39.7	BDL				
6	NM	NM	7.8	2.6	BDL	27	0.70	0.20	6.6	75.6	BDL				
7	NM	NM	6.2	1.7	BDL	28	0.70	0.30	7.2	73.8	BDL				
8	NM	NM	9.7	6.9	BDL	29	0.01	0.10	8.0	24.7	0.27				
9	NM	NM	8.2	8.2	BDL	30	BDL	0.16	8.8	19.7	0.52				
10	NM	NM	10.2	2.3	BDL	31	BDL	0.45	9.1	20.7	0.61				
11	NM	NM	17.2	5.6	BDL	32	BDL	BDL	13.1	21.4	0.07				
12	BDL	0.57	18.0	24.7	0.28	33	BDL	0.10	2.1	6.1	BDL				
13	BDL	0.12	24.6	23.7	1.10	34	0.09	BDL	8.4	10.3	0.47				
14	BDL	0.11	12.0	19.0	BDL	35	BDL	BDL	2.2	15.1	0.51				
15	BDL	BDL	14.5	19.0	0.23	36	BDL	0.03	2.1	20.3	BDL				
16	BDL	BDL	9.1	21.3	0.10	37	BDL	0.03	2.1	18.5	BDL				
17	BDL	0.11	16.2	219.6	0.05	38	0.07	BDL	2.4	13.5	0.34				
18	0.10	0.01	16.2	205.6	0.07	39	0.04	BDL	3.1	20.8	BDL				
19	BDL	BDL	14.9	20.0	0.12	40	BDL	0.01	5.7	39.1	BDL				
20	BDL	BDL	15.7	37.4	0.19	41	BDL	0.02	5.3	46.5	0.16				
21	BDL	BDL	22.2	72.6	0.42										

tively, high concentration of chloride and sodium and low concentrations of nitrate, nitrite and ammonium; (ii) marine cloud waters (28 samples), showing pH values between 4.7 and 7.6 and very low concentrations of anions and cations; and (iii) continental samples (11 samples), with pH values from 4.1 to 6.9 and a medium concentration of nitrates, sulfates and ammonium, while sodium and chloride concentrations are very low. No sample could be classifie as polluted cloud water because polluted cloud waters have been characterized by concentrations of nitrates, sulfates and ammonium higher than 350, 70 and 330 µM, respectively. This statistical analysis confirm that the majority of the collected samples are of marine origin. This statistical analysis is confirme by the back-trajectory plots from the HYSPLIT model, showing that most of the air masses reaching the puy de Dôme arise from the west sector i.e. from the Atlantic Ocean.

3.2 Determination of the hydroxyl radical formation rates and photolysis rates

The concentration of the main photochemical sources of HO• for each sample is reported in Table 1. In particular, the Fe(II) and Fe(III) concentrations are below the detection limit (0.01 μ M) for the majority of the collected samples. The highest value found for the Fe(II) concentration is 0.7 μ M, while it is 0.6 μ M for Fe(III), corresponding to typical values found for marine origin cloud waters (Parazols et al., 2006).

The H_2O_2 concentration values range between 6 and 50 μ M and nitrate is evaluated between 2 and 220 μ M, while the nitrite concentration is between 0 and 1.4 μ M.

The R_{HO}^{f} was measured in pure water doped with different concentrations of hydrogen peroxide, nitrate and nitrite on the same order of magnitude as the collected natural samples. The conditions were those used for natural cloud samples (see Sect. 2.6). A linear correlation between R_{HO}^{f} and the concentrations of photochemical precursors is found (Fig. 3). The photolysis rate (*J*) (s⁻¹) is then estimated from the slopes and reported in Table 4. For H₂O₂, the *J* value is half of the experimental slope because H₂O₂ provides two HO• radicals.

 $R_{\rm HO}^{\rm f}$ is determined for 36 samples, and its value is estimated between 3.3×10^{-12} and $4.2 \times 10^{-10} \,\mathrm{M\,s^{-1}}$. Higher values are obtained for cloud water samples of continental origin, while the values found for marine and highly marine cloud waters are less than $1.4 \times 10^{-10} \,\mathrm{M\,s^{-1}}$. The quantum yield of the formation of hydroxyl radicals under polychromatic irradiation between 290 and 400 nm ($\Phi_{290-400 \,\mathrm{nm}}^{\mathrm{HO}}$; see Eq. 3) is estimated as between 10^{-5} and 10^{-2} . (Table 2).

To our knowledge, only a scarce number of data are available in the literature concerning measurements of R_{HO}^{f} and formation quantum yield (Φ^{HO}^{\bullet}) in real cloud waters (Table 3). Faust and Allen (1993) measured the photoformation rates of HO• (ranging from 1.3 to $8.3 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$) under



Figure 3. Scatter plots of hydroxyl radical formation rates vs. hydrogen peroxide, nitrate and nitrite concentrations using 2 mm of TA at pH 5.0 under xenon lamp irradiation. The solid line is the linear fi and dashed lines denote the 90 % confidenc of the linear fit

Table 2. $R_{\text{HO}\bullet}^{\text{f}}$ (M s⁻¹) and hydroxyl radical polychromatic quantum yield formation ($\Phi_{\text{HO}\bullet(290.400 \text{ nm})}$) values estimated from cloud water samples. NM: not measured. Mar: Marine. H-Mar: Highly Marine. Cont: Continental influence The errors on $R_{\text{HO}\bullet}^{\text{f}}$ are derived at the 1 σ level simply from the scattering of experimental data.

Sample	$R^{f}_{HO\bullet}(M s^{-1})$	$\Phi_{\rm HO\bullet}^{290\text{-}400\rm nm}$	Class	Sample	$R^{f}_{HO\bullet}$ (M s ⁻¹)	$\Phi_{HO\bullet}^{290\text{-}400\text{nm}}$	Class
1	$(3.30 \pm 0.23) \times 10^{-11}$	1.27×10^{-3}	Mar	22	$(3.37 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	$2.5 imes 10^{-3}$	Cont
2	NM	NM	Mar	23	$(4.16 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	1.8×10^{-3}	Cont
3	NM	NM	Mar	24	$(5.10 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	NM	Mar
4	$(1.40 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	$1.0 imes 10^{-2}$	H-Mar	25	$(2.42 \pm 0.08) \times 10^{-11}$	$1.9 imes 10^{-4}$	Cont
5	$(1.24 \pm 0.02) \times 10^{-10}$	6.0×10^{-3}	H-Mar	26	$(1.41 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	3.4×10^{-3}	Cont
6	$(2.77 \pm 0.01) \times 10^{-11}$	1.5×10^{-4}	Mar	27	$(4.95 \pm 0.01) \times 10^{-11}$	1.5×10^{-4}	Cont
7	$(5.60 \pm 0.06) \times 10^{-11}$	9.0×10^{-3}	Mar	28	NM	NM	Cont
8	$(2.48 \pm 0.01) \times 10^{-11}$	2.9×10^{-3}	Mar	29	$(8.48 \pm 0.04) \times 10^{-11}$	1.3×10^{-4}	Mar
9	$(2.20 \pm 0.02) \times 10^{-11}$	1.8×10^{-3}	Mar	30	$(8.43 \pm 0.02) \times 10^{-11}$	1.2×10^{-4}	Mar
10	$(2.93 \pm 0.02) \times 10^{-11}$	2.4×10^{-3}	Mar	31	$(6.11 \pm 0.21) \times 10^{-11}$	5.1×10^{-5}	Mar
11	$(6.77 \pm 0.02) \times 10^{-11}$	2.7×10^{-3}	Mar	32	NM	NM	Mar
12	$(6.10 \pm 0.19) \times 10^{-11}$	1.7×10^{-4}	Mar	33	$(3.27 \pm 0.23) \times 10^{-12}$	1.3×10^{-5}	Mar
13	$(4.66 \pm 0.01) \times 10^{-11}$	1.5×10^{-4}	Mar	34	$(2.73 \pm 0.01) \times 10^{-11}$	8.5×10^{-4}	Mar
14	$(2.81 \pm 0.01) \times 10^{-11}$	2.0×10^{-4}	Mar	35	$(3.60 \pm 0.30) \times 10^{-11}$	6.0×10^{-4}	Mar
15	$(1.09 \pm 0.04) \times 10^{-11}$	9.0×10^{-5}	Mar	36	$(5.97 \pm 0.12) \times 10^{-11}$	9.6×10^{-5}	Mar
16	NM	NM	Mar	37	$(2.41 \pm 0.04) \times 10^{-11}$	8.4×10^{-5}	Mar
17	$(6.05 \pm 0.44) \times 10^{-11}$	4.1×10^{-5}	Cont	38	$(5.76 \pm 0.13) \times 10^{-11}$	$2.7 imes 10^{-4}$	Mar
18	$(3.39 \pm 0.20) \times 10^{-11}$	3.2×10^{-5}	Cont	39	$(2.69 \pm 0.04) \times 10^{-11}$	1.1×10^{-4}	Mar
19	$(8.11 \pm 0.02) \times 10^{-11}$	1.9×10^{-4}	Mar	40	$(1.27 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	2.6×10^{-4}	Cont
20	$(8.46 \pm 0.01) \times 10^{-11}$	8.4×10^{-3}	Mar	41	$(1.09 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	5.1×10^{-4}	Cont
21	$(1.54 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	1.5×10^{-3}	Cont				



Figure 4. Distribution of the bias error for all cloud water samples (black) and for cloud samples discretized as a function of different iron concentration ranges (in colour). The bias error is define by the ratio $(R_{HO}^{f} \mod -R_{HO}^{f} \exp) / R_{HO}^{f} \exp (in \%)$. The number of samples analysed is indicated above each boxplot. The bottom and top lines correspond to the 25th and 75th percentiles, respectively. The full line represents the median values. The ends of the whiskers are the 10th and 90th percentiles.

monochromatic light (313 nm) and hydroxyl radical quantum yield (between $\sim 5 \times 10^{-4}$ and 10^{-2}) of six continental cloud water samples. Anastasio and McGregor (2001) investigated the photoreactivity of two cloud waters from the Tenerife Islands to compare the obtained values with fog waters. The authors found R_{HO}^{f} ranging between 3.0 and $6.9 \times 10^{-10} \,\mathrm{M \, s^{-1}}$, which are approximately 1 order of magnitude higher than those reported in this study for marine cloud waters, and the differences can be attributed to the air mass origin, as suggested by Faust and Allen (1993). The authors suggested that long-range terrestrial aerosol and gas transport in continental clouds could provide an additional source of hydroxyl radicals compared with other marine or remote clouds.

3.3 Modelling the hydroxyl radical formation rates

We simulate the hydroxyl formation rate, R_{HO}^{f} mod, using the model along with the relative contribution (%) of each chemical source (Table S3). In Fig. 4, the differences between the modelled and experimental HO• formation rates are estimated calculating the bias error ($(R_{HO}^{f} \text{ mod} - R_{HO}^{f} \text{ exp})/R_{HO}^{f} \text{ exp}$ in (%)). Globally, for the whole cloud water samples (black boxplot), the model can reproduce the range of measured hydroxyl radical formation rates with a slight model underestimation (median of the bias error equal to -23 %). However, if the cloud samples (boxplots in



Figure 5. Distribution of the bias error for all cloud water samples for the reference case and for two sensitivity tests performed with the model: (i) with the iron chemistry (photolysis of Fe(III) and the Fenton reaction) neglected in the model; and (ii) with the iron chemistry neglected and the new photolysis rate constants obtained from experimental measurements implemented in the model. The bias error is define by the ratio $(R_{HO}^{f} \text{ mod } - R_{HO}^{f} \text{ exp}) / R_{HO}^{f} \text{ exp})$ (in %).The number of samples analysed is indicated above each boxplot. The bottom and top lines correspond to the 25th and 75th percentiles, respectively. The full line represents the median values. The ends of the whiskers are the 10th and 90th percentiles.

colour), then the model tends to overestimate the hydroxyl radical formation for iron concentrations (Fe(II) + Fe(III)) higher than 0.1 µM. For concentrations of iron between 0.1 and 0.4 µM (eight cloud samples), the median of the bias error is 61 % whereas for iron concentrations over 0.4 µM (f ve cloud samples) the median reaches 260 %. For cloud samples in which the iron concentration is 0.4 µM, the modelled contribution to the hydroxyl radical formation of iron (Fenton reaction and photolysis of aqua-complexes) can reach 80% (Table S3). In the model, Fe(III) is partially complexed with oxalic acid but the majority of iron for these cloud samples is simulated as aqua-complexes (mainly $Fe(OH)^{2+}$ and $Fe(OH)_{2}^{+}$). Therefore, iron can act as a significan HO. source due to its efficien photolysis (Reactions R7, R8, R9 in Table S1) and the Fenton reaction with H₂O₂ (Reaction R11 in Table S1).

However, in atmospheric natural water, the chemical composition of organic matter is still not very well characterized (Herckes et al., 2013). Part of this organic matter is expected to efficient complex metals in cloud water (Okochi and Brimblecombe, 2002). Due to missing information about the iron speciation and complexation in natural cloud water, the model probably overestimates the free Fe(III). Moreover, iron organic complexes are not expected to directly generate hydroxyl radicals but primarily contribute to the oxidative capacity via Fe(II) generation and the Fenton process.

A. Bianco et al.: A better understanding of hydroxyl radical photochemical sources

	$R_{\mathrm{HO}\bullet}^{\mathrm{f}}(\mathrm{Ms^{-1}})$	Φ•OH	References
Rain water	$2.0-6.5 \times 10^{-11}$		Albinet et al. (2010)
Cloud water	$1.3 - 8.3 \times 10^{-10}$	$4.6 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2}$ at 313 nm	Faust and Allen (1993)
Fog	$0.9-6.9 \times 10^{-10}$		
Aqueous extracted aerosol particles	$0.4 - 3.8 \times 10^{-10}$	$3.0 \times 10^{-4} - 1.7 \times 10^{-3}$	Arakaki et al. (2006)
Cloud water	$3.1 - 6.9 \times 10^{-10}$		Anastasio and McGregor (2001)
Cloud water	$0.3 - 5.9 \times 10^{-10}$	$5.1 \times 10^{-4} - 3.0 \times 10^{-3}$	Arakaki and Faust (1998)
Cloud water at the PUY station	$0.2 - 4.2 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2}$ polychromatic	This work

Table 3. $R_{HO\bullet}^{f}$ (M s⁻¹) and polychromatic quantum yield ($\Phi_{HO\bullet}$) found in the literature and in this work.

 Table 4. Modelled photolysis rates calculated by the model versus experimental photolysis rates obtained from experiments reported in Fig. 3.

	Modelled photolysis rates J (s ⁻¹)	Experimental photolysis rates J (s ⁻¹)
$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2 HO$	1.52×10^{-6}	$(2.50 \pm 0.11) \times 10^{-6}$
$HNO_2 \xrightarrow{hv} HO \bullet + NO \bullet$	6.16×10^{-5}	
$NO_2^- + H_2O \xrightarrow{h\nu} HO \cdot + NO \cdot + HO^-$	9.98×10^{-6}	$(5.15 \pm 0.30) \times 10^{-6}$
$\operatorname{NO}_3^- + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \xrightarrow{h\nu} \operatorname{HO} \cdot + \operatorname{NO}_2 \cdot + \operatorname{HO}^-$	6.71×10^{-8}	$(1.23 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{hv} HO \cdot + Fe^{2+} + H^+$	1.24×10^{-6}	
$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} HO \bullet + Fe^{2+}$	2.81×10^{-4}	
$\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_2^+ \xrightarrow{h\nu} \operatorname{HO}_{\bullet} + \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{HO}_{\bullet}$	3.53×10^{-4}	

To evaluate this hypothesis, we decide to consider the iron as totally complexed by the organic matter present in natural cloud waters. As a firs general approximation, we consider iron as not reactive in the model. The new simulations show that the majority of the simulated values (75%) of the hydroxyl radical formation rates are now underestimated by the model (median of the bias error equal to -40%) (Fig. 5).

Based on the laboratory irradiation experiments (Sect. 2.6, Fig. 3), new photolysis rates from nitrite, nitrate and hydrogen peroxide are previously estimated from the hydroxyl radical formation rates (Table 4). For nitrate and H₂O₂, the values calculated by the model are lower than the experimental ones; the experimental photolysis rates are higher by a factor ~ 1.5 for H₂O₂ and ~ 2 for nitrate. For nitrite, the experimental photolysis rate is approximately half of the modelled value. These discrepancies should partially explain the underestimation of HO· formation by the model. Therefore, we consider the experimental photolysis rates in the model, and a new comparison of modelled HO· formation rates with experimental values is shown in Fig. 5. The median of the bias error is -3% with the 25th and 75th percentiles at -50 and 60%, respectively. Table S4 reports the distribution of the relative contributions of H_2O_2 , NO_3^- and NO_2^- photolysis to the modelled $R_{HO_{\bullet}}^{f}$. While the median values of the nitrite and nitrate contributions are calculated by the model as equal to 1 and 5%, respectively (Fig. 6), the main HO• contributor is H₂O₂ photolysis (median value of 93%, with the 25th and 75th percentiles at 85 and 96%, respectively). This result suggests that H₂O₂ is the key compound that drives the oxidative capacity of our cloud water samples when iron concentrations are relatively low or when iron is suggested to be totally complexed by organic matter.

4 Conclusions

In this study, we compare experimental and modelled HO• formation rates for 41 cloud water samples with contrasting chemical compositions depending on the origin of the air masses. This approach helps to elucidate the complex aqueous photoreactivity of natural cloud water that is expected to drive the oxidative capacity. Experimental data are obtained considering only the HO• formation sources with addition of an excess of the chemical probe leading to the measurements of total generated HO•. The firs comparison with the M2C2 model shows that the model can reproduce the order of magnitude of measured $R_{\rm HO•}^{\rm f}$ (from 1.1×10^{-11} to 4.2×10^{-10} M s⁻¹ and from 1.1×10^{-11} to

9200



Figure 6. Distribution of relative contributions of modelled HO• formations rates for each photochemical source (H_2O_2, NO_3^-) and NO_2^- photolysis) for all cloud water samples. Model outputs are obtained from the sensitivity test in which the iron chemistry is not considered, and new photolysis rate constants from experimental measurements are implemented in the model. The number of samples analysed is indicated above each boxplot. The bottom and top lines correspond to the 25th and 75th percentiles, respectively. The full line represents the median values. The ends of the whiskers are the 10th and 90th percentiles.

 $2.4 \times 10^{-10} \,\mathrm{M \, s^{-1}}$ for experimental and modelled values, respectively). Some discrepancies appear for samples containing iron concentrations over 0.4 µM in which the model overestimates the contribution of Fe(III)-aqua complexes to the HO· production rate. Ultimately, the aqueous chemical mechanism in the model was modifie considering new photolysis rates for H₂O₂, nitrite and nitrate estimated by laboratory irradiation experiments. As a sensitivity test, iron reactivity was also suppressed in the model to account for the total complexation of iron. The modelled production rates of HO· with the updated mechanism are closer to the experimental values. This supports the hypothesis that iron could be strongly complexed by the organic matter in natural cloud water. These complexes could be more stable and less photoreactive, leading to less HO• production than that calculated by theoretical models in which only the photochemistry of Fe(III) carboxylate is considered (Weller et al., 2014). In this context, evaluation of the complexation of iron by organic compounds in the cloud aqueous phase and the photoreactivity of these complexes should be pursued in future. Their photoreactivity provides significan data to understand the specifi role of iron species and, more generally, the oxidant capacity of this medium.

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/acp-15-9191-2015-supplement.

Acknowledgements. The authors acknowledge the financia support from the Regional Council of Auvergne, from the Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC), from the Fédération de Recherche en Environnement through the CPER Environnement founded by Région Auvergne, the French ministry, and FEDER from the European community. This work on the analysis of the cloud water chemical composition is supported by the French Ministry and CNRS-INSU. The authors are very grateful to the Agence Nationale de la Recherche (ANR) for its financia support through the BIOCAP project (ANR-13-BS06-0004) and the CUMULUS project (ANR-10-BLAN-0617).

Edited by: N. L. Ng

References

- Albinet, A., Minero, C., and Vione, D.: Photochemical generation of reactive species upon irradiation of rainwater: Negligible photoactivity of dissolved organic matter, Sci. Total Environ., 408, 3367–3373, 2010.
- Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmos. Environ., 42, 1476–1490, 2008.
- Anastasio, C. and McGregor, K. G.: Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 1. In situ photoformation of hydroxyl radical and singlet molecular oxygen, Atmos. Environ., 35, 1079–1089, 2001.
- Arakaki, T. and Faust, B. C.: Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (OH) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloud waters from Whiteface Mountain, New York: The role of the Fe(r) (r = II, III) photochemical cycle, J. Geophys. Res., 103, 3487–3504, doi:10.1029/97jd02795, 1998.
- Arakaki, T., Kuroki, Y., Okada, K., Nakama, Y., Ikota, H., Kinjo, M., Higuchi, T., Uehara, M., and Tanahara, A.: Chemical composition and photochemical formation of hydroxyl radicals in aqueous extracts of aerosol particles collected in Okinawa, Japan, Atmos. Environ., 40, 4764–4774, 2006.
- Arakaki, T., Anastasio, C., Kuroki, Y., Nakajima, H., Okada, K., Kotani, Y., Handa, D., Azechi, S., Kimura, T., Tsuhako, A., and Miyagi, Y.: A general scavenging rate constant for reaction of hydroxyl radical with organic carbon in atmospheric waters, Environ. Sci. Technol., 47, 8196–8203, doi:10.1021/es401927b, 2013.
- Brantner, B., Fierlinger, H., Puxbaum, H., and Berner, A.: Cloudwater chemistry in the subcooled droplet regime at Mount Sonnblick (3106 m a.s.l., Salzburg, Austria), Water Air Soil Pollut., 74, 363–384, 1994.
- Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H.-J., and Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments, Atmos. Environ., 41, 7588–7602, 2007.
- Charbouillot, T., Brigante, M., Mailhot, G., Maddigapu, P. R., Minero, C., and Vione, D.: Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant

A. Bianco et al.: A better understanding of hydroxyl radical photochemical sources

aqueous media, J. Photochem. Photobiol. A, 222, 70–76, doi:10.1016/j.jphotochem.2011.05.003, 2011.

- Charbouillot, T., Gorini, S., Voyard, G., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., Delort, A.-M., and Mailhot, G.: Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity, Atmos. Environ., 56, 1–8, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.079, 2012.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., and Chaumerliac, N.: The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry, Atmos. Chem. Phys., 4, 95–110, doi:10.5194/acp-4-95-2004, 2004.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., and Chaumerliac, N.: Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters, Chem. Rev., 105, 3388–3431, doi:10.1021/cr040649c, 2005.
- Deguillaume, L., Charbouillot, T., Joly, M., Vaïtilingom, M., Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Delort, A.-M., Vinatier, V., Flossmann, A., Chaumerliac, N., Pichon, J. M., Houdier, S., Laj, P., Sellegri, K., Colomb, A., Brigante, M., and Mailhot, G.: Classificatio of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of their physicochemical properties, Atmos. Chem. Phys., 14, 1485–1506, doi:10.5194/acp-14-1485-2014, 2014.
- De Haan, D. O., Tolbert, M. A., and Jimenez, J. L.: Atmospheric condensed-phase reactions of glyoxal with methylamine, Geophys. Res. Lett., 36, L11819, doi:10.1029/2009gl037441, 2009.
- Deming, S. N., Michotte, Y., Massart, D. L., Kaufman, L., and Vandeginste, B. G. M.: Chemometrics: A textbook, 1st Edn., Elsevier Science, doi:10.1016/0169-7439(89)80019-X, 1988.
- Dulin, D. and Mill, T.: Development and evaluation of sunlight actinometers, Environ. Sci. Technol., 16, 815–820, doi:10.1021/es00105a017, 1982.
- Ervens, B. and Volkamer, R.: Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, Atmos. Chem. Phys., 10, 8219–8244, doi:10.5194/acp-10-8219-2010, 2010.
- Ervens, B., Turpin, B. J., and Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, feld and model studies, Atmos. Chem. Phys., 11, 11069–11102, doi:10.5194/acp-11-11069-2011, 2011.
- Ervens, B., Sorooshian, A., Lim, Y. B., and Turpin, B. J.: Key parameters controlling OH-initiated formation of secondary organic aerosol in the aqueous phase (aqSOA), J. Geophys. Res.-Atmos., 119, 3997–4016, doi:10.1002/2013jd021021, 2014.
- Faust, B. C. and Allen, J. M.: Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters, Environ. Sci. Technol., 27, 1221–1224, doi:10.1021/es00043a024, 1993.
- Herckes, P., Valsaraj, K. T., and Collett Jr., J. L.: A review of observations of organic matter in fogs and clouds: Origin, processing and fate, Atmos. Res., 132–133, 434–449, doi:10.1016/j.atmosres.2013.06.005, 2013.
- Herrmann, H., Hoffmann, D., Schaefer, T., Bräuer, P., and Tilgner, A.: Tropospheric aqueous-phase free-radical chemistry: radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools, Chem. Phys. Chem., 11, 3796–3822, doi:10.1002/cphc.201000533, 2010.

- Hervo, M.: Etude des propietés optiques et radiatives des aérosols en atmosphère réelle: Impact de l'hydroscopicité, PhD thesis, Blaise Pascal University, Aubiere, 2013.
- HYSPLIT (HYbrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model Access via NOAA ARL READY Website, available at: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php (last access: 23 February 2015), 2012.
- Kieber, R. J. and Seaton, P. J.: Determination of subnanomolar concentrations of nitrite in natural waters, Anal. Chem., 67, 3261– 3264, doi:10.1021/ac00114a024, 1995.
- Lê, S., Josse, J., and Husson, F.: FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis, J. Stat. Softw., 25, 1–18, 2008.
- Leriche, M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A., and Aumont, B.: A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment, Atmos. Environ., 34, 5015–5036, doi:10.1016/S1352-2310(00)00329-0, 2000.
- Leriche, M., Chaumerliac, N., and Monod, A.: Coupling quasispectral microphysics with multiphase chemistry: a case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France), Atmos. Environ., 35, 5411–5423, doi:10.1016/S1352-2310(01)00300-4, 2001.
- Long, Y., Charbouillot, T., Brigante, M., Mailhot, G., Delort, A.-M., Chaumerliac, N., and Deguillaume, L.: Evaluation of modeled cloud chemistry mechanism against laboratory irradiation experiments: The HxOy/iron/carboxylic acid chemical system, Atmos. Environ., 77, 686–695, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.05.037, 2013.
- Madronich, S. and Flocke, S.: The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry, in: Environmental Photochemistry, edited by: Boule, P., The Handbook of Environmental Chemistry, Springer Berlin Heidelberg, 1–26, 1999.
- Miller, W. L. and Kester, D. R.: Hydrogen peroxide measurement in seawater by (p-hydroxyphenyl)acetic acid dimerization, Anal. Chem., 60, 2711–2715, doi:10.1021/ac00175a014, 2002.
- Neta, P., Huie, R. E., and Ross, A. B.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 1027–1284, doi:10.1063/1.555808, 1988.
- Okochi, H. and Brimblecombe, P.: Potential trace metal-organic complexation in the atmosphere, Sci. World J., 2, 767–786, doi:10.1100/tsw.2002.132, 2002.
- Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Abida, O., Laj, P., and Mailhot, G.: Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dome station, J. Atmos. Chem., 54, 267–281, doi:10.1007/s10874-006-9026-x, 2006.
- Perri, M. J., Seitzinger, S., and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments, Atmos. Environ., 43, 1487–1497, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.11.037, 2009.
- R Core Team: a language and invironment for statistical computing R, foundation for Statistical Computing, available at: http://www. R-project.org/ (last access: 17 January 2015), 2013.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edn., 2006.
- Stookey, L. L.: Ferrozine a new spectrophotometric reagent for iron, Anal. Chem., 42, 779–781, doi:10.1021/ac60289a016, 1970.
- Tan, Y., Lim, Y. B., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Mechanisms leading to oligomers and SOA through aque-

ous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, Atmos. Chem. Phys., 12, 801–813, doi:10.5194/acp-12-801-2012, 2012.

- Tilgner, A. and Herrmann, H.: Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by CAPRAM, Atmos. Environ., 44, 5415–5422, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.050, 2010.
- Vaitilingom, M., Deguillaume, L., Vinatier, V., Sancelme, M., Amato, P., Chaumerliac, N., and Delort, A.-M.: Potential impact of microbial activity on the oxidant capacity and organic carbon budget in clouds, Proc. Natl. Acad. Sci., 110, 559–564, doi:10.1073/pnas.1205743110, 2013.
- Weller, C., Tilgner, A., Brauer, P., and Herrmann, H.: Modeling the impact of iron-carboxylate photochemistry on radical budget and carboxylate degradation in cloud droplets and particles, Environ. Sci. Technol., 48, 5652–5659, doi:10.1021/es4056643, 2014.

- Yu, X.-Y. and Barker, J. R.: Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. II. Quantum yield of HO(aq) radicals, J. Phys. Chem. A, 107, 1325–1332, doi:10.1021/jp026666s, 2003.
- Zafiriou O. C. and Bonneau, R.: Wavelength-dependent quantum yield of OH radical formation from photolysis of nitrite ions in water, Photochem. Photobiol., 45, 723–727, doi:10.1111/j.1751-1097.1987.tb07873.x, 1987.
- Zellner, R., Exner, M., and Herrmann, H.: Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H₂O₂ at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K, J. Atmos. Chem., 10, 411–425, doi:10.1007/bf00115783, 1990.

C1 compounds					
Reactions		k ₂₉₈	Ea/R	References	Notes
		(M ⁻ⁿ⁺¹ s ⁻¹)	(K)		
Oxidation of Formic acid					
$CHO(OH) + HO^{\bullet} \rightarrow CO(OH)(OO^{\bullet}) + H_2O - O_2$	R(1)	1.0 10 ⁸	1000	Chin and Wine, 1994	
$CHO(O^{}) + HO^{\bullet} \to CO(O^{})(OO^{\bullet}) + H_2O - O_2$	R(2)	3.4 10 ⁹	1200	Chin and Wine, 1994	
$CHO(OH) + NO_3^{\bullet} \rightarrow CO(OH)(OO^{\bullet}) + NO_3^{-} + H^{+} - O_2$	R(3)	$3.8 \ 10^5$	3400	Exner et al., 1994	
$CHO(O^{-}) + NO_{3}^{\bullet} \rightarrow CO(O^{-})(OO^{\bullet}) + NO_{3}^{-} + H^{+} - O_{2}$	R(4)	$5.1 \ 10^7$	2200	Exner et al., 1994	
$CHO(O^{-}) + CO_3^{\bullet^{-}} \rightarrow CO(O^{-})(OO^{\bullet}) + HCO_3^{-^{-}} - O_2$	R(5)	$1.6 \ 10^{5}$		Zellner et al., 1996	
$CHO(OH) + Cl_2^{\bullet^*} \rightarrow CO(OH)(OO^{\bullet}) + 2 Cl^- + H^+ - O_2$	R(6)	8.0 10 ⁴	4500	Jacobi et al., 1999	
$CHO(O^{}) + Cl_2^{\bullet} \rightarrow CO(O^{})(OO^{\bullet}) + 2 Cl^{} + H^+ - O_2$	R(7)	1.3 10 ⁶		Jacobi et al., 1996	
$CHO(OH) + CI^{\bullet} \rightarrow CO(OH)(OO^{\bullet}) + CI^{-} + H^{+} - O_{2}$	R(8)	1.3 10 ⁸	1100	Buxton et al., 2000	
$CHO(O^{}) + Cl^{\bullet} \to CO(O^{})(OO^{\bullet}) + Cl^{} + H^{+} - O_{2}$	R(9)	4.2 10 ⁹	1900	Buxton et al., 2000	
$CHO(OH) + FeO^{2+} \rightarrow CO(OH)(OO^{\bullet}) + Fe^{3+} + H_2O - H^+ - O_2$	R(10)	1.6 10 ²	2680	Jacobsen et al., 1998	
$CHO(O^{-}) + FeO^{2+} \rightarrow CO(O^{-})(OO^{+}) + Fe^{3+} + H_2O - H^{+} - O_2$	R(11)	3.0 10 ⁵		Jacobsen et al., 1998	
$CO(OH)(OO^{\bullet}) + OH^{-} \rightarrow CO(O^{-})(OO^{\bullet}) + H_{2}O$		4.0 10 ⁹			
$CO(O^{-})(OO^{+}) \rightarrow CO_2 + O_2^{+}$		0			1
$CO(OH)(OO^{\bullet}) + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + O_2^{\bullet} + H_2O$	R(12)	4.0 10 ⁹			= k(CH ₃ CH(OH)(OO [•]) + OH ⁻)
$CO(OH)(OO^{\bullet}) \rightarrow CO_2 + HO_2^{\bullet}$	R(13)	$1.0\ 10^{6}$			2
$CO(O^{-})(OO^{\bullet}) \rightarrow CO_2 + O_2^{\bullet}$	R(14)	$1.0 \ 10^{6}$			3

C2 compounds

For C2 oxidation, chemical pathways with branching ratio < 10% are not considered.

Reactions		k ₂₉₈ (M ⁻ⁿ⁺¹ s ⁻¹)	Ea/R (K)	References	Notes
Oxidation of Oxalic acid		(101 3)	(1)		4
$CO(OH)CO(O^{-}) + HO^{\bullet} \rightarrow C_2O_4^{\bullet-} + H_2O$	R(15)	1.9 10 ⁸	2800	Ervens et al., 2003	
$CO(O^{-})CO(O^{-}) + HO^{\bullet} \rightarrow C_2O_4^{\bullet} + OH^{-}$	R(16)	1.6 10 ⁸	4300	Ervens et al., 2003	
$CO(OH)CO(O^{-}) + SO_4^{\bullet-} \rightarrow C_2O_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + H^+$	R(17)	$1.7 \ 10^{6}$		Grgić et al., 2007	
$CO(O)CO(O) + SO_{4}^{\bullet} \rightarrow C_{2}O_{4}^{\bullet} + SO_{4}^{2-}$	R(18)	1.3 10 ⁷		Grgić et al., 2007	
$C_2O_4^{\bullet \bullet} + O_2 \rightarrow CO_2^{\bullet \bullet} + CO_2$		2.0 10 ⁶		Mulazzani et al., 1986	
$CO_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow CO_2 + O_2^{\bullet}$		2.4 10 ⁹		Hislop and Bolton, 1999	
$C_2O_4^{\bullet} + O_2 \rightarrow 2 CO_2 + O_2^{\bullet}$	R(19)	2.4 10 ⁹		Hislop and Bolton,	
$CO(0^{-1})CO(0^{-1}) + Eo^{3+} + Eo(C + O)^{+}$	D(20)	7 5 10 ⁶		1999	5
$(C_0(0)(C_0(0)) + Fe^{-2} - [Fe(C_2(0))]$	R(20)	7.5 ± 0		Moorboad and Sutin	6
$[\operatorname{Fe}(\operatorname{C}_2\operatorname{O}_4)] \operatorname{CO}(\operatorname{O})\operatorname{CO}(\operatorname{O}) + \operatorname{Fe}$	R(21)	5.0 10		1966	0
$CO(O^{-})CO(O^{-}) + [Ee(C_2O_4)]^{+} \rightarrow [Ee(C_2O_4)_2]^{-}$	R(22)	$1.9 \ 10^4$		1900	5
$[Fe(C_{0},Q_{1})_{1}]^{-} \rightarrow (C_{0}(Q_{1})_{1})^{+} + [Fe(C_{0},Q_{1})_{1}]^{+}$	D(22)	3.0 10 ⁻³			$= k([Fe(C_2O_4)]^+ \rightarrow CO(O^-)CO(O^-)$
	N(23)	0.0 10			$) + Fe^{3+})$
$CO(O^{-})CO(O^{-}) + [Fe(C_2O_4)_2]^{-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	R(24)	4.8 10 ¹			5
$\left[Fe(C_2O_4)_3\right]^{3^-} \to CO(O^-)CO(O^-) + \left[Fe(C_2O_4)_2\right]^{-1}$	R(25)	3.0 10 ⁻³			$= k([Fe(C_2O_4)]^+ \rightarrow CO(O^-)CO(O^-)$
	()) + Fe ³⁺)
$[\operatorname{Fe}(\operatorname{C}_2\operatorname{O}_4)]^+ + \operatorname{hv} \to \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{C}_2\operatorname{O}_4^{\bullet}$	R(26)	Calculated		Long et al., 2013	
$[Fe(C_2O_4)_2]^{-} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO(O^{-})CO(O^{-}) + C_2O_4^{\bullet-}$	R(27)	Calculated		Faust and Zepp, 1993	
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + hv \rightarrow Fe^{2+} + 2 CO(O^{-})CO(O^{-}) + C_2O_4^{}$	R(28)	Calculated		Faust and Zepp, 1993	
Oxidation of Glyoxylic acid					7
Pathway 1: CH(OH)(OH)CO(OH) + HO [•] \rightarrow C [•] (OH)(OH)CO(OH) + H ₂ O		5.0 10 ⁷			BR: 15% - 8
$C^{-}(OH)(OH)CO(OH) + O_{2} \rightarrow CO(OH)(OH)(OH)(OO^{-})$ $Pathway 2: CH(OH)(OH)(OH)(O(OH) + HO^{-}) CH(O^{+})(OH)(O(OH) + HO^{-})$		$2.0\ 10^{3}$			9 RD· 25% 2
$CH(O^{*})(OH)CO(OH) \rightarrow CHO(OH) + C^{*}O(OH)$		2.0 10			10 - 11
$C^{\circ}O(OH) + O_2 \rightarrow CO(OH)(OO^{\circ})$		2.0 10 ⁹			9
CH(OH)(OH)CO(OH) + HO [•] → 0.15 CO(OH)C(OH)(OH)(OO [•]) + 0.85 CHO(OH) + 0.85 CO(OH)(OO [•]) + H ₂ O - O ₂	R(29)	3.3 10 ⁸	1000	Ervens et al., 2003 -	12
				corrected by	
Pathway 1: CH(OH)(OH)(OH) + NO. $ \rightarrow C^{\bullet}(OH)(OH)(OH) + H^{+} + NO.^{-}$		2 0 10 ⁵		Schaefer, 2012	BB: 15%
$C^{\circ}(OH)(OH)(CO(OH) + O_2 \rightarrow CO(OH)(OH)(OO^{\circ})$		2.0 10 ⁹			9
Pathway 2: CH(OH)(OH)CO(OH) + NO ₃ \rightarrow CH(O [•])(OH)CO(OH) + H ⁺ + NO ₃		9.0 10 ⁵			BR: 85%
$CH(O^{-})(OH)CO(OH) \rightarrow CHO(OH) + C^{-}O(OH)$		2 0 10 ⁹			10 - 11
$CU(OH) + 0_2 \rightarrow CO(OH)(OU)$ $CU(OH)(OH)(OH)(OH)(OH)(OH)(OH)(OH)(OH) + 0.85 CUO(OH) + 0.85 CO(OH)(OO^{\bullet}) + H^{+} + NO^{-}$	D(20)	2.010 1.010 ⁶			9 = k(CH(OH)(OH)CH(OH)(OH) +
Ω_{\circ}	K(30)	1.0 10			$NO_3^{\circ}) - 13$
\bigcirc_2 Pathway 1: CH(OH)(OH)CO(O ⁻) + HO [•] → C [•] (OH)(OH)CO(O ⁻) + H ₂ O		6.0 10 ⁸			BR: 26% - 14
$C^{\bullet}(OH)(OH)CO(O^{-}) + O_2 \rightarrow CO(O^{-})C(OH)(OH)(OO^{\bullet})$		2.0 109			9
Pathway 2: CH(OH)(OH)CO(O ⁻) + HO ⁺ \rightarrow CH(O ⁺)(OH)CO(O ⁻) + H ₂ O		1.9 10 ⁹			BR: 74% - 14

Reactions		k ₂₉₈	Ea/R	References	Notes
		$(M^{-11+1} s^{-1})$	(K)		
$CH(O^{\bullet})(OH)CO(O^{-}) \rightarrow CHO(OH) + C^{\bullet}O(O^{-})$					10 - 11
$C^{\circ}O(O^{\circ}) + O_{2} \rightarrow CO(O^{\circ})(OO^{\circ})$		2.0 10 ⁹			9
$CO(O^{-})(OO^{+}) \rightarrow CO_2 + O_2^{+}$					1
CH(OH)(OH)CO(O ⁻) + HO [•] → 0.26 CO(O ⁻)C(OH)(OH)(OO [•]) + 0.74 CHO(OH) + 0.74 CO ₂ + 0.74 O ₂ [•] + H ₂ O - O ₂	R(31)	2.5 10 ⁹	4300	Ervens et al., 2003	12
				corrected by	
				Schaefer, 2012	
Pathway 1: CH(OH)(OH)CO(O ⁻) + NO ₃ → C [•] (OH)(OH)CO(O ⁻) + H ⁺ + NO ₃ ⁻		5.0 10 ⁴			BR: 26%
$C^{\bullet}(OH)(OH)CO(O^{-}) + O_2 \to CO(O^{-})C(OH)(OH)(OO^{\bullet})$		2.0 10 ⁹			9
Pathway 2: CH(OH)(OH)CO(O ⁺) + NO ₃ → CH(O ⁺)(OH)CO(O ⁺) + H ⁺ + NO ₃		1.3 10 ⁵			BR: 74%
$CH(O^{\bullet})(OH)CO(O^{\bullet}) \rightarrow CHO(OH) + C^{\bullet}O(O^{\bullet})$		0			10 - 11
$C^{\circ}O(0) + O_{2} \rightarrow CO(0)(00^{\circ})$		2.0 10 ⁹			9
$CO(O)(OO) \rightarrow CO_2 + O_2^{-1}$		5			1
CH(OH)(OH)CO(O) + NO ₃ → 0.26 CO(O)C(OH)(OH)(OO) + 0.74 CHO(OH) + 0.74 CO ₂ + 0.74 O ₂ + NO ₃ + H ² - O ₂	R(32)	1.8 10 [°]		Herrmann and	13
		1		Zellner, 1998	
$CH(OH)(OH)CO(O^{-}) + H_2O_2 \rightarrow CHO(O^{-}) + CO_2 + 2 H_2O$	R(33)	1.1 10-1		Schöne and	
				Herrmann, 2014	
$CO(OH)(COH)(OO^{\bullet}) + OH^{-} \rightarrow CO(OH)(OH)(O^{\bullet})(OO^{\bullet}) + H_2O$		4.0 10 ⁹			
$CO(OH)(O)(OO) \rightarrow CO(OH)(CO(OH) + O_2)$		Q			1
$CO(OH)C(OH)(OH)(OO^{\bullet}) + OH^{\bullet} \rightarrow CO(OH)CO(OH) + O_2^{\bullet\bullet} + H_2O$	R(34)	4.0 10 ³			= k(CH ₃ CH(OH)(OO [•]) + OH ⁻)
$CO(OH)C(OH)(OH)(OO^{\bullet}) \rightarrow CO(OH)CO(OH) + HO_2^{\bullet}$	R(35)	1.0 10 ⁶			15
$CO(0^{-})C(OH)(OH)(OO^{+}) + OH^{-} \rightarrow CO(0^{-})C(OH)(O^{-})(OO^{+}) + H_{2}O(OO^{+}) + H_{2}O(OO^{+}) + O(OO^{+})(OO^{+}) + H_{2}O(OO^{+}) +$	ζ, γ	4.0 10 ⁹			
$CO(O^{-})C(OH)(O^{-}) \rightarrow CO(O^{-})CO(OH) + O_{2}^{-1}$					1
$CO(O^{-})C(OH)(OH)(OO^{+}) + OH^{-} \rightarrow CO(O^{-})CO(OH) + O_{2}^{+-} + H_{2}O$	R(36)	4.0 10 ⁹			= k(CH ₃ CH(OH)(OO [•]) + OH ⁻)
$CO(O^{-})C(OH)(OH)(OO^{-}) \rightarrow CO(O^{-})CO(OH) + HO_{2}^{-}$	R(37)	1.0 10 ⁶			15

References:

Bothe, E., Schuchmann, M. N., Schulte-Frohlinde, D., and Von Sonntag, C.: HO₂ Elimination from α-hydroxyalkylperoxyl radicals in aqueous solution, Photochem. Photobiol., 28, 639-643, 1978.

Chevallier, E., Jolibois, R. D., Meunier, N., Carlier, P., and Monod, A.: "Fenton-like" reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe²⁺ in liquid aerosols under tropospheric conditions, Atmos. Environ., 38, 921-933, 2004.

DeCosta, D. P., and Pincock, J. A.: Control of product distribution by Marcus type electron-transfer rates for the radical pair generated in benzylic ester photochemistry, J. Am. Chem. Soc., 111, 8948-8950, 1989. De Filippis, P., Scarsella, M., and Verdone, N.: Peroxyformic acid formation: a kinetic study, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 1372-1375, 2009.

Doussin, J. F., and Monod, A.: Structure–activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of carbonyl compounds in the aqueous phase, Atmos. Chem. Phys., 13, 11625-11641, 2013.

Ervens, B., Gligorovski, S., and Herrmann, H.: Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions, Phys. Chem. Phys., 5, 2003.

Hilborn, J. W., and Pincock, J. A.: Rates of decarboxylation of acyloxy radicals formed in the photocleavage of substituted 1-naphthylmethyl alkanoates, J. Am. Chem. Soc., 113, 2683-2686, 1991.

Le Henaff, P.: Methodes d'étude et propriétés des hydrates hémiacétals et hémithioacétals dérivés des aldéhydes et cétones, P. Bull. Soc. Chim. Fr., 11, 4687-4698, 1968.

Jacobi, H. W., Herrmann, H., and Zellner, R.: Kinetic investigation of the Cl₂ radical in the aqueous phase, in: Air Pollution research Report 57: Homogenous and heterogenous chemical processes in the troposphere, edited by: Becker, K. H., CEC, Brussels, 1996.

Martell, A. E., and Smith, R. M.: Critical stability constants. Volume 3 : Other organic ligands., Plenum, New York, 1977.

Moorhead, E. G., and Sutin, N.: Rate and equilibrium constants for the formation of the monooxalate complex of iron(III), Inorg. Chem., 5, 1866-1871, 1966.

Monod, A., Chevallier, E., Durand Jolibois, R., Doussin, J. F., Picquet-Varrault, B., and Carlier, P.: Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 41, 2412-2426, 2007.

Neta, P., and Huie, R. E.: Rate constants for reactions of nitrogen oxide (NO₃) radicals in aqueous solutions, J. Phys. Chem., 90, 4644-4648, 1986.

Neta, P., Huie, R., and Ross, A.: Rate constants for reactions of peroxyl radicals in fluid solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, 413, 1990.

Padmaja, S., Neta, P., and Huie, R. E.: Rate constant for some reactions of inorganic radicals with inorganic ions. Temperature dependence and solvent dependence, J. Phys. Chem., 25, 445-455, 1993. Piesiak, A., Schuchmann, M. N., Zegota, H., and von Sonntag, C.: ß-Hydroxyethylperoxyl radicals: A study of the y-radiolysis and pulse radiolysis of ethylene in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch., 39b, 1262-1267, 1984.

Rousse, D., and George, C.: A novel long path photolysis cell-application to the reactivity of selected organic compounds toward the nitrate radical (NO₃), Phys. Chem. Phys., 6, 3408-3414, 2004.

Schaefer, T.: Kinetische und mechanistische Untersuchungen der radikalischen Oxidation organischer kurzkettiger Carbonylverbindungen in wässriger Lösung (Kinetic and mechanistic investigations of the radical oxidation of organic short-chain carbonyl compounds in the aqueous phase), Faculty of Chemistry and Mineralogy of the University of Leipzig, Leipzig, 174 pp., 2012.

Schuchmann, H. P., and von Sonntag, C.: Methylperoxyl radicals: a study of the g-radiolysis of methane in oxygenated aqueous solution, Z. Naturforsch., 39b, 217-221, 1984.

Schuchmann, M. N., Zegota, H., and Von Sonntag, C.: Acetate peroxyl radicals 'O₂CH₂CO₂': A study on the γ-radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch., 40b, 215-221, 1985. Schuchmann, M. N., and Von Sonntag, C.: The rapid hydration of the acetyl radical. A pulse radiolysis study of acetaldehyde in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., 110, 5698-5701, 1988.

Von Sonntag, C.: The chemical basis of radiation biology, Taylor & Francis, 1987.

Zegota, H., Schuchmann, M. N., and Von Sonntag, C.: Elucidation of the mechanism of peroxyl radical reactions in aqueous solutions using the pulse radiolysis technique, J. Radioanal. Nucl. Chem., 101, 199-207, 1986.

C3 compounds

For C3 oxidation, considered chemical pathways represent at least 75% of the estimated reactivity.

Deschiere		Ŀ	Γ /D	Defenences	Netes
Reactions		K_{298}	Ea/K	References	Notes
		(IVI S)	(K)		
Oxidation of tartronic acid					
Pathway 1: CO(OH)CH(OH)CO(OH) + HO \rightarrow CO(OH)C (OH)CO(OH) + H ₂ O		2.0.10			BR: 11% - 16
$CO(OH)C^{\circ}(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow CO(OH)C(OH)(OO^{\circ})CO(OH)$		2.0·10 [°]			9
Pathway 2: CO(OH)CH(OH)CO(OH) + HO \rightarrow CO(OH)CH(O)CO(OH) + H ₂ O		1.5 10°			BR: 89% - 16
$CO(OH)CH(D)CO(OH) \rightarrow CO(OH) + CHOCO(OH)$		2.0.109			10 - 11
$C O(0H) + O_2 \rightarrow CO(0H)(00)$	D(20)	2.0.10			9
$CO(OH)CH(OH)CO(OH) + HO \rightarrow 0.11 CO(OH)C(OH)(OO)CO(OH) + 0.89 CHOCO(OH) + 0.89 CO(OH)(OO)+$	R(38)	1.7.10-		Schuchmann et al.,	
$H_2O - O_2$				1995	
$CO(OH)CH(OH)CO(OH) + NO_{3}^{\bullet} \rightarrow CO(OH)C^{\bullet}(OH)CO(OH) + NO_{3}^{-} + H^{+}$		$5.1 \cdot 10^{4}$			BR: 100%
$CO(OH)C^{\bullet}(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(OH)$		2.0·10 ⁹			9
CO(OH)CH(OH)CO(OH) + NO ₃ [•] → CO(OH)C(OH)(OO [•])CO(OH) + NO ₃ ⁻ + H ⁺ - O ₂	R(39)	$5.1 \cdot 10^4$			$= k(CO(OH)CH_2CO(OH) +$
					NO ₃ •) - 13
Pathway 1: CO(OH)CH(OH)CO(O [®]) + HO [•] → CO(OH)C [•] (OH)CO(O [®]) + H ₂ O		$4.0 \cdot 10^{7}$			BR: 11% - 17
$CO(OH)C^{\bullet}(OH)CO(O^{-}) + O_{2} \rightarrow CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-})$		$2.0 \cdot 10^{9}$			9
Pathway 2: CO(OH)CH(OH)CO(O [°]) + HO [•] → CO(OH)CH(O [•])CO(O [°]) + H ₂ O		$1.5 \ 10^{8}$			BR: 43% - 17
$CO(OH)CH(O^{\bullet})CO(O^{\bullet}) \rightarrow C^{\bullet}O(OH) + CHOCO(O^{\bullet})$		<u>_</u>			10 - 11
$C^{\circ}O(OH) + O_2 \rightarrow CO(OH)(OO^{\circ})$		2.0·10 ⁹			9
Pathway 3: CO(OH)CH(OH)CO(O') + HO' \rightarrow CO(OH)CH(OH)CO(O') + OH'		1.7 10°			BR: 46% - 17
$\operatorname{CO}(OH)\operatorname{CO}(O^{-}) \to \operatorname{CO}(OH)\operatorname{CH}(OH) + \operatorname{CO}_2$		9			10 - 11
$CO(OH)CH(OH) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO)CO(OH)$	- ()	2.0.10			9
CO(OH)CH(OH)CO(O) + HO \rightarrow 0.11 CO(OH)C(OH)(OO)CO(O) + 0.46 CH(OH)(OO)CO(OH) + 0.43	R(40)	3.6·10°		Schuchmann et al.,	
CO(OH)(OO [•]) + 0.46 CO ₂ + 0.43 CHOCO(O ⁻) + 0.46 OH ⁻ + 0.54 H ₂ O - O ₂				1995	
Pathway 1: CO(OH)CH(OH)CO(O ⁻) + NO ₃ \rightarrow CO(OH)C [•] (OH)CO(O ⁻) + NO ₃ $\stackrel{-}{}$ + H ⁺		5.6·10 ⁶			BR: 100%
$CO(OH)C^{\bullet}(OH)CO(O^{-}) + O_2 \rightarrow CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-})$		2.0·10 ⁹			9
$CO(OH)CH(OH)CO(O^{-}) + NO_{3}^{\bullet} \rightarrow CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-}) + NO_{3}^{-} + H^{+} - O_{2}$	R(41)	5.6·10 ⁶	3369		$= k(CO(OH)CH_2CO(O) + NO_3)$
					- 13
Pathway 1: CO(O [*])CH(OH)CO(O [*]) + HO [*] \rightarrow CO(O [*])C [*] (OH)CO(O [*]) + H ₂ O		$6.0 \cdot 10^{7}$			BR: 13% - 18
$CO(O^{-})C^{\bullet}(OH)CO(O^{-}) + O_{2} \rightarrow CO(O^{-})C(OH)(OO^{+})CO(O^{-})$		2.0·10 ⁹			9
Pathway 2: CO(O ⁻)CH(OH)CO(O ⁻) + HO ⁺ \rightarrow CO(O ⁻)CH(O ⁺)CO(O ⁻) + H ₂ O		1.2 10 ⁸			BR: 27% - 18
$CO(0^{\circ})CH(0^{\bullet})CO(0^{\circ}) \rightarrow C^{\bullet}O(0^{\circ}) + CHOCO(0^{\circ})$					10 - 11
$C^{\bullet}O(O^{\circ}) + O_2 \to CO(O^{\circ})(OO^{\bullet})$		2.0·10 ⁹			9
$CO(O)(OO) \to CO_2 + O_2^{-1}$		0			1
Pathway 3: CO(0)CH(0H)CO(0) + HO \rightarrow CO(0)CH(0H)CO(0) + OH		2.6 10°			BR: 60% - 18
$CO(O)CH(OH)CO(O) \rightarrow CO(O)C(H(OH) + CO_2$		9			10 - 11
$CO(O)C(H(OH) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO)(CO(O))$		2.0.10			9
$CO(O)CH(OH)CO(O) + HO \rightarrow 0.13 CO(O)C(OH)(OO)CO(O) + 0.27 CHOCO(O) + 0.60 CH(OH)(OO)CO(O) + 0.00 CH(OH)(OO)CO(O)CO(O) + 0.00 CH(OH)(OO)CO(O)CO(O)CO(O)CO(O)CO(O)CO(O)$	R(42)	4.4·10 ⁻		Schuchmann et al.,	
$0.87 \text{ CO}_2 + 0.27 \text{ O}_2^{\bullet} + 0.60 \text{ OH}^{-} + 0.40 \text{ H}_2\text{O} - \text{O}_2$				1995	
$CO(O^{-})CH(OH)CO(O^{-}) + NO_{3}^{\bullet} \rightarrow CO(O^{-})C^{\bullet}(OH)CO(O^{-}) + NO_{3}^{-} + H^{+}$		$2.3 \cdot 10^{7}$			BR: 100%
$CO(O^{-})C^{\bullet}(OH)CO(O^{-}) + O_{2} \rightarrow CO(O^{-})C(OH)(OO^{+})CO(O^{-})$		2.0·10 ⁹ _			9
$CO(O^{-})CH(OH)CO(O^{-}) + NO_{3}^{\bullet} \rightarrow CO(O^{-})C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-}) + NO_{3}^{-} + H^{+} - O_{2}$	R(43)	2.3·10 [′]			$= k(CO(O)CH_2CO(O) + NO_3)$
					13
$CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(OH) + OH^{-} \rightarrow CO(OH)C(O^{-})(OO^{\bullet})CO(OH) + H_{2}O$		4.0 10 ⁹			
CO(OH)C(O ⁻)(OO ⁺)CO(OH) → CO(OH)COCO(OH) + O_2^{+-}		2			1
$CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(OH) + OH^{\bullet} \rightarrow CO(OH)COCO(OH) + O_{2}^{\bullet} + H_{2}O$	R(44)	4.0·10 ⁹			= k(CH ₃ CH(OH)(OO [•]) + OH ⁻)

Reactions		kaas	Ea/R	References	Notes
		$(M^{-n+1}s^{-1})$	(K)		
$CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(OH) \rightarrow CO(OH)COCO(OH) + HO_2^{\bullet}$	R(45)	1.1.104	. ,		= k(CO(O ⁻)C(OH)(OO [•])CO(O ⁻))
$CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) + OH^{\bullet} \rightarrow CO(OH)C(O^{\bullet})(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) + H_2O$		4.0 10 ⁹			
$CO(OH)C(O^{-})CO(O^{-}) \rightarrow CO(OH)COCO(O^{-}) + O_{2}^{\bullet}$		0			1
CO(OH)C(OH)(OO [•])CO(O ⁻) + OH ⁻ → CO(OH)COCO(O ⁻) + O ₂ ^{•-} + H ₂ O	R(46)	4.0·10 ⁹			= k(CH ₃ CH(OH)(OO [•]) + OH ⁻)
$CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) \rightarrow CO(OH)COCO(O^{\bullet}) + HO_2^{\bullet}$	R(47)	$1.1 \cdot 10^{4}$			= k(CO(O ⁻)C(OH)(OO [•])CO(O ⁻))
$CO(O^{-})C(OH)(OO^{-})CO(O^{-}) + OH^{-} \rightarrow CO(O^{-})C(O^{-})(OO^{-})CO(O^{-}) + H_{2}O$		4.0 10 ⁹			
$CO(O^{-})C(O^{-})CO(O^{-}) \rightarrow CO(O^{-})COCO(O^{-}) + O_{2}^{\bullet}$		0			1
$CO(O^{-})C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-}) + OH^{-} \rightarrow CO(O^{-})COCO(O^{-}) + O_{2}^{\bullet^{-}} + H_{2}O$	R(48)	4.0·10 ⁹			= k(CH ₃ CH(OH)(OO [•]) + OH ⁻)
$CO(O^{-})C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-}) \rightarrow CO(O^{-})COCO(O^{-}) + HO_{2}^{\bullet}$	R(49)	$1.1 \cdot 10^{4}$		Schuchmann et al.,	
				1995	
Oxidation of mesoxalic acid (or ketomalonic acid)					19
CO(OH)C(OH)(OH)CO(OH) + HO [•] → CO(OH)C(O [•])(OH)CO(OH) + H ₂ O		$1.4 \ 10^{8}$			BR: 100%
$CO(OH)C(O^{\circ})(OH)CO(OH) \rightarrow CO(OH)CO(OH) + C^{\circ}O(OH)$		9			10 - 11
$C^{\circ}O(OH) + O_2 \rightarrow CO(OH)(OO^{\circ})$	5(50)	2.0.10			9
$CO(OH)C(OH)(OH)CO(OH) + HO \rightarrow CO(OH)CO(OH) + CO(OH)(OO) + H_2O - O_2$	R(50)	1.4 10-		Schaefer, 2012	
$CO(OH)COCO(O) + HO^{-} \rightarrow CO(OH)COCO(O^{-}) + OH$		3.2 10°			BR: 100%
$CO(OH)COCO(O) \rightarrow CO(OH)CO(OO^{*})$		2 0 10 ⁹			10 - 11
CO(OH)COCO(O+) + HO+ > CO(OH)CO(OO+) + CO + OH+ O	R(51)	2.0.10			20
$CO(OH)CO(O(0) + HO^{*} \rightarrow CO(OH)CO(O(0) + HO^{*})$	N(JT)	$1.4 10^8$			RB: 100%
$CO(OH)C(O^{*})(OH)CO(O^{*}) \rightarrow CO(OH)CO(O^{*}) + C^{*}O(OH)$		1.4 10			10 - 11
$C^{\circ}O(OH) + O_{2} \rightarrow CO(OH)(OO^{\circ})$		2.0·10 ⁹			9
$CO(OH)C(OH)(OH)CO(O^{-}) + HO^{\bullet} \rightarrow CO(OH)CO(O^{-}) + CO(OH)(OO^{\bullet}) + H_2O - O_2$	R(52)	1.4 10 ⁸		Schaefer, 2012	
$CO(0^{\circ})COCO(0^{\circ}) + H0^{\circ} \rightarrow CO(0^{\circ})COCO(0^{\circ}) + OH^{\circ}$		1.6 10 ⁸			BR: 100%
$CO(O^{-})COCO(O^{-}) \rightarrow CO(O^{-})C^{+}O + CO_{2}$					10 - 11
$CO(O^{-})C^{\bullet}O + O_2 \rightarrow CO(O^{-})CO(OO^{\bullet})$		2.0·10 ⁹			9
$CO(O^{-})COCO(O^{-}) + HO^{\bullet} \rightarrow CO(O^{-})CO(OO^{\bullet}) + CO_{2} + OH^{-} - O_{2}$	R(53)	1.6 10 ⁸		Schaefer, 2012	

1 - Non-limiting reaction following Bothe et al. (1978).

2 - We suppose that the HO₂ • elimination for CO(OH)(OO[•]) is similar to the one for RC(OH)(OH)(OO[•]) with the same rate constant equal to $1.0 \ 10^6 \ s^{-1}$.

3 - This reaction is non-limiting following Bothe et al. (1978). We consider a rate constant of $1.0 \ 10^6 \ s^{-1}$.

4 - The reactivity of the diacid form is neglected due to the very low pKa (~ 1.2).

5 - The equilibrium constants are from Martell and Smith (1977). $\log K(CO(O^{-})CO(O^{-}) + Fe^{3+} \leftrightarrow [Fe(C_2O_4)]^{+}) = 9.4$; $\log K(2 CO(O^{-})CO(O^{-}) + Fe^{3+} \leftrightarrow [Fe(C_2O_4)_2]^{-}) = 16.2$;

 $\log K(3 \text{ CO}(O^{-})\text{CO}(O^{-}) + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) = 20.4). We calculate the equilibrium constants : <math display="block">\log K(\text{CO}(O^{-})\text{CO}(O^{-}) + [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) = 6.8;$

 $\log K(CO(O^{-})CO(O^{-}) + [Fe(C_2O_4)_2]^{-} \leftrightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = 4.2$. With these equilibrium constants and the backward rate constant, we calculate the forward rate constants.

6 - Moorhead and Sutin (1966) measured rate constants for the equilibrium $Fe(OH)^{2^+} + CO(OH)CO(O^-) \leftrightarrow Fe(C_2O_4)^+ : k_{backward} = 3.0 \ 10^{-3} \ s^{-1} \ and \ k_{forward} = 2.0 \ 10^4 \ M^{-1} \ s^{-1}$. The equilibrium constant is similar to Martell and Smith (1977). We suppose that the rate constant of the reaction $[Fe(C_2O_4)]^+ \rightarrow CO(O^-)CO(O^-) + Fe^{3^+}$ is equal to 3.0 $10^{-3} \ s^{-1} \ s^{-1}$. The equilibrium constant is similar to Martell and Smith (1977). We suppose that the rate constant of the reaction $[Fe(C_2O_4)]^+ \rightarrow CO(O^-)CO(O^-) + Fe^{3^+}$ is equal to 3.0 $10^{-3} \ s^{-1} \ s^{-1}$.

7 - The hydration constants are 1.1 10³ for glyoxylic acid and 1.65 10¹ for glyoxylate. We therefore consider only the reactivity of the hydrated forms.

8 - Branching ratios are calculated by the SAR from Doussin and Monod (2013).

9 - We assumed a fast rate constant equal to 2.0 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ based on values compiled in Neta et al. (1990). This reaction is not a rate-determining step.

10 - Hilborn and Pincock (1991) showed that acyl alkoxyl radical $RCO(O^{\bullet})$ are fragmented with a rate constant around 1.0 10^9 s^{-1} . We assumed that the alkoxy fragmentation is non limiting.

11 - For alkoxyl radical, we assume an electron transfer reaction. When an oxygenated functional group is in β -position, we assume a fragmentation of the corresponding c-c bond. When there are two oxygenated function in β -position, we assume that the fragmentation occurs in priority on the C-CO(OH) bond.

12 - The values from Ervens et al. (2003) was corrected following Shaeffer (2012).

13 - The oxidation by the radicals (NO₃[•], SO₄^{•-}, Cl[•], Cl₂^{•-}, CO₃^{•-}) is supposed to produce the same R(OO[•]) as the oxidation by HO[•] with the same branching ratios. The electron transfer pathways are not considered for these radicals.

14 - Branching ratios are calculated by the SAR from Doussin and Monod (2013) : 69% for (OH), 24% for CH on CH(OH)(OH) and 7% for the electron-transfer. The 2 first pathways are considered corresponding to 93% of the total reactivity. They have been recalculated to 74/26%.

15 - Von Sonntag (1987) et Schuchmann and Von Sonntag (1988) have shown that the HO_2^{\bullet} elimination for RC(OH)(OH)(OO^{\bullet}) species is fast. This is confirmed by Mc Elroy and Waygood (1991) for hydrated formaldehyde. We supposed a kinetic constant equal to 1.0 10^6 s^{-1} .

16 - Branching ratios are calculated by the SAR from Doussin and Monod (2013) : 11% for CH on CH(OH) and 89% for OH on CH(OH). The 2 pathways are considered corresponding to 100% of the total reactivity.

17 - Branching ratios are calculated by the SAR from Doussin and Monod (2013) : 11% for CH on CH(OH), 43% for OH on CH(OH) and 46% for the electron-transfer on CO(O⁻). The 3 pathways are considered corresponding to 100% of the total reactivity.

18 - Branching ratios are calculated by the SAR from Doussin and Monod (2013) : 13% for CH on CH(OH), 27% for OH on CH(OH) and 60% for the electron-transfer on CO(O⁻). The 3 pathways are considered corresponding to 100% of the total reactivity.

19 - The hydration constant of the acid form CO(OH)COCO(OH) is measured at 100 by Le Henaff (1968). We only consider the reactivity of the hydrated form. For the monoanion CO(OH)COCO(O-), the hydration constant is equal to 2.4; the hydrated form represents 71% of the total species. Therefore, we consider the reactivity of the hydrated and non-hydrated forms. For the di-anion CO(O⁻)COCO(O⁻), the hydration constant is low and estimated at 1.6 10⁻² by GROMHE. We only consider the reactivity of the nonhydrated form.

20 - Rate constant calculated from Doussin and Monod (2013).

References:

Bell, R. P.: The reversible hydration of carbonyl compounds, in: Advances in physical organic chemistry, 1-29, 1966.

Bothe, E., Schuchmann, M. N., Schulte-Frohlinde, D., and Von Sonntag, C.: HO₂ Elimination from α-hydroxyalkylperoxyl radicals in aqueous solution, Photochem. Photobiol., 28, 639-643, 1978.

DeCosta, D. P., and Pincock, J. A.: Control of product distribution by Marcus type electron-transfer rates for the radical pair generated in benzylic ester photochemistry, J. Am. Chem. Soc., 111, 8948-8950, 1989.

Doussin, J. F., and Monod, A.: Structure–activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of carbonyl compounds in the aqueous phase, Atmos. Chem. Phys., 13, 11625-11641, 2013.

Hilborn, J. W., and Pincock, J. A.: Rates of decarboxylation of acyloxy radicals formed in the photocleavage of substituted 1-naphthylmethyl alkanoates, J. Am. Chem. Soc., 113, 2683-2686, 1991.

Le Henaff, P.: Methodes d'étude et propriétés des hydrates hémiacétals et hémithioacétals dérivés des aldéhydes et cétones, P. Bull. Soc. Chim. Fr., 11, 4687-4698, 1968.

McElroy, W. J., and Waygood, S. J.: Oxidation of formaldehyde by the hydroxyl radical in aqueous solution, J. Chem. Soc. Far. Trans., 87, 1513-1521, 1991.

Monod, A., Chevallier, E., Durand Jolibois, R., Doussin, J. F., Picquet-Varrault, B., and Carlier, P.: Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 41, 2412-2426, 2007.

Neta, P., Huie, R., and Ross, A.: Rate constants for reactions of peroxyl radicals in fluid solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, 413, 1990.

Padmaja, S., Neta, P., and Huie, R. E.: Rate constant for some reactions of inorganic radicals with inorganic ions. Temperature dependence and solvent dependence, J. Phys. Chem., 25, 445-455, 1993.

Piesiak, A., Schuchmann, M. N., Zegota, H., and von Sonntag, C.: ß-Hydroxyethylperoxyl radicals: A study of the y-radiolysis and pulse radiolysis of ethylene in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch., 39b, 1262-1267, 1984.

Pocker, Y., Meany, J. E., Nist, B. J., and Zadorojny, C.: Reversible hydration of pyruvic acid. I. Equilibrium studies, J. Phys. Chem., 73, 2879-2882, 1969.

Pressman, D., and Lucas, H. J.: Hydration of unsaturated compounds. XI. Acrolein and acrylic acid, J. Am. Chem. Soc., 64, 1953-1957, 1942.

Schuchmann, M. N., Zegota, H., and Von Sonntag, C.: Acetate peroxyl radicals O₂CH₂CO₂: A study on the γ-radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions, Z. Naturforsch., 40b, 215-221, 1985.

Von Sonntag, C.: The chemical basis of radiation biology, Taylor & Francis, 1987.

Von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M. N., and Schuchmann, H.-P.: The fate of peroxyl radicals in aqueous solution, W. Sci. and Tech., 35, 9-15, 1997.

Schuchmann, M. N., and Von Sonntag, C.: The rapid hydration of the acetyl radical. A pulse radiolysis study of acetaldehyde in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., 110, 5698-5701, 1988.

Zegota, H., Schuchmann, M. N., and Von Sonntag, C.: Elucidation of the mechanism of peroxyl radical reactions in aqueous solutions using the pulse radiolysis technique, J. Radioanal. Nucl. Chem., 101, 199-207, 1986b.

Equilibria					
Species		$\mathrm{K}_\mathrm{a}\mathrm{or}\mathrm{K}_\mathrm{h}$	-ΔH/R	References	Notes
C1 compounds			(K)		
Formic acid					
$(HO(OH) \leftrightarrow CHO(O^{-}) + H^{+}$	T(1)	$1.8 \ 10^{-4}$	150	Prue and Read. 1966	
$CO(OH)(OO^{\bullet}) \leftrightarrow CO(O^{\bullet})(OO^{\bullet}) + H^{+}$	T(2)	1.8 10 ⁻⁴	150		1
	1(2)				$= K_a(CHO(O^{-})/CHO(OH))$
C2 compounds					
Oxalic acid		_			
$CO(OH)CO(OH) \longleftrightarrow CO(O) + H^{+}$	T(3)	5.6 10 ⁻²		Martell and Smith, 1977	
$CO(OH)CO(O^{-}) \leftrightarrow CO(O^{-})CO(O^{-}) + H^{+}$	T(4)	5.4 10 ⁻⁵		Martell and Smith, 1977	
Glyoxylic acid					
$CHOCO(OH) \leftrightarrow CHOCO(O^{-)} + H^{+}$	T(5)	6.6 10-4		Buxton et al., 1997	
$CHOCO(OH) + H_2O \leftrightarrow CH(OH)(OH)CO(OH)$	T(6)	$1.1\ 10^{3}$		Tur'yan, 1998	
$CHOCO(O^{-}) + H_2O \leftrightarrow CH(OH)(OH)CO(O^{-})$	T(7)	1.7 10		Tur'yan, 1998	
$CO(OH)CO(OO^{\bullet}) \leftrightarrow CO(O^{\bullet})CO(OO^{\bullet}) + H^{+}$	T(8)	6.6 10 ⁻⁴			1
	T(0)	1 1 10 ³			= K _a (CHOCO(O)/CHOCO(OH))
$CO(OH)CO(OO) + H_2O \leftrightarrow CO(OH)C(OH)(OH)(OO)$	1(9)	1.1 10			= K. (CHOCO(OH)/CH(OH)(OH)CO(OH)) T
$CO(O^{-})CO(OO^{\bullet}) + H_2O \leftrightarrow CO(O^{-})C(OH)(OH)(OO^{\bullet})$	T(10)	1.7 10 ¹			$= K_{h}(CHOCO(O^{-})/CH(OH)(OH)(OO(O^{-}))$
C3 compounds					
Tartronic acid		-3			
$CO(OH)CH(OH)CO(OH) \leftrightarrow CO(OH)CH(OH)CO(O) + H'$	T(11)	3.8·10 ⁻⁵		Lide, 2005	
$CO(OH)CH(OH)CO(O') \leftrightarrow CO(O')CH(OH)CO(O') + H'$	T(12)	$2.9 \cdot 10^{-3}$		Lide, 2005	
$CO(OH)C(OH)(OO)CO(OH) \leftrightarrow CO(OH)C(OH)(OO)CO(O) + H^{-}$	1(13)	3.8.10			$\frac{1}{2}$
$CO(OH)C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-}) \leftrightarrow CO(O^{-})C(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{-}) + H^{+}$	Т(14)	2 9·10 ⁻⁵			$= \kappa_{a}(CO(OH)CH(OH)CO(OH)/CO(OH)CH(OH)CO(OH))$ 1
	(1)	2.5 10			= $K_a(CO(OH)CH(OH)CO(O^{-})/CO(O^{-})CH(OH)CO(O^{-}))$
Mesoxalic acid					
$CO(OH)C(OH)(OH)CO(OH) \leftrightarrow CO(OH)C(OH)(OH)CO(O^{-}) + H^{+}$	T(15)	3.2·10 ⁻³		Albalat et al., 1989	
$CO(OH)C(OH)(OH)CO(O^{-}) \leftrightarrow CO(O^{-})C(OH)(OH)CO(O^{-}) + H^{+}$	T(16)	1.3·10 ⁻⁴		Albalat et al., 1989	
$CO(OH)COCO(OH) + H_2O \leftrightarrow CO(OH)C(OH)(OH)CO(OH)$	T(17)	1.0 10 ²		Le Henaff, 1968	
$CO(OH)COCO(O^{-}) + H_2O \leftrightarrow CO(OH)C(OH)(OH)CO(O^{-})$	T(18)	2.4		Estimated with	
		1 5 1 5 -2		GROMHE	
$CO(O)CO(O) + H_2O \leftrightarrow CO(O)C(OH)(OH)CO(O)$	1(19)	1.6 10		Estimated with GROMHE	

1 - For peroxy radicals, we assumed that the acidity constant is similar to the parent species.

Henry's law constants

Species		H (298K) (M atm ⁻¹)	-∆H/R (K)	References	Notes
C1 compounds					
Formic acid					
СНО(ОН)	T(20)	8.9 10 ³	6100	Johnson et al., 1996	
C2 compounds					
Oxalic acid					
CO(OH)CO(OH)	T(21)	5.0 10 ⁸		Saxena and Hildemann, 1996	
Glyoxylic acid					
СНОСО(ОН)	T(22)	9.0 10 ³		Saxena and Hildemann, 1996	1
C3 compounds					
Tartronic acid					
CO(OH)CH(OH)CO(OH)	T(23)	$1.0 \ 10^7$		Estimated	2 - 3
Mesoxalic acid					
CO(OH)COCO(OH)	T(24)	2.7 10 ¹⁰		Estimated	1 - 2 - 3

1 - Effective Henry's law constant.

2 - Estimated by the SAR GROMHE (Raventos-Duran et al., 2010).

3 - When unavailable, the temperature dependence (enthalpy of dissolution) is set at 50 kJ mol⁻¹; - Δ H/R = 6014 K.

References:

Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., and Aumont, B.: Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, Atmos. Chem. Phys., 10, 7643-7654, 2010.

Accommodation coefficients

Species		α	-ΔH	-∆S	References	Notes
		(298K)	(J/mol)	(J/mol/K)		
C1 compounds		1				
Formic acid						
СНО(ОН)		1.5 10 ⁻²	3.3 10 ⁴	1.5 10 ²	Davidovits et al., 2011	
C2 compounds						
Oxalic acid						
CO(OH)CO(OH)	T(18)	5.0 10 ⁻²			Estimated	2
Glyoxylic acid						
СНОСО(ОН)	T(19)	5.0 10 ⁻²			Estimated	2
C3 compounds		1				
Tartronic acid						
CO(OH)CH(OH)CO(OH)	T(42)	5.0 10 ⁻²			Estimated	2
Mesoxalic acid						
CO(OH)COCO(OH)	T(43)	5.0 10 ⁻²			Estimated	2

1 - α can be calculated with ΔH and ΔS; this allows considering the temperature dependency of α following Jayne et al. (1997): $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

2 - Estimated equal 5.0 10-2 following Lelieveld and Crutzen (1991) and Davidovits et al. (2011).

References:

Davidovits, P., Kolb, C. E., Williams, L. R., Jayne, J. T., and Worsnop, D. R.: Update 1 of: Mass accommodation and chemical reactions at gas–liquid interfaces, Chem. Rev., 111, 2011. Lelieveld, J., and Crutzen, P. J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, J. Atmos. Chem., 12, 229-267, 1991.

REFERENCES

Buxton, G. V., Bydder, M., Salmon, G. A., and Williams, J.: The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution, Part III. The reactions of Cl with solutes, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 237-245, 2000. Chevallier, E., Jolibois, R. D., Meunier, N., Carlier, P., and Monod, A.: "Fenton-like" reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe²⁺ in liquid aerosols under tropospheric conditions, Atmos. Environ., 38, 921-933, 2004.

Chin, M., and Wine, P. H.: A temperature-dependent competitive kinetics study of the aqueous-phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid, and hydrated formaldehyde, in: Aquatic and Surface Photochemistry, CRC, Boca Raton, 85-98, 1994.

Ervens, B., Gligorovski, S., and Herrmann, H.: Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 2003.

Exner, M., Herrmann, H., and Zellner, R.: Rate constants for the reactions of the NO₃ radical with HCOOH/HCOO⁻ and CH₃COOH/CH₃COO⁻ in aqueous solution between 278 and 328 K, J. Atmos. Chem., 18, 359-378, 1994.

Faust, B. C., and Zepp, R. G.: Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, Environ. Sci. Tech., 27, 2517-2522, 1993.

Grgić, I., Podkrajšek, B., Barzaghi, P., and Herrmann, H.: Scavenging of SO₄ radical anions by mono- and dicarboxylic acids in the Mn(II)-catalyzed S(IV) oxidation in aqueous solution, Atmos. Environ., 41, 9187-9194, 2007.

Herrmann, H., and Zellner, R.: Reaction of NO₃ radicals in aqueous solution, in: N-Centered Radicals, edited by: Alfassi, Z., Wiley, London, 291-343, 1998.

Hislop, K. A., and Bolton, J. R.: The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H₂O₂ system, Environ. Sci.Tech., 33, 3119-3126, 1999.

Jacobi, H. W., Herrmann, H., and Zellner, R.: Kinetic investigation of the Cl₂ radical in the aqueous phase, in: Air Pollution research Report 57: Homogenous and heterogenous chemical processes in the troposphere, edited by: Becker, K. H., CEC, Brussels, 1996.

Jacobi, H. W., Wicktor, F., Herrmann, H., and Zellner, R.: A laser flash photolysis study of reactions of the Cl₂⁻ radical anion with oxygenated hydrocarbons in aqueous solution, Inter. J. Chem. Kin., 31, 169-181, 1999. Jacobsen, F., Holcman, J., and Sehested, K.: Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water, Intern. J. Chem. Kin., 30, 215-221, 1998.

Johnson, B. J., Betterton, E. A., and Craig, D.: Henry's law coefficients of formic and acetic acids. J. Atmos. Chem., 24, 113-119, 1996.

Long, Y., Charbouillot, T., Brigante, M., Mailhot, G., Delort, A.-M., Chaumerliac, N., and Deguillaume, L.: Evaluation of modeled cloud chemistry mechanism against laboratory irradiation experiments: The H_xO_y/iron/carboxylic acid chemical system, Atmos. Environ., 77, 686-695, 2013.

Martell, A. E., and Smith, R. M.: Critical stability constants. Volume 3 : Other organic ligands., Plenum, New York, 1977.

Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D., and Wortham, H.: Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications, Atmos. Environ., 39, 7667-7688, 2005.

Moorhead, E. G., and Sutin, N.: Rate and equilibrium constants for the formation of the monooxalate complex of iron(III), Inorg. Chem., 5, 1866-1871, 1966.

Mulazzani, Q. G., D'Angelantonio, M., Venturi, M., Hoffman, M. Z., and Rodgers, M. A. J.: Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe, J. Phys. Chem., 90, 5347-5352, 1986.

Neta, P., Huie, R., and Ross, A.: Rate constants for reactions of peroxyl radicals in fluid solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, 413, 1990.

Schaefer, T.: Kinetische und mechanistische Untersuchungen der radikalischen Oxidation organischer kurzkettiger Carbonylverbindungen in wässriger Lösung (Kinetic and mechanistic investigations of the radical oxidation of organic short-chain carbonyl compounds in the aqueous phase), Faculty of Chemistry and Mineralogy of the University of Leipzig, Leipzig, 174 pp., 2012.

Schaefer, T., van Pinxteren, D., and Herrmann, H.: Multiphase chemistry of glyoxal: revised kinetics of the alkyl radical reaction with molecular oxygen and the reaction of glyoxal with OH, NO₃, and SO₄ in aqueous solution, Environmental Science and Technology, 49, 343-350, 10.1021/es505860s, 2014.

Schöne, L., and Herrmann, H.: Kinetic measurements of the reactivity of hydrogen peroxide and ozone towards small atmospherically relevant aldehydes, ketones and organic acids in aqueous solutions, Atmos. Chem. Phys., 14, 4503-4514, 2014.

Zellner, R., Herrmann, H., Exner, M., Jacobi, H. W., Raabe, G., and Reese, A.: Formation and reactions of oxidants in the aqueous phase, in: Heterogeneous and liquid phase processes, edited by: Warneck, P., 146-152, 1996.
Résumé

Le rôle des nuages sur la composition chimique atmosphérique est encore mal connu. Les composés chimiques présents sous forme de particules et de gaz sont transformés efficacement lors de leur passage dans le nuage par des processus photochimiques et microbiologiques. Les objectifs de ce travail de thèse étaient d'analyser l'efficacité de ces processus dans la transformation des composés chimiques à l'aide du modèle multiphasique de chimie du nuage CLEPS (CLoud Explicit Physico-chemical Scheme). Le premier travail a consisté à étudier la capacité oxydante du nuage sur la base de comparaisons entre des données expérimentales et simulées de vitesses de production du radical HO[•] pour des eaux nuageuses prélevées au puy de Dôme. Ces comparaisons ont montré que la photoréactivité du fer comme source de ce radical est surestimée par le modèle. Cela provient de la complexation du fer dans les échantillons naturels qui n'est pas considérée dans le modèle. Le modèle a également montré que la photolyse du peroxyde d'hydrogène représente la voie majoritaire dans la formation des radicaux HO'. Dans un second temps, les hypothèses formulées lors de la construction du nouveau mécanisme chimique en phase aqueuse CLEPS ont été validées par le biais d'expériences d'irradiation sur un composé cible, l'acide tartronique, réalisées en laboratoire et simulées avec le modèle. Le travail expérimental a confirmé la formation de l'acide glyoxylique prédite par le mécanisme en phase aqueuse du modèle. Ce dernier reproduit l'évolution temporelle des concentrations en acide tartronique et de son premier produit d'oxydation, l'acide glyoxylique mais sous-estime la formation de l'acide formique qui est un des produits finaux de l'oxydation de l'acide tartronique. Enfin, le modèle a été développé pour prendre en compte des vitesses de biodégradation mesurées en laboratoire. Le modèle permet de comparer l'efficacité des processus radicalaire et microbiologique dans la dégradation de quatre espèces chimiques en testant l'effet de paramètres environnementaux clés (température, flux actinique). L'activité biologique a été reconnue comme plus efficace dans le scénario estival que dans le cas hivernal et la contribution des microorganismes la nuit est dominante pour les deux scénarios. Un test de sensibilité a démontré que la contribution de l'activité microbienne dans la dégradation des composés chimiques est fortement accrue par rapport à la réactivité photochimique lorsque le fer est entièrement complexé.

Mots clés: Nuage, chimie multiphase atmosphérique, modélisation, photochimie, microbiologie.

Abstract

The role of clouds on the atmospheric chemical composition is still poorly known. The chemical compounds under the form of particles and gases are efficiently transformed in the cloud by photochemical and microbiological processes. The thesis objectives were to analyze the efficiency of these processes in the transformations of the chemical compounds using the multiphase cloud chemistry model CLEPS (CLoud Explicit Physico-chemical schema). The first work consisted in studying the cloud oxidizing capacity based on comparisons between HO' radical production rates for irradiated cloud water sampled at the puy de Dôme station determined experimentally in the lab data and modeled with CLEPS. These comparisons showed that the model overestimates the contribution of the iron photolysis in the production of HO' radicals. This is due to the complexation of iron in cloud water samples that is not considered in the model due to the lack of data. The model also showed that the photolysis of hydrogen peroxide represents the major source of the HO' radicals in the aqueous phase. Secondly, the new protocol for cloud aqueous phase oxidation of organic compounds developed to build the CLEPS model was validated based on irradiation experiments of a target compound, the tartronic acid that were simulated by the model. The experimental work confirmed the formation of glyoxylic acid predicted by the aqueous phase mechanism in the model. It reproduces the temporal evolution of the concentrations of tartronic acid and of its first oxidation product, the glyoxylic acid but underestimates the formation of formic acid which is one of final products of the tartronic acid oxidation. Finally, the model was developed to take into account biodegradation rates measured in the laboratory. The model allows comparing the efficiency of the chemical and microbiological processes for the degradation of four chemical species and testing the effect of key environmental parameters (temperature, actinic flow). The biological activity was recognized as more effective in the summer case than in the winter case and the contribution of microorganisms the night is dominant for both scenarios. A sensitivity test demonstrated that the contribution of the microbial activity in the degradation of the chemical compounds is strongly increased in comparison with the photochemical reactivity when the iron is supposed to be totally complexed.

Keywords: Cloud, atmospheric multiphase chemistry, modelling, photochemistry, microbiology.