HAL
open science

Formation et vieillissement des aérosols : impact de la photochimie hétérogène

Marie Roveretto

To cite this version:

Marie Roveretto. Formation et vieillissement des aérosols : impact de la photochimie hétérogène. Catalyse. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1346 . tel-02502355

HAL Id: tel-02502355

https://theses.hal.science/tel-02502355

Submitted on 9 Mar 2020

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.

N° d'ordre NNT : 2019LYSE1346

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de chimie de Lyon
ED 206

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 20/12/19, par :

Marie Roveretto

Formation et vieillissement des aérosols : impact de la photochimie hétérogène

---

Devant le jury composé de :

Pr. Didier LÉONARD	Université Claude Bernard Lyon 1	Examinateur
Pr. Denis PETITPREZ	Université de Lille	Rapporteur
Pr. Karine DESBOEUFS	Université Paris Diderot	Rapporteure
Dr. Stéphanie ROSSIGNOL	Université d'Aix-Marseille	Examinatrice
Dr. Emilie PERRAUDIN	EPOC, CNRS, Bordeaux	Examinatrice
Pr. Marcello BRIGANTE	Université Clermont Auvergne	Examinateur
Dr. Christian GEORGE	IRCELYON, CNRS, Lyon	Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Jean-François MORNEY
Directrice Générale des Services	M. Damien VERHAEGHE

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Doyen : M. Gilles RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
UFR d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. Xavier PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GISELER
Département GEP	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
UFR - Faculté des Sciences	Administrateur provisoire : M. Bruno ANDRIOLETTI
UFR (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme. Isabelle DANIEL
Ecole polytechnique Universitaire Lyon 1	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
ESPE	Administrateur provisoire : M. Pierre CHAREYRON

Remerciements

Ce travail de thèse a été financé par la région Auvergne-Rhône-Alpes et a été réalisé au sein de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de LYON (IRCELYON), Unité Mixte de Recherche (UMR 5256) Université Claude Bernard Lyon 1 – CNRS, au sein de l'équipe CAractérisation et REmédiation des polluants dans l'air et l'eau (CARE).

Je voudrais tout d'abord remercier les rapporteurs de cette thèse Denis Petitprez et Karine Desboeufs pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'associe à ces remerciements Emilie Perraudin, Stéphanie Rossignol, Marcello Brigante et Didier Léonard pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Christian George, pour la confiance qu'il m'a accordée et l'autonomie qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail doctoral. J'ai acquis une maturité scientifique pendant cette thèse et je lui en suis profondément reconnaissante.

Je remercie Chunlin Li avec qui j'ai participé à la campagne au Cap-Vert ainsi que Xinke Wang, Sanja Frksa Milosavljeviç et Abra Peneziç pour leur collaboration sur la campagne « phytoplanctons ».

Un grand merci à Najoua Labjar avec qui je me suis sentie moins seule devant mes problèmes de balance de Langmuir pendant sa venue ; ces quelques mois se sont révélés très fructueux tant au niveau scientifique qu'au niveau relationnel.

Je tiens à remercier les permanents de l'équipe CARE avec qui j'ai pu travailler ou échanger pendant ces trois années : Antoinette Boréave, Corinne Emmelin, Philippe Vernoux, Sonia Gil, Angel Caravaca, Sébastien Perrier, Matthieu Riva, Stéphane Dumas, Pierrick Peixoto et Nicolas Charbonnel (merci de m'avoir accueillie dans ton bureau pendant la rédaction). Merci également à Anne-Marie Grézaud, Sébastien Albert, Narayman El-Jerrari, Marie-Laure Venditti, Christine Babolat, Géraldine Chapuis pour m'avoir aidée et spécialement à Christine Delbecque qui m'a ouvert son bureau de nombreuses fois pour répondre à mes questions.

Je remercie Ludovic Fine et Corinne Ferronato pour nos discussions et nos repas partagés, qui vont me manquer.

Je voudrais remercier toutes les personnes que j'ai croisées au cours de ma thèse avec qui j'ai passé des bons moments, qui ont pu m'aider ou me soutenir à un moment donné : Nathalie, Martin, Milena, Dandan, David, Ibrahim, Antoine, Bastien, Clément, Walhid, Achraf, Letizia, Carmen, Rachel et Sophie (nos pauses fruits de 16H vont me manquer) et également ceux du cinquième étage : Géraldine, Alvaro, Paola, Ioanna, Guillaume, Marième et Thomas.

Merci à Guy Raffin qui m'a donné le courage et la confiance de continuer en thèse après mon stage de master réalisé dans son laboratoire.

Un grand merci à ma famille et mes amis pour leur patience et leur soutien pendant ces trois ans. Merci à ma cousine, Pauline, pour nos longues discussions. Un immense merci à mes parents qui m'ont toujours encouragée dans la poursuite de mes études et sans qui je n'aurais pas eu la chance de faire ces études supérieures (un merci supplémentaire pour la relecture fastidieuse de la thèse). J'ai une pensée spéciale pour toi, mamie, qui n'a sans cesse pensé à moi et surtout à la fin de la thèse ; tu avais hâte que ce soit fini tout comme moi. Aujourd'hui tu serais soulagée et contente pour moi, je le sais.

Enfin, merci Arthur, mon futur mari, pour ton incroyable soutien et ta confiance en moi.

Résumé

Les interfaces sont omniprésentes dans l'environnement et, de plus, de nombreux processus atmosphériques clés, comme les dépôts de gaz, la formation d'aérosols et de nuages, sont à un stade ou à un autre, fortement touchés par les processus physiques et chimiques qui se produisent au niveau de ces interfaces. Malheureusement, ces réactions hétérogènes ne sont pas entièrement comprises à ce jour ce qui limite notre capacité à simuler et quantifier l'impact des aérosols du fait de grandes incertitudes quant à leur formation et leur évolution dans la troposphère. Ce travail de thèse se propose donc d'améliorer nos connaissances sur les réactions photochimiques aux interfaces air/liquide afin d'obtenir une compréhension fondamentale des processus sous-jacents, ce qui pourrait être crucial pour l'évaluation de leurs impacts atmosphériques. Premièrement la réactivité de l'acide stéarique à l'interface air/eau sous irradiation a été étudiée dans différentes matrices grâce un outil très sensible, la balance de Langmuir. Nous avons observé la dégradation des monocouches d'acide stéarique sous irradiation et ce même en l'absence de photosensibilisateur. Les expériences réalisées avec des monocouches dans différents états de surface indiquent que la pression de surface exerce une influence sur cette réactivité. Le couplage APCI-Orbitrap a été utilisé pour détecter et identifier des composés halogénés produits à partir d'une solution irradiée contenant un photosensibilisateur à savoir l'acide 4-benzoylbenzoïque. Les effets de l'octanol comme surfactant et de l'acide citrique comme donneur de protons sur ces réactions photosensibilisées ont également été examinés. De plus, la formation d'aérosols secondaires et leur vieillissement en milieu marin (au Cap-Vert) ont été étudiés sous différents aspects. Les expériences démontrent clairement l'existence de processus photosensibilisés à l'interface air/mer en tant que source d'aérosols secondaires marins. Pour finir, des travaux sur la photochimie de la matière organique issue de phytoplanctons ont permis de récolter des informations sur leur réactivité dans la phase liquide. Globalement, les résultats obtenus durant cette thèse montrent que la photochimie étudiée ici peut avoir une incidence importante sur la microcouche superficielle des océans et, par extension, sur les aérosols marins.

Mots-clés : chimie atmosphérique, interface air/eau, microcouche superficielle, surfactant, composés organiques volatils, aérosols, spectrométrie de masse, balance de Langmuir.

Abstract

Interfaces are ubiquitous in the environment, and in addition many key atmospheric processes, such as gas deposition, aerosol and cloud formation are, at one stage or the other, strongly affected by physical and chemical processes occurring at interfaces. Unfortunately, these heterogeneous reactions are not fully understood to date and limit our ability to simulate and quantify the impact of aerosols due to large uncertainties in their formation and their evolution in the troposphere. This thesis aims to improve our knowledge about photochemical reactions at the air/liquid interfaces, which could be crucial for the assessment of their atmospheric impacts. Firstly, the reactivity of stearic acid at the air/water interface under irradiation was studied in different matrices thanks to a very sensitive tool, the Langmuir trough. We observed that monolayers of stearic acid undergo degradation under irradiation, even in the absence of photosensitizers. Experiments with monolayers in different surface states indicate that surface pressure influences this reactivity. APCI-Orbitrap coupling was used to detect and identify halogenated compounds produced from an irradiated solution containing a photosensitizer, 4-benzoylbenzoic acid. The effects of octanol as a surfactant and citric acid as a proton donor on these photosensitized reactions were also examined. In addition, the formation of secondary aerosols and their aging in the marine environment (at Cape-Verde) were studied in different conditions. The experiments clearly demonstrate the existence of photosensitized processes at the air/sea interface as a source of marine secondary aerosols. Finally, work on the photochemistry of organic matter from phytoplanktons gave information on their reactivity in the liquid phase. Overall, the results obtained during this thesis show that the photochemistry studied here can have a significant impact on the superficial microlayer of the oceans and, by extension, on marine aerosols.

Keywords: atmospheric chemistry, air/water interface, superficial microlayer, surfactant, volatile organic compounds, aerosols, mass spectrometry, Langmuir trough.

Table des matières

Résumé i

Abstract iii

Introduction 1

Chapitre I : Contexte scientifique 5

I.1 L'atmosphère 5

I.1.1 Structure 5

I.1.2 La composition chimique de l'atmosphère 6

I.2 Les aérosols atmosphériques 7

1.2.1 Formation des aérosols 7

I.2.2 Différentes sources d'aérosols 9

1.2.3 Composition chimique des aérosols 10

I.2.4 Impacts des aérosols 11

I.3 La microcouche superficielle 13

1.3.1 Définition et composition 14

1.3.2 L'influence de la microcouche superficielle sur les échanges air/mer 15

1.3.3 La photochimie de la microcouche superficielle 17

I.4 Photochimie atmosphérique 18

I.4.1 Irradiation solaire 18

I.4.2 Bases de la photochimie/photophysique 19

I.4.3 Réactions photosensibilisées 22

1.4.4 Réactions hétérogènes photochimiques 24

I.5 But de la thèse 27

I.6 Références 29

Chapitre II : Matériel et méthodes 39

II.1 Balance de Langmuir 39

II.1.1 Dispositif expérimental 39

II.1.2 Théorie 40

II.1.3 Montage et méthode utilisés 46

II.2 Techniques de spectrométrie de masse 51

II.2.1 Chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution 51

II.2.2 Analyse en ligne en phase gazeuse par le couplage ionisation chimique à pression atmosphérique-Orbitrap 58
II.2.3 Spectromètre de masse haute résolution à transfert de proton 62
II.3 Production et détection d'aérosols 65
II.3.1 Le réacteur oxydant « potential aerosol mass » 65
II.3.2 Spectromètre de mobilité électrique et analyseur d'ozone 67
II.3.3 Montage utilisé pour la campagne de mesure au Cap-Vert 70
II.4 La photolyse laser 72
II.5 Produits chimiques utilisés 74
II.6 Références 75
Chapitre III : Etude photochimique de monocouches de surfactants réalisées avec une balance de Langmuir 81
III.1 Isothermes et relaxation naturelle de l'acide stéarique 81
III.1.1 Les isothermes 81
III.1.2 La relaxation de film de Langmuir 83
III.2 Etude de la stabilité de l'acide stéarique avec une balance de Langmuir sous irradiation selon la nature de la sous-phase 84
III.2.1 En présence de chlorure de sodium 84
III.2.2 En présence d'ions nitrate 86
III.2.3 En présence d'acides humiques 88
III.2.4 En présence d'acides humiques et de NaCl 90
III.2.5 En présence d'acides humiques, de NaCl, de NaBr et de NaI 91
III.2.6 En présence d'acides humiques, de NaCl et $NaNO_3$ 93
III.2.7 Discussion 94
III.3 Influence de la pression de surface sur la réactivité photochimique de l'acide stéarique 96
III.3.1 Etude dans la phase solide 96
III.3.2 Etude dans la phase liquide condensé 99
III.3.3 Discussion 103
III.4 Création de monocouches à partir de polymères 105
III.4.1 Isotherme d'un copolymère de polyméthacrylate de méthyle et de polystyrène 105
III.4.2 Essais de relaxation sous irradiation 106
III.5 Développement de protocoles pour caractériser les produits formés en phase liquide 106

III.5.1 Extraction par solvant 107
III.5.2 Extraction sur phase solide 107
III.6 Développement du système pour analyser la phase gazeuse 108
III.7 Conclusions 108
III.8 Références 110
Chapitre IV : Détection de composés organo-halogénés en phase gazeuse issus de réactions photochimiques à l'interface air/eau par couplage APCI-Orbitrap 115
IV.1 Etude de l'ionisation de composés halogénés avec le couplage APCI-Orbitrap 115
IV.1.1 Analyse des standards en mode négatif 116
IV.1.2 Analyse des standards en mode positif 117
IV.2 Détection de composés organiques halogénés produits sous irradiation 119
IV.2.1 En mode négatif 119
IV.2.2 En mode positif 121
IV.3 Proposition d'un mécanisme pour certains composés formés 125
IV.4 Influence de l'acide citrique sur l'émission de composés halogénés 128
IV.5 Influence de l'octanol sur l'émission de composés halogénés 129
IV.6 Conclusions 131
IV.7 Références 147
Chapitre V : Etude de la formation et du vieillissement d'aérosols en milieu marin 151
V.1 Formation d'aérosols secondaires et photochimie à l'interface air/mer au Cap-Vert 151
V.1.1 Informations sur le lieu de la campagne de mesures au Cap-Vert 151
V.1.2 Formation d'aérosols secondaires à partir d'air marin in situ 154
V.1.3 Influence de l'exposition aux radiaux OH et de la source d'air dans la formation d'aérosols secondaires à partir d'air marin 160
V.1.4 Formation d'aérosols secondaires à partir de composés organiques volatils issus des processus photochimiques à l'interface air/mer 162
V.1.5 Oxydation photochimique des aérosols marins 166
V.2 Etude de la photochimie à l'interface air/mer à partir d'espèces de phytoplancton marin 168
V.2.1 Informations sur l'étude et les échantillons 169
V.2.2 Résultats des analyses HPLC-MS selon les différents types d'échantillons irradiés 169
V.2.3 Perspectives 177
V.3 Conclusions 177

V.4 Références 249

Conclusions et perspectives 255

Annexes.....257

Annexe A : Spectres des sources d'irradiation 259

Annexe B : Exposition aux radicaux OH dans la chambre PAM 260

Annexe C : Paramètres physiques et météorologiques et composés détectés sur le site CVAO 261

Annexe D : Résultats détaillés sur la formation d'aérosols secondaires en fonction du niveau d'oxydation..... 264

Annexe E : Résultats et données relatifs à l'étude de la photochimie de la SML et de BLW 266

Liste des figures

Figure I-1 : Les différentes couches de l'atmosphère ainsi que le profil de température selon l'altitude (reproduit à partir de (Russell, 2015)). L'exosphère, la plus haute couche de l'atmosphère, considérée comme semblable à l'espace n'est pas représentée ici. 6
Figure I-2 : Schéma représentant le processus de formation d'un aérosol à partir de ses précurseurs gazeux. La première étape de nucléation forme des aérosols de petites tailles qui grandissent ensuite par coagulation et condensation (Delmas et al., 2007). 8
Figure I-3 : Schéma de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation extrait du livre : Measurement system evaluation for fugitive dust emissions detection and quantification (Watson et al., 2010). 9
Figure I-4 : Composition relative en matière organique (vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), ammonium (orange) et chlorures (violet) de la matière particulaire submicronique mesurée par spectrométrie de masse sur différents sites de mesures de type urbain (nom en noir), périurbain sous le vent de centres urbains majeurs (nom en noir) et rural (nom en marron) (Jimenez et al., 2009). 10
Figure I-5 : Forçage radiatif (RF) des principaux constituants de l'atmosphère (IPCC, 2013). 12
Figure I-6 : Représentation schématique de la SML (Engel et al., 2017). 15
Figure I-7 : Spectre du rayonnement solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (Brasseur and Solomon, 2005)..... 19
Figure I-8 : Diagramme de Jablonski (https://trends.directindustry.com/edinburgh-instruments/project-25178-193661.html)..... 20

Figure II-1 : Représentation de la balance de Langmuir KSV Nima Small. 40
Figure II-2 : Représentation schématique d'un surfactant. 41
Figure II-3 : Plaque de Wilhelmy immergée partiellement à la surface de l'eau. 43
Figure II-4 : Isotherme typique de compression d'un phospholipide. 46
Figure II-5 : Photographie du montage complet de la balance de Langmuir. 47
Figure II-6 : Isotherme de compression de l'acide stérique dans l'eau pure à 25 °C. 48
Figure II-7 : Schéma du dispositif d'irradiation comprenant une lampe xénon, un miroir et des filtres. 50
Figure II- 8 : Schéma de la source électrospray et du processus d'ionisation d'après le manuel du constructeur (https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html). 52
Figure II-9 : Schéma de l'Orbitrap Q-Exactive d'après le manuel du constructeur (https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html). 53

Figure II-10 : Simulation des ions dans l'Orbitrap. Figure extrait de l'article : Orbitrap Mass Analyzer – Overview and Applications in Proteomics (Scigelova and Makarov, 2006) (pages 16–21)..... 54
Figure II-11 : Principe de la source APCI..... 59
Figure II-12 : (a) source APCI, (b) source APCI modifiée. 60
Figure II-13 : Représentation schématique du montage utilisé pour le couplage APCI-Orbitrap. 62
Figure II-14 : Schéma du PTR-TOF-MS Jordan et al., 2009)..... 63
Figure II-15 : Montage de la mesure PTRMS avec la balance de Langmuir. 65
Figure II-16 : Schéma d'un SMPS avec un DMA modèle TSI 3080. 68
Figure II-17 : Schéma d'un UCPC. 69
Figure II-18 : Schéma du flux de l'échantillon dans un analyseur d'ozone Thermo 49i. 70
Figure II-19 : Schéma du montage utilisé avec le réacteur PAM pour l'étude photochimique en air marin. Les traits pleins montrent le système utilisé pour l'étude de la production photochimique à partir de SML comme précurseur pour la formation de particules. Les pointillés décrivent l'entrée de l'air ambiant permettant l'étude sur l'air marin et les particules de SML. 71
Figure II-20 : Schéma du dispositif pour la photolyse laser flash..... 74

Figure III-1 : Isotherme de l'acide stéarique dans 0,5 M de NaCl. 82
Figure III-2 : Isotherme de l'acide stéarique dans 10 $mg.L^{-1}$ d'acides humiques. 83
Figure III-3 : Relaxation de l'aire moléculaire moyenne relative à PS=20 $mN.m^{-1}$ dans 0,5 M NaCl à 25°C. 84
Figure III-4 : Schéma récapitulatif de la dégradation de l'acide stéarique en présence de NaCl seulement..... 85
Figure III-5 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 20 $mN.m^{-1}$..... 85
Figure III- 6 : Proposition de mécanisme réactionnel pour l'acide stéarique après son excitation vers l'état triplet (modifié d'après (Rossignol et al., 2016)..... 86
Figure III-7 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence de NaCl et de $NaNO_3$..... 87
Figure III-8 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl et 10 mM de $NaNO_3$ à PS= 20 $mN.m^{-1}$..... 88
Figure III-9 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques. 89
Figure III-10 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 $mg.L^{-1}$ d'acides humiques à PS= 20 $mN.m^{-1}$.. 89
Figure III-11 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques et de NaCl. 90

Figure III-12 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 mg.L-1 d'acides humiques et 0,5 M de NaCl à PS= 20 $mN.m^{-1}$. 91
Figure III-13 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques, de NaCl, de NaBr et de NaI. 92
Figure III-14 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 mg.L-1 d'acides humiques, 0,5 M de NaCl, 10 mM de NaBr, 1µM de NaI à PS= 20 $mN.m^{-1}$. 92
Figure III-15 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques, de NaCl et de $NaNO_3$. 93
Figure III-16 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 mg L^{-1} d'acides humiques, 0,5 M de NaCl, 10 mM de NaBr, 10 mM de $NaNO_3$ à PS= 20 $mN.m^{-1}$. 94
Figure III-17 : Diminution de l'aire moléculaire relative à PS =20 $mN.m^{-1}$ en fonction des différentes matrices : NaCl, AH (acides humiques), AH + Cl^-+ Br^- +I^-, NaCl+NO_3^- et AH+ Cl^- + NO_3^-. 95
Figure III-18 : Diminution de l'aire moléculaire relative en fonction des différentes matrices à PS =30 $mN.m^{-1}$. 96
Figure III-19 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0.5 M de NaCl, à PS= 40 $mN.m^{-1}$. 97
Figure III-20 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0.5 M de NaCl, à PS= 30 $mN.m^{-1}$. 98
Figure III-21 : Diminution de l'aire moléculaire relative en fonction des différentes pressions de surface (PS) dans 0,5 M de NaCl. 98
Figure III-22 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0,5 M de NaCl, à PS= 25 $mN.m^{-1}$. 99
Figure III-23 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0,5 M de NaCl, à PS= 22 $mN.m^{-1}$. 100
Figure III-24 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0,5 M de NaCl, à PS= 20 $mN.m^{-1}$. 101
Figure III-25 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0,5 M de NaCl, à PS= 17 $mN.m^{-1}$. 101
Figure III-26 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0,5 M de NaCl, à PS= 17 $mN.m^{-1}$. 102
Figure III-27 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans, 0,5 M de NaCl, à PS= 10 $mN.m^{-1}$. 103
Figure III-28 : Diminution de l'aire moléculaire relative dans 0,5 M de NaCl en fonction des différentes pressions de surface (PS) ; moyenne et incertitude sur la phase liquide condensé (en bleu), sur la phase solide (en vert). La valeur à PS= 10 $mN.m^{-1}$ a été exclue (en gris) de la moyenne LC du fait de sa trop grande incertitude par rapport aux autres valeurs de cette phase. 104

Figure III-29 : Isotherme de nanoparticules de PSMMA dans de l'eau pure à 25°C avec 12 µL à 2 mg.mL^{-1}. 106

Figure IV-1 : Spectre de masse de l'analyse du 1-bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$) en mode négatif. 116
Figure IV-2 : Spectre de masse de l'analyse du 1,5-diiodonpentane ($C_5H_{10}I_2$) en mode négatif. 116
Figure IV-3 : Spectre de masse de l'analyse du 1-bromopinacolone ($C_6H_{10}BrO$) en mode négatif. 117
Figure IV-4 : Spectre de masse de l'analyse du 1-bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$) en mode positif. 117
Figure IV-5 : Spectre de masse de l'analyse du chlorure de benzoyle (C_7H_5ClO) en mode positif. 118
Figure IV-6 : Spectre de masse de l'analyse du diiodopentane ($C_5H_{10}I_2$) en mode positif. 118
Figure IV-7 : Signal de l'ion I^- en mode négatif pendant une expérience typique d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure. 120
Figure IV-8 : Signal de l'ion Br^- en mode négatif pendant une expérience typique d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure. 120
Figure IV-9 : Signal pour I^- en mode négatif pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap sous air synthétique (noir) et sous azote (rouge) en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure. 121
Figure IV-10 : Signal de l'ion $C_7H_6ClO^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure. 122
Figure IV-11 : Signal de l'ion $C_{12}H_{20}ClO_2^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure. 122
Figure IV-12 : Signal de l'ion $C_{13}H_{20}BrO_2^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1mM) et sels d'halogénure. 123
Figure IV-13 : Proposition de mécanisme pour des réactions photochimiques en présence d'acide 4-benzoylbenzoïque et d'halogénures conduisant à la formation de composés organo-halogénés. 127
Figure IV-14 : Signal de l'ion I^- en mode négatif pendant une expérience typique d'irradiation par analyse APCI-MS en présence de 4-BBA, de sels (Cl^-, Br^- et I^-) et 1 mM d'acide citrique. 129
Figure IV-15 : Mesure de la constante de vitesse de désactivation de l'état triplet du 4-BBA en présence de NaI avec différentes concentrations d'acide citrique (AC). 129

Figure IV-16 : Signal de l'ion $C_8H_{16}IO^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1mM) ; de sels d'halogénure avec ou sans octanol. 131

Figure V-1 : Photographie de l'observatoire atmosphérique du Cap-Vert (CVAO) (https://www.ncas.ac.uk/en/cvao-home). 152
Figure V-2 : Localisation de la station CVAO, au Cap-Vert sur l'île de São Vicente (d'après Google Maps). 153
Figure V-3 : Distribution moyenne en taille des aérosols provenant de l'océan Atlantique (en bleu) et continent africain (en noir). 154
Figure V-4 : Tendances diurnes de la OHR, pour l'air marin total (rouge), en l'absence de méthane et de CO (bleu) en moyenne pour la période de campagne. 156
Figure V-5 : Tendances diurnes du potentiel de formation de particules secondaires à partir de l'air marin par photooxydation radicalaire (OH). 158
Figure V-6 : Les tendances diurnes de la distribution granulométrique des aérosols secondaires (AS) sont formées à partir de l'oxydation de l'air marin par les radicaux OH. (A) Distributions granulométriques en nombre pour les AS générés avec OH_{exp} de $1,7 \times 10^{12}$ molécule.cm-^{3}.s en comparaison avec le bruit de fond d'aérosols marins. (B) Distributions granulométriques en volume pour les AS en comparaison avec le bruit de fond d'aérosols marins. 160
Figure V-7 : Formation d'aérosols secondaires en fonction de l'exposition aux radicaux OH à partir d'air marin pur (A) et d'air marin influencé par le transfert de continent (poussières) (B). Les concentrations en masse des aérosols secondaires ont été corrigées en éliminant les aérosols de fond et en supposant une densité de particules de 1,5 g.cm^{-3}. 161
Figure V-8 : Expérience d'irradiation de la SML dans une cellule de quartz et formation ultérieure de particules à partir des produits gazeux interfaciaux de la SML via la photochimie des radicaux OH dans la chambre PAM. (A) Ratio d'ozone et humidité dans la chambre. (B) Concentration des particules mesurée par le CPC et (C) Profils de distribution granulométrique analysés par SMPS en aval de la chambre. La zone en jaune représente la période au cours de laquelle la cellule de quartz contenant l'échantillon de SML concentré a été illuminée. P1-P4 correspondent à différentes opérations sur la chambre en variant l'oxydation. 164
Figure V-9 : Expérience d'irradiation typique d'eau de mer (BLW) dans la cellule en quartz et formation de particules à partir de leurs produits gazeux interfaciaux via une réaction photochimique radicalaire OH dans la chambre PAM. Le panneau supérieur indique le profil temporel du ratio d'ozone et de l'humidité dans la chambre. Le graphique du bas présente le profil temporel de la concentration en nombre de particules mesurée par la CPC en aval de la chambre. Les zones en jaune et vert clair représentent la période d'irradiation de la cellule en quartz contenant de l'eau de mer. P1-P7 correspondait à diverses opérations au niveau de la chambre et de la cellule en quartz. 165

Figure V-10 : Distribution normalisée en taille et changements de concentration pour les particules de SML dans les processus photochimiques. (A) photolyse de particules de SML dans la chambre. (B) Oxydation photochimique des particules de SML par l'ozone (concentration initiale de 9,0 ppmv, temps de résidence = 135 s) et les radicaux OH. UV1 et UV2 correspondent aux sources de rayons UV à puissance modérée (50%) et à pleine puissance (100%) à 254 nm dans la chambre. 168
Figure V-11 : Composés détectés par PTR-MS dans la phase gazeuse au cours du temps pendant une expérience d'irradiation de l'échantillon d'extrait de lipides (SEL) ; (A) composés émis les plus concentrés, (B) les moins concentré. 176
Figure V-12 : Différents isomères de $C_{15}H_{22}O_3$, 1. Drechslerine B ; 2. Drechslerine D ; 3. Drechslerine F (Blunt and Munro, 2007)..... 177

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Paramètres liés aux expériences sur la balance de Langmuir..... 49
Tableau II-2 : Composés utilisés comme sous-phase pour les expériences. 51
Tableau II-3 : Paramètres de la source ESI utilisés et des lentilles. 56
Tableau II-4 : Paramètres de la source APCI pour l'analyse en ligne de COVs en phase gazeuse. 60
Tableau II-5 : Paramètres du PTR-MS utilisés pour les expériences. 65

Tableau IV-1 : Composés détectés en mode positif par analyse APCI-Orbitrap ; ND : non détecté ; D : détecté. 124

Tableau V-1 : Composés détectés par (+/-) HPLC-MS avant et après irradiation de la solution authentique de phytoplancton (SPA) ; Ni : nombre d'insaturation ; tr : temps de rétention. 172
Tableau V-2 : Composés détectés par (+/-) HPLC-MS avant et après irradiation de la solution phytoplancton dissous (SPD) ; Ni : nombre d'insaturations ; tr : temps de rétention. ; vert : composés détectés dans SPA mais pas d'effet majeur de l'irradiation ;orange : composés pour lesquels une isomérisation a été détectée dans SPA sous irradiation. 173
Tableau V-3 : Composés détectés par (+/-) HPLC-MS avant et après irradiation de la solution d'extrait de lipides (SEL) ; Ni : nombre d'insaturation ; tr : temps de rétention 175

Introduction

L'air, tout comme l'eau, la chaleur, la lumière, le sol, est un élément indispensable à la vie et de fait est éminemment précieux. Il interagit avec les océans, le sol, la végétation… et par conséquent de très petits changements dans sa composition peuvent impacter grandement ces milieux. Depuis le XIXème siècle, les épisodes de pollution atmosphérique se sont développés de manière massive dans les villes de la révolution industrielle et ont persisté depuis. En 2018, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a déclaré que 90 % de la population mondiale respirait de l'air pollué.

La qualité de l'air est au cœur de débats sociétaux concernant la santé humaine et le changement climatique. Cette pollution atmosphérique a de graves conséquences sur le plan sanitaire. L'OMS a d'ailleurs classé l'air extérieur en 2013 comme cancérigène. De plus, les aérosols (particules liquides ou solides en suspension dans l'air) auraient été responsables en 2015 de 422 000 décès prématurés à travers l'Europe. Quant à la température de l'atmosphère, elle ne cesse d'augmenter année après année. Le rapport du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) de 2019 estime la hausse de la température mondiale à + 6,5 à 7 °C en 2100 pour le scénario le plus pessimiste grâce à de nouveaux modèles de simulation. Les conséquences sont dès à présent visibles : fonte des glaces, hausse du niveau de la mer, acidification des océans, baisse de la production agricole, etc. En plus des différents gaz à effet de serre, comme le dioxyde de carbone ou le méthane, d'autres substances ont un impact sur le climat comme les aérosols. Ils peuvent absorber et diffuser le rayonnement solaire et influencer la répartition des précipitations.

Les aérosols sont des constituants omniprésents dans l'atmosphère et offrent ainsi une multitude d'interfaces matière condensée/atmosphère. De par leur nature, ils sont en effet des supports favorisant les interactions entre leurs constituants chimiques et représentent un substrat parfait où les propriétés photochimiques résultant d'une liaison faible peuvent être les plus importantes dans l'environnement. Cependant, une autre interface joue un rôle important au niveau de la chimie atmosphérique, il s'agit de la microcouche superficielle recouvrant les océans. Toutes ces interfaces créent la possibilité d'initier des transferts chimiques impactant l'atmosphère par des émissions de composés gazeux et d'aérosols. Ces réactions hétérogènes sont encore mal connues et ce qui limite notre capacité à simuler et

évaluer l’impact des aérosols aujourd’hui. En conséquent, il apparaît essentiel d’améliorer notre compréhension de ces processus.

Dans ce contexte, ce travail de thèse se propose d'étudier ces processus photochimiques aux interfaces air/liquide afin d’obtenir une compréhension fondamentale de ces processus, ce qui pourrait être crucial pour l'évaluation de leurs impacts atmosphériques. Le premier chapitre présente le contexte scientifique de cette thèse en introduisant les concepts importants pour ce travail et en les situant dans l’environnement global de la planète. La seconde partie sera consacrée à la description des méthodes et du matériel utilisés pour l’ensemble des travaux. Pour finir, les résultats de ces travaux seront exposés dans les trois derniers chapitres. A la fin du premier chapitre, les différents sujets abordés au cours de cette thèse seront présentés plus en détail.

Chapitre I

Chapitre I : Contexte scientifique

I.1 L'atmosphère

I.1.1 Structure

Une des caractéristiques principales de notre planète Terre est l'existence d'une couche gazeuse autour d'elle, appelée atmosphère. Le terme « atmosphère », vient du grec ancien *atmos* (gaz, vapeur) et *sphaira* (sphère). C'est dans cette enveloppe gazeuse que prennent naissance une multitude de transformations physiques et chimiques impactant les conditions de vie sur Terre. L'une d'entre elle est majeure, c'est l'augmentation de la température globale de la planète. L'effet de serre a été découvert au XIXème siècle, puis compris avant d'être vulgarisé dans les années 1980 par les climatologues. Depuis, il est considéré comme la cause environnementale la plus importante. C'est pourquoi, beaucoup d'investissements ont lieu pour améliorer la compréhension de la physique et de la chimie contrôlant l'atmosphère.

L'atmosphère peut être divisée verticalement en cinq couches, dont les limites sont fixées par l'inversion des gradients de température. La figure I-1 illustre ces différentes couches nommées : troposphère, stratosphère, mésosphère, thermosphère et exosphère. L'atmosphère interagit avec d'autres surfaces autour de la planète telles que la lithosphère (sols et roches), l'hydrosphère (océans, glaces etc.) et la biosphère. Dans le système Terre, l'atmosphère répond le plus rapidement face au changement et sa masse représente la plus petite fraction. Cependant, les changements dans l'atmosphère peuvent grandement influencer le climat global à travers les interactions avec les autres éléments de la Terre.

Dans ce travail, nous parlerons seulement de la couche atmosphérique la plus basse, la troposphère ; elle s'étend de la surface jusqu'à 7-16 km selon la latitude. La troposphère contient environ 80 % de la masse totale de l'atmosphère et 50 % de la masse de l'atmosphère se trouvent en dessous d'environ 5,5 km d'altitude. C'est dans cette couche que les phénomènes météorologiques sont observés et où les émissions anthropiques et biogéniques se produisent. Ces émissions peuvent être transformées par différents processus, être dégradées, transportées ou déposées à la surface de la Terre. La troposphère n'est pas une

couche isolée, elle est influencée par les couches supérieures, comme pour l'absorption des longueurs d'ondes faibles ou par des échanges directs avec la stratosphère (Russel, 2015).

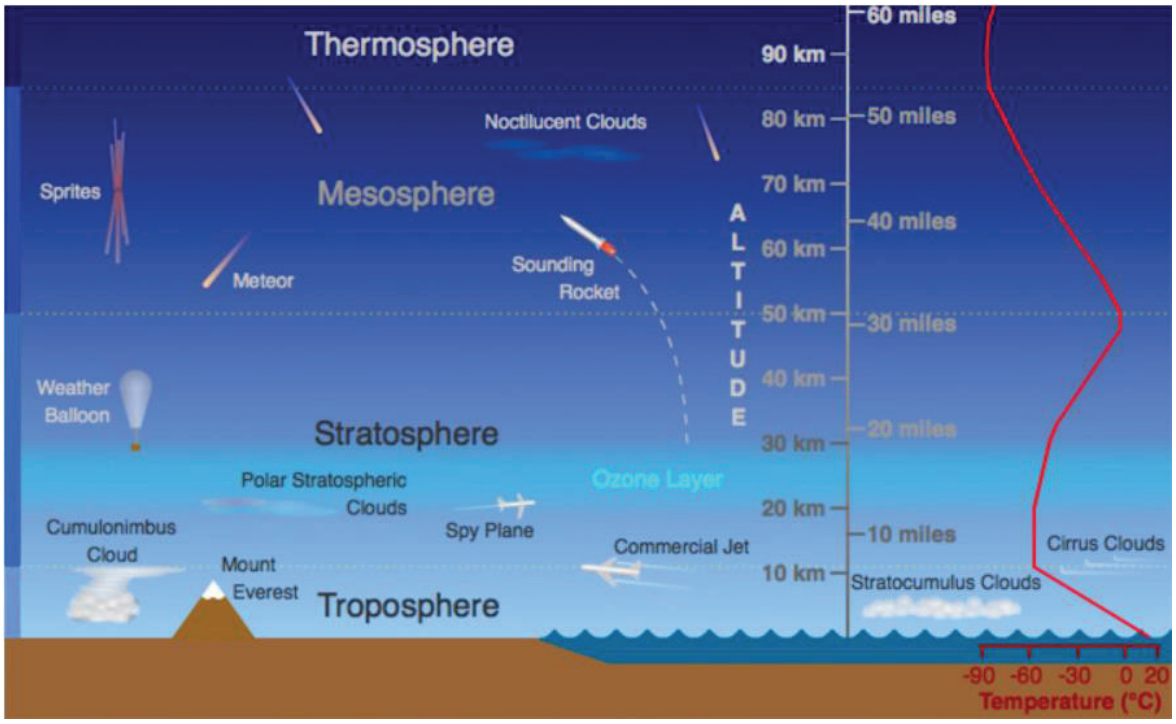


Figure I-1 : Les différentes couches de l'atmosphère ainsi que le profil de température selon l'altitude (reproduit à partir de (Russell, 2015)). L'exosphère, la plus haute couche de l'atmosphère, considérée comme semblable à l'espace n'est pas représentée ici.

I.1.2 La composition chimique de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est composée majoritairement de diazote (N_2), dioxygène (O_2), d'argon et de vapeur d'eau. D'autres gaz sont présents à l'état de traces seulement. La vapeur d'eau est l'une des variables de la composition de l'atmosphère, sous forme liquide ou solide selon les conditions météorologiques, la latitude et l'altitude. La vapeur d'eau est le gaz à effet de serre le plus abondant dans l'atmosphère, avec en deuxième position le dioxyde de carbone (CO_2), pour lequel sa concentration ne fait qu'augmenter depuis la révolution industrielle. Le protoxyde d'azote (N_2O) ainsi que le méthane (CH_4) sont également des gaz à effet de serre important. Les oxydants, tels que l'oxygène, l'ozone (O_3) ou le dioxyde d'azote (NO_2) sont très abondants dans l'atmosphère et c'est pourquoi celle-ci est considérée comme un grand réacteur oxydant.

Les composés organiques, les composés organiques volatils (COVs) et les particules représentent seulement une petite partie de la composition de l'atmosphère. Cependant, ces espèces sont responsables d'une grande partie de la chimie troposphérique. De nombreuses

réactions chimiques impliquent ces composés organiques volatils et la transformation de ces espèces organiques peut influencer la formation ou la destruction de nombreux oxydants. L'augmentation d'émission de certains types de COVs, en même temps que d'autres gaz tels que le dioxyde d'azote ou le dioxyde de soufre (SO_2), peut avoir un impact global affectant, par exemple, la force radiative de la Terre, les précipitations et la santé humaine.

I.2 Les aérosols atmosphériques

Les aérosols sont définis comme de petites particules liquides ou solides en suspension dans l'air, leurs tailles variant de quelques nanomètres à presque une dizaine de microns. Cela a une incidence sur leur comportement dans l'atmosphère (Calvo et al., 2013).

1.2.1 Formation des aérosols

Les aérosols peuvent être différenciés par leur mode de formation : primaire ou secondaire. Les aérosols primaires sont directement émis dans l'atmosphère comme les suies, les poussières désertiques, les sels marins, les pollens…. Les aérosols secondaires se forment au sein même de l'atmosphère à partir de composés gazeux (tels les COVs), par des interactions gaz-particules. Les aérosols secondaires ont généralement une taille inférieure à celle des aérosols primaires. Les interactions gaz-particules sont des interactions physiques (condensation de gaz sur des particules préexistantes par exemple) ou chimiques (nucléation homogène, réactions hétérogènes gaz-solide ou gaz-liquide).

La nucléation correspond à la formation d'embryons multimoléculaires représentant la création d'une nouvelle phase à travers la transformation de vapeur vers une phase condensée. (Stortini et al., 2009). Il existe deux types de nucléation (figure I-2) : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La nucléation homogène se réalise en absence de particules préexistantes et le passage de la phase primaire à la nouvelle phase consomme de l'énergie pour fabriquer l'interface. Au contraire, la nucléation hétérogène nécessite la présence de particules préexistantes comme noyaux de condensation pour permettre cette nucléation (Seinfeld and Pandis, 1998). Ces processus vont conduire à la formation d'embryons de très petite taille, les noyaux de nucléation, qui vont ensuite grossir à la suite de processus de condensation et de coalescence (Delmas et al., 2007) et former des noyaux d'Aitken. Ces noyaux vont ensuite donner naissance à des particules dont le diamètre moyen

varie entre 0,1 et 1 µm et dont la masse, suffisamment faible, leur permet de rester en suspension dans l'atmosphère.

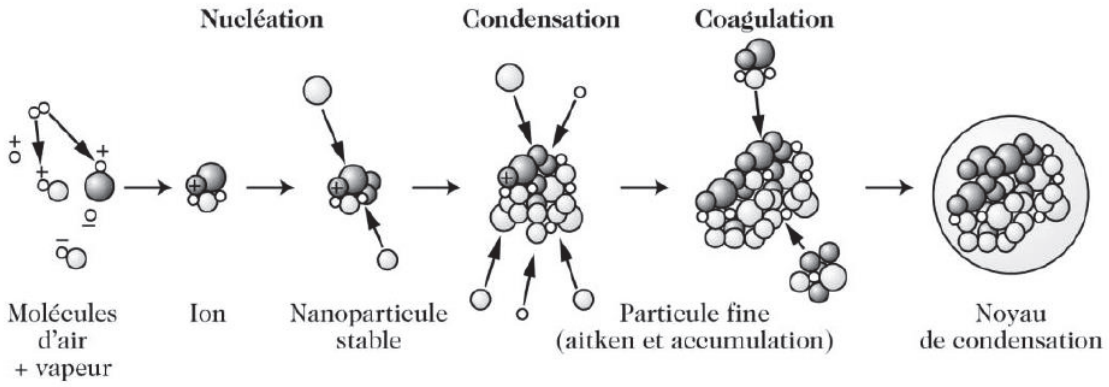


Figure I-2 : Schéma représentant le processus de formation d'un aérosol à partir de ses précurseurs gazeux. La première étape de nucléation forme des aérosols de petites tailles qui grandissent ensuite par coagulation et condensation (Delmas et al., 2007).

Le processus de condensation ressemble un peu à celui de la nucléation hétérogène sauf que la taille des particules impliquées est différente. Comme pour la nucléation hétérogène, la condensation conduit à un grossissement des particules et à une modification de leur distribution granulométrique mais aussi de leur composition chimique de surface (Delmas et al., 2005). En effet, les composés organiques semi-volatils ayant une pression de vapeur saturante faible se condensent préférentiellement à la surface des aérosols existants (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999).

La coagulation est l'étape de fusion de deux particules qui conduit à une diminution de la concentration en nombre de celles-ci et une augmentation de leur taille moyenne. Ce phénomène dépend de plusieurs paramètres : la taille des particules, leurs concentrations et les charges de surface. Le processus de coagulation est plus prononcé pour les particules de petite taille et dans les milieux à forte concentration en nombre.

La taille des aérosols dépend essentiellement de leurs sources et des transformations physico-chimiques qu'ils ont subies dans l'atmosphère (figure I-3). Les aérosols sont triés en fonction de leur taille : le mode de nucléation (particules de l'ordre du nanomètre), le mode d'Aitken (particules ultrafines de quelques dizaines de nanomètres), le mode d'accumulation (particules fines dont la taille varie entre 0,1 et 1 µm) et le mode grossier (particules supermicroniques).

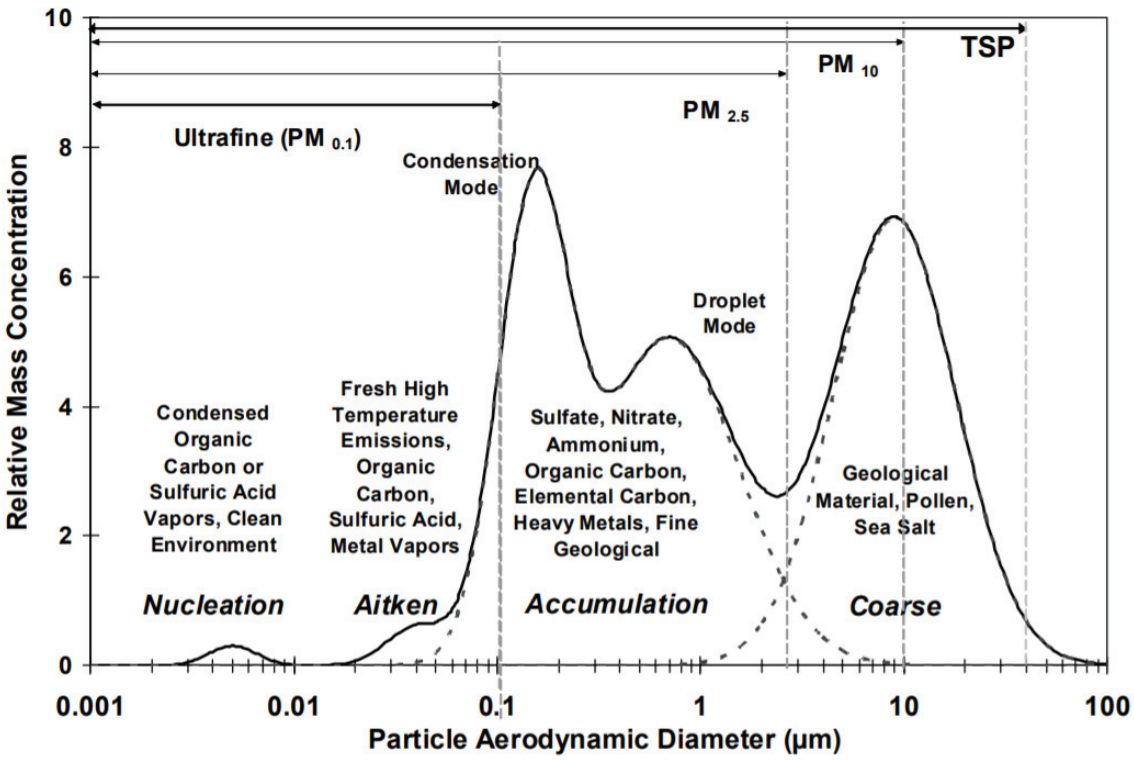


Figure I-3 : Schéma de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation extrait du livre : Measurement system evaluation for fugitive dust emissions detection and quantification (Watson et al., 2010).

I.2.2 Différentes sources d'aérosols

Les aérosols peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. À l'échelle globale, on estime que les aérosols naturels représentent 90% des émissions et les aérosols anthropiques 10% (Delmas et al., 2005). Les aérosols naturels sont essentiellement des aérosols primaires et sont classifiés selon quatre sources d'émission :

-les aérosols terrigènes proviennent de l'érosion éolienne des sols ;

-les aérosols marins sont émis par l'océan sous l'effet du vent ; des gouttelettes sont produites et forment les particules ;

-les aérosols volcaniques résultent d'éruption volcanique ;

-les aérosols biogéniques sont issus des êtres vivants, comme par exemple la végétation.

Concernant les aérosols d'origine anthropique, ils proviennent principalement :

-des transports (automobile, ferroviaire, maritime, aérien) ;

-du résidentiel et du tertiaire (combustion de bois, charbon et fioul, utilisation de peintures, solvants, équipement de réfrigération et de climatisation…) ;

-de l'agriculture et de la sylviculture (pesticides, engrais, labours) ;

-de la transformation d'énergie (production d'électricité, raffinage du pétrole) ;

-de l'activité industrielle (chimie, construction, agro-alimentaire, métallurgie, cimenteries, traitement des déchets).

1.2.3 Composition chimique des aérosols

La composition chimique des aérosols est liée à la source d'émission et aux différents processus physicochimiques tels que la condensation, la coagulation, les réactions chimiques, etc. Les composés chimiques les plus dominants sont les ions sulfate, nitrate, ammonium, les sels marins, les poussières minérales, les composés organiques, les suies et les métaux (figure I-4).

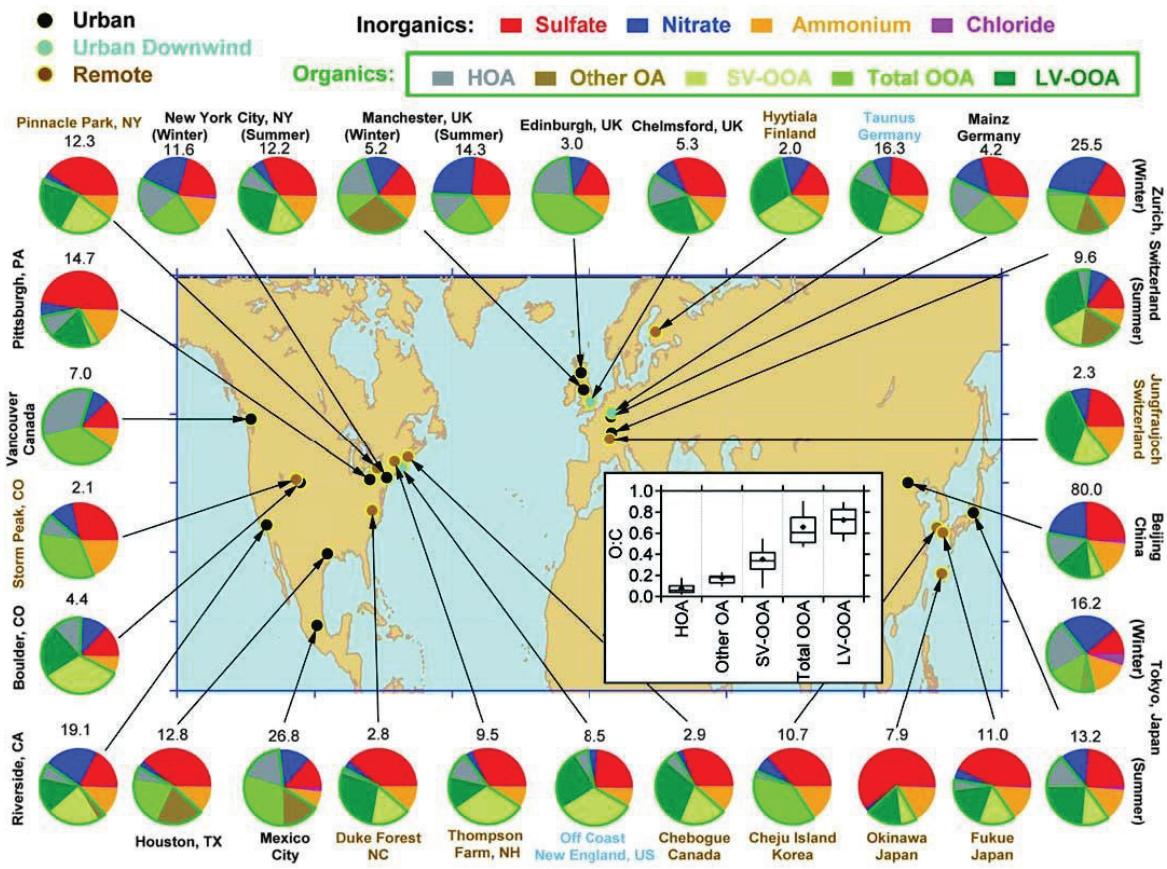


Figure I-4 : Composition relative en matière organique (vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), ammonium (orange) et chlorures (violet) de la matière particulaire submicronique mesurée par spectrométrie de masse sur différents sites de mesures de type urbain (nom en noir), périurbain sous le vent de centres urbains majeurs (nom en noir) et rural (nom en marron) (Jimenez et al., 2009).

Les éléments chimiques constitutifs des aérosols sont classés en trois catégories :

-les éléments majeurs : ils doivent représenter chacun au moins 5% de la masse totale d'une particule. Les éléments majeurs des aérosols marins et terrigènes sont essentiellement les éléments C, O, N, S, Si, Al, Fe, Ca, Na, Cl, K et Mg. Les éléments majeurs peuvent être présents sous la forme de composés organiques ou de composés inorganiques (Kim Oanh et al., 2010).

-les éléments mineurs : sont considérés comme mineurs les éléments dont la masse représente moins de 5% de la masse totale de la particule. Il s'agit essentiellement d'éléments métalliques : Zn, Mn, Pb… dont l'origine est principalement anthropique et qui se retrouvent généralement sous forme d'oxydes.

-les éléments traces : sont considérés comme "traces" les éléments dont la concentration est inférieure à quelques centaines de ppm, comme Cr, Cd, Ni ou Cu par exemple.

Ces compositions exposées ici représentent une moyenne au niveau de l'analyse globale des aérosols. La fraction minérale des aérosols compte pour 30 à 70% de la masse d'aérosols sec et est relativement bien connue (Delmas et al., 2005; Monks et al., 2009). Au contraire, la fraction organique est beaucoup moins bien caractérisée à cause de sa haute complexité et des faibles concentrations individuelles. Chaque fraction organique renferme en effet plusieurs milliers de différentes molécules représentant une faible concentration massique de l'aérosol (Hallquist et al., 2009).

I.2.4 Impacts des aérosols

En raison de leurs natures physique et chimique, les aérosols peuvent avoir des impacts majeurs sur le climat et sur la santé. Ces impacts sont multiples et complexes à caractériser puisqu'il faut les différencier selon la forme, la taille, la composition chimique et la densité des particules. Ici, les impacts principaux des aérosols sont présentés succinctement.

a) <u>Impact sur la visibilité</u>

Un des premiers effets des aérosols est la diminution de la visibilité (Moosmüller et al., 2009). En effet, malgré leurs petites tailles et leur faible concentration dans l'atmosphère, les

particules peuvent affecter fortement le transfert d'énergie rayonnante à travers la diffusion et l'absorption de la lumière (Eidels-Dubovoi, 2002). Un observateur perçoit alors la lumière provenant de l'objet regardé mais également la lumière diffractée par les particules. Du fait de l'augmentation de la concentration des particules dans l'atmosphère, la vision devient alors floue.

b) Impact sur le climat

Les aérosols influencent également le climat par leurs effets sur le bilan radiatif terrestre (Lu et al., 2015). L'effet radiatif direct concerne le bilan radiatif planétaire, la présence des aérosols diffusant dans l'atmosphère peut entraîner un refroidissement local (forçage radiatif négatif) ; par exemple l'augmentation de la quantité d'eau présente dans l'aérosol augmente son albédo ce qui augmente la réflexion des rayons incidents du Soleil (Storelvmo et al., 2016). D'autres particules participent au réchauffement climatique en absorbant la lumière solaire (forçage radiatif positif) telle que la présence de carbone suie (Malavelle et al., 2019). La figure I-5 représente cet effet positif ou négatif selon la composition des aérosols.

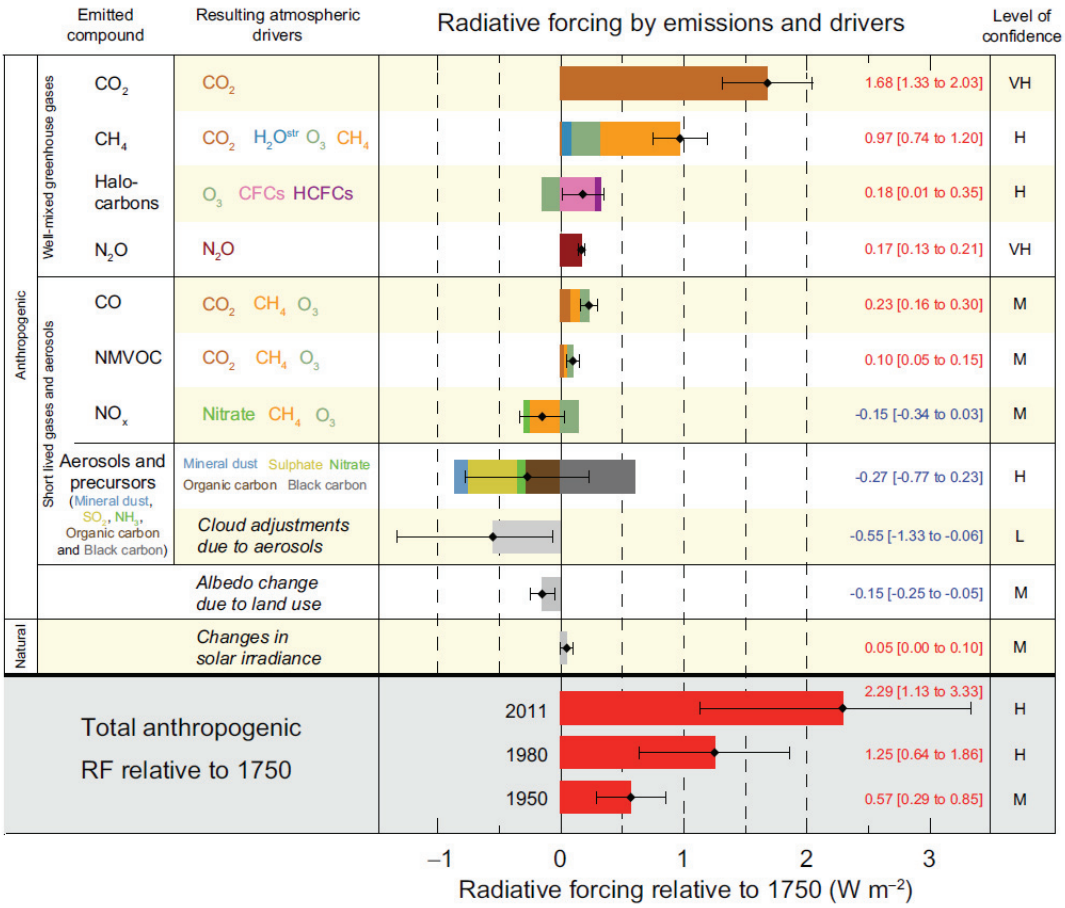


Figure I-5 : Forçage radiatif (RF) des principaux constituants de l'atmosphère (IPCC, 2013).

Un autre effet provient des interactions des aérosols dans la formation des nuages. En effet, les particules en suspension dans l'atmosphère jouent le rôle de noyau de condensation et permettent la transition de l'eau de l'état gazeux vers l'état condensé formant ainsi des noyaux de condensation de nuages (CCN *: Cloud Condensation Nuclei*). La capacité d'une particule à jouer le rôle d'un noyau de condensation est directement liée à son hygroscopicité qui, elle-même, est liée à sa composition chimique de surface (Cruz and Pandis, 1997; Pierce et al., 2007; Sun and Ariya, 2006). De plus, l'augmentation du nombre de noyaux de condensation se traduit par une augmentation de la couverture nuageuse. En effet, la même quantité d'eau est répartie sur un plus grand nombre de particules et chaque gouttelette a donc un diamètre (ou une masse) plus faible, ce qui augmente la durée de vie des nuages et par conséquent augmente l'albédo.

c) Impact sur la santé

Depuis quelques décennies, la toxicité des particules pour la santé humaine est connue (Anderson, 2009) ; les particules fines inférieures à 2,5 microns (PM2.5) auraient été responsables en 2015 de 422 000 décès prématurés à travers l'Europe d'après l'agence européenne pour l'environnement (AEE). En 2013, l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) a classé la pollution de l'air extérieur comme cancérigène. C'est pourquoi, les pouvoirs publics mettent en place des normes de plus en plus sévères quant aux valeurs d'exposition à ne pas dépasser.

La toxicité des aérosols se traduit surtout par des effets sur le système respiratoire mais aussi par des effets cardiovasculaires ; des effets sur le diabète et sur la fertilité sont également mentionnés (Martins et al., 2010). Ces effets sur la santé dépendent fortement de la taille, de la forme et de la composition des particules (Deng et al., 2019; Jimoda, 2012). La taille est très importante sur l'effet toxique ; plus elle est petite plus elle permettrait aux aérosols de pénétrer profondément dans le système respiratoire.

I.3 La microcouche superficielle

Les aérosols sont des constituants omniprésents dans l'atmosphère et offrent ainsi une multitude d'interfaces matière condensée/atmosphère. Cependant, une autre interface joue un rôle tout aussi important au niveau de la chimie atmosphérique, il s'agit de la microcouche superficielle recouvrant les océans. Comme une peau, la microcouche contrôle les échanges

entre l'océan et l'atmosphère et potentiellement impacte à court ou long terme la chimie et la physique de l'atmosphère et de l'océan (Cunliffe et al., 2013).

1.3.1 Définition et composition

La microcouche superficielle ou « *sea surface microlayer* » (SML) est définie comme la couche à la surface de l'océan d'une épaisseur comprise entre 1 µm et 1 mm (Liss and Duce, 2005), comme représenté sur la figure I-6. Les premiers nanomètres de cette couche peuvent être visibles ; cette monocouche nommé « slick » est spontanément formée à partir d'une certaine concentration en matière organique, liée à la composition de la SML (Cunliffe et al., 2013). L'océan recouvre environ 70% de la surface de la Terre, faisant de la SML une des plus grandes et plus importantes interfaces (Liss and Duce, 2005). En comparaison avec des eaux plus profondes, cette couche est enrichie en matière organique, allant d'un facteur de 1 à 10 en concentration pour la majorité des espèces (Cunliffe et al., 2013; Quinn et al., 2015). En effet, un grand nombre de molécules organiques (« dissolved organic matter » DOM) incluant des acides aminés, des protéines, des acides gras, des substances humiques, mais aussi des êtres vivants comme les micro-organismes s'accumulent dans la SML et la rendent naturellement réactive ; cela est dû au fait de la grande concentration de groupes fonctionnels carbonylés et aromatiques (Carpenter and Nightingale, 2015).

Ces composés organiques sont principalement issus de l'écosystème marin ; de la décomposition de la matière intra et extracellulaire de micro-organismes ; tels que le plancton (Engel and Galgani, 2016). Un enrichissement d'origine anthropique se produit par le dépôt de polluants présents dans la phase gazeuse et aussi à travers les rivières et les sources proches des côtes. C'est pourquoi, les PCBs (polychlorobiphényles) et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), entre autres, sont retrouvés à l'état de trace dans la SML (Hardy, 1982; Lohmann and Dachs, 2019).

De plus, depuis quelques décennies, des matières plastiques à l'état de micro/nanoparticules sont détectées régulièrement dans l'océan et en plus grande quantité dans la SML (Anderson et al., 2018; Da Costa et al., 2016; Zhao et al., 2019). La nature hydrophobique du plastique encourage la formation de biofilm et permet l'implantation de nombreux organismes (Oberbeckmann et al., 2014; Reisser et al., 2014) constituant un nouvel écosystème marin composé de bactéries, de virus, de micro et macro algues appelé « Plastisphère » (Barnes,

2002; De Tender et al., 2015; Zettler et al., 2013). De plus, les nanoparticules de plastique peuvent pénétrer les membranes biologiques et affecter le fonctionnement des cellules, ou encore la photosynthèse (Bergmann et al., 2015) et impacter directement les processus physicochimiques.

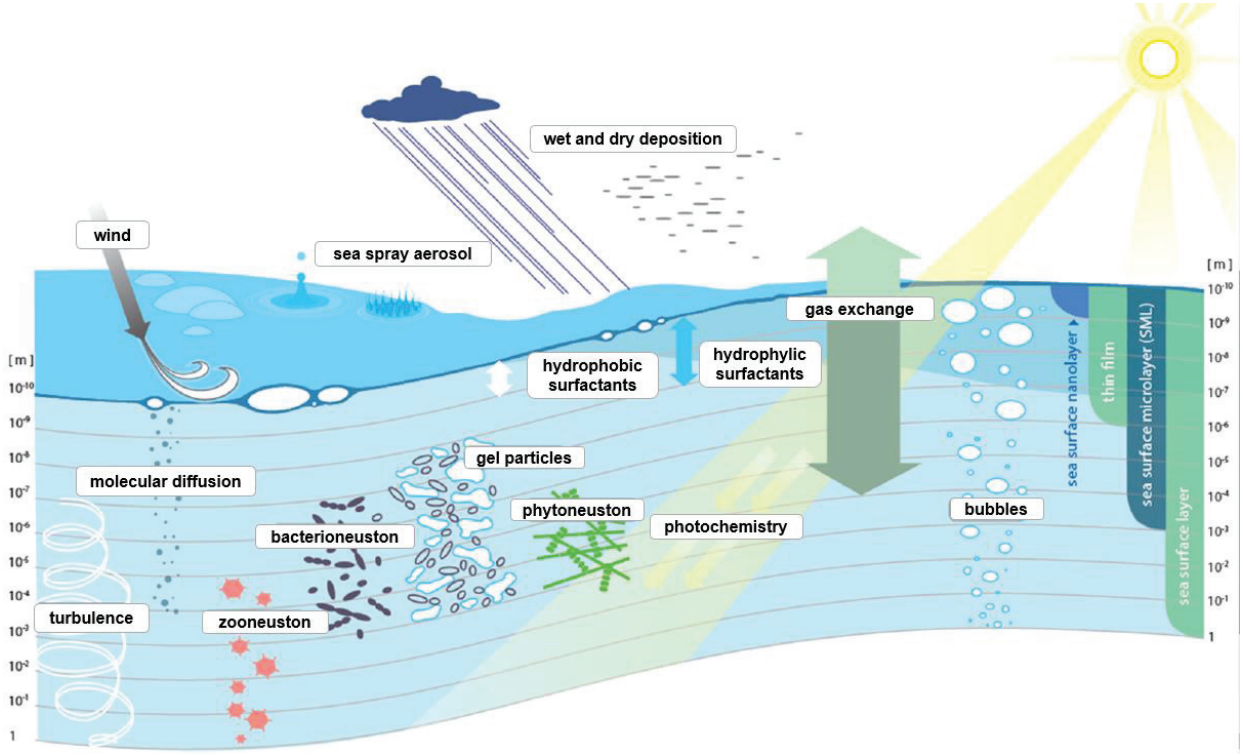


Figure I-6 : Représentation schématique de la SML (Engel et al., 2017).

1.3.2 L'influence de la microcouche superficielle sur les échanges air/mer

Les échanges entre l'atmosphère et la mer sont contrôlés par plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques. Le vent est un facteur très important dans ces échanges de gaz tout comme les vagues, la pluie et l'éclatement de bulles d'air à cette interface.

a) <u>Echanges gazeux</u>

L'accumulation de surfactant à la surface est un facteur très important dans les échanges. Des études dans l'océan Atlantique ont montré que l'enrichissement de la SML en surfactant pouvait être plus important pour des vitesses de vent allant jusqu'à 13 $m.s^{-1}$ (Sabbaghzadeh et al., 2017). Les surfactants changent les propriétés hydrodynamiques de l'interface et suppriment les échanges gazeux en formant une barrière physique ou bien en modifiant les

aspects hydrodynamiques de la surface comme l'énergie de transfert des turbulences, le déferlement des vagues et le renouvellement de la surface à une micro-échelle (McKenna and McGillis, 2004; Pereira et al., 2016). Par exemple, dans la SML les surfactants insolubles ont tendance à former des monocouches directement à l'interface et les surfactants solubles s'accumulent plutôt dans la sous-phase. Au contraire des surfactants solubles, les surfactants insolubles peuvent agir comme une barrière physique, empêchant potentiellement les échanges (Springer and Pigford, 1970).

Les réactions chimiques à l'interface air/mer font partie aussi des exemples de l'effet de la SML sur les échanges gazeux. Par exemple, la réaction entre l'ozone et l'iodure ou le bromure conduit à la formation de composés halogénés volatils (Carpenter and Nightingale, 2015), qui, dans l'atmosphère peuvent affecter sa capacité d'oxydation et potentiellement former des aérosols organiques secondaires (AOS).

b) Production d'aérosols primaires marins

La production d'aérosols marins (*sea spray aerosol*) à la surface de l'océan représente une importante partie des transferts de masse et d'énergie entre l'atmosphère et l'océan, avec une émission de 2 à 100 Pg par an. Ces particules offrent une surface active conséquente dans l'environnement (Jayarathne et al., 2016; Lewis and Schwartz, 2004). La majeure partie de ces aérosols est produite par éclatement de bulles d'air à l'interface air/mer (De Leeuw Gerrit et al., 2011). La production de particules dépend de la distribution en taille des bulles d'air à partir desquelles elles sont formées (Prather et al., 2013; Quinn et al., 2015). Les bulles sont formées à la surface de l'océan quand de l'air est entraîné par la rupture des vagues. Pendant son ascension, la bulle collecte les composés présents à la surface de la mer sur son passage et devient plus concentrée en surfactants organiques. Puis, quand la bulle éclate, les aérosols sont projetés dans l'atmosphère. Ils sont majoritairement composés de sels de mer mais de la matière organique contribue également à la masse (Blanchard, 1964). La composition des aérosols marins dépend de leurs mécanismes physiques de production, de la taille ainsi que de la composition de la SML (Hoffman and Duce, 1976; Prather et al., 2013; Wang et al., 2017).

La taille et la nature hygroscopique des SSA font de ces particules une source majeure de noyaux de condensation ; la SML peut donc influencer la chimie atmosphérique non seulement par les échanges gazeux à l'interface mais avec la production d'aérosols.

1.3.3 La photochimie de la microcouche superficielle

La surface de l'océan est exposée à une irradiation solaire plus importante que le reste des eaux plus profondes et elle est enrichie en composés organiques ; certains d'entre eux contiennent des chromophores et sont photochimiquement actifs (Cunliffe et al., 2013; Cunliffe and Murrell, 2009; Wurl et al., 2011). Les réactions photochimiques à la surface de l'océan dégradent la matière organique et peuvent entraîner la production de composés volatils (Brüggemann et al., 2018; Carpenter and Nightingale, 2015; Mungall et al., 2017; Pos et al., 1998). En effet, la matière organique dissoute contenant des chromophores (CDOM « chromophoric dissolved organic matter ») à la surface de l'océan absorbe la lumière et peut aller facilement dans un état excité et conduire à des réactions d'oxydation, de réduction et/ou photosensibilisées (Clark and Zika, 2000; McNeill and Canonica, 2016; Sharpless et al., 2014). Le dioxyde de carbone (CO_2) est un exemple de composé produit via l'oxydation photochimique des CDOM présents dans l'océan (Miller and Zepp, 1995). L'efficacité de la réaction dépend de la nature des CDOM et de l'irradiation. Un mécanisme possible pour le former est la photodécarboxylation. De tels processus photochimiques sont connus également pour être une importante source de monoxyde de carbone (CO) et d'oxysulfure de carbone (COS) (Conrad et al., 1982; Ferek and Andreae, 1984).

Les composés inorganiques tels que les ions halogénures ou les ions nitrates peuvent être photolysés ou oxydés à la surface de l'océan. Des études ont montré qu'en présence de cétones aromatiques et d'halogénures, des espèces radicalaires halogénées sont formées sous irradiation (Jammoul et al., 2009; Reeser et al., 2009). Ces espèces étant très réactives réagissent avec les espèces organiques environnantes et peuvent former, par exemple, CH_3I, CH_2I_2, $CHICl_2$ ou encore CH_3Cl. Des mesures de CH_3I dans l'océan Atlantique ont confirmé que la production de CH_3I est corrélée avec l'intensité de la lumière (Happell and Wallace, 1996; Richter and Wallace, 2004). De plus, une étude en laboratoire sur des réactions photochimiques impliquant des CDOM et l'ion chlorure a montré la formation de CH_3Cl, un composé majeur produit par l'océan (Khalil and Rasmussen, 1999).

Ainsi, des composés organiques sont également issus de réactions photochimiques à la surface de la mer. Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone ont été mesurés dans les eaux de surface de l'océan (Carpenter and Nightingale, 2015) ainsi que l'éthanedial (*glyoxal*)

dans l'atmosphère proche de la surface des océans (Sinreich et al., 2010). Des expériences en laboratoire ont montré que le carbone organique dissous (DOC) dérivé du phytoplancton (Ratte et al., 1993) ou bien des acides gras polyinsaturés (Lee and Baker, 1992) ou des molécules carbonylées peuvent être transformés par rayonnement UV-B en alcènes tels que l'éthène, le propène et différents isomères de butène. (Ratte et al., 1998; Riemer et al., 2000). Il a également été observé que les concentrations en alcène sont corrélées à l'intensité de la lumière solaire (Ratte et al., 1995). L'un des alcènes les plus étudiés est l'isoprène ; il a fait l'objet de nombreuses études en laboratoire mais également lors de campagnes de mesures qui ont permis de déterminer les différents mécanismes de formation (Arnold et al., 2009; Bonsang et al., 1992; Ciuraru et al., 2015).

Ces quelques exemples d'émissions, non exhaustifs, soulignent ici l'importance de la SML dans la photochimie de la couche limite marine. Certains aspects de cette chimie sont encore mal connus et dépendent de notre compréhension de base sur les réactions aux interfaces.

I.4 Photochimie atmosphérique

I.4.1 Irradiation solaire

Le Soleil étant la source d'énergie sur notre planète, sa présence induit de nombreuses réactions photochimiques dans l'atmosphère. La distribution spectrale de l'irradiation solaire (ou irradiation actinique) balaye un large éventail de longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infra-rouge avec un pic intense à 500 nm (figure I-7). Une petite partie seulement peut initier des réactions photochimiques, les plus énergétiques, dans la région des ultraviolets.

L'irradiation solaire reçue à la surface de la Terre est variable et dépend de la position du Soleil. Elle est définie par deux angles, zénithal solaire (l'angle vertical avec le Soleil) et azimut solaire (l'angle horizontal). Seul l'angle zénithal influence le flux actinique (Madronich and Flocke, 1999). L'angle solaire zénithal détermine le trajet optique de la lumière dans l'atmosphère. Selon la localisation, l'heure et l'année cet angle peut être calculé. Au moment où la lumière du Soleil passe à travers l'atmosphère, une grande partie de la lumière est diffusée et absorbée. L'oxygène, l'ozone et la vapeur d'eau sont les composés absorbant le

plus la lumière. Au niveau de l'océan, le flux actinique est donc très différent comparé à l'irradiation au-dessus de l'atmosphère.

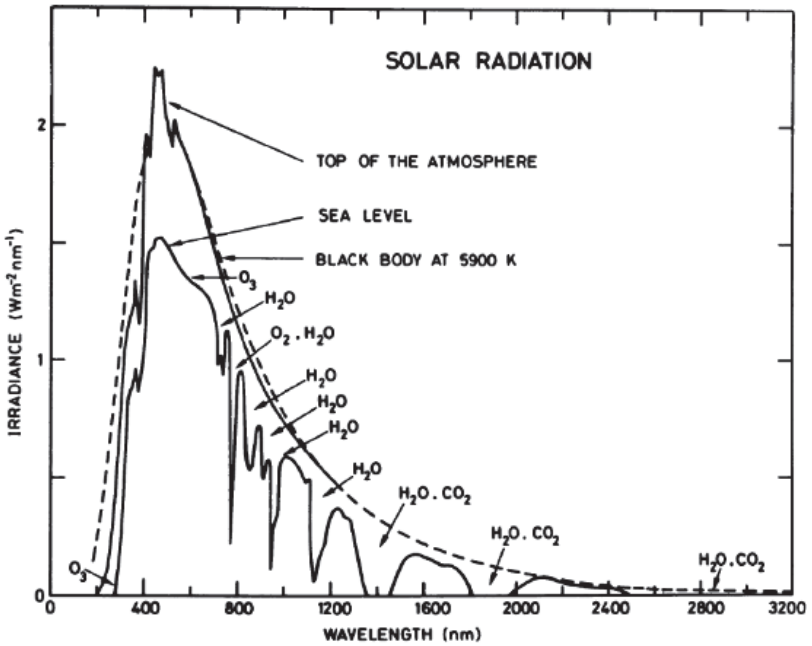


Figure I-7 : Spectre du rayonnement solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (Brasseur and Solomon, 2005).

I.4.2 Bases de la photochimie/photophysique

L'absorption d'un photon par une molécule peut conduire cette molécule à un état excité. Avant excitation, une molécule se trouve à son niveau d'énergie minimum, ce qui correspond à son état fondamental caractérisé par une distribution des électrons dans les orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie. Pour créer un état électroniquement excité d'une molécule, celle-ci doit absorber un photon dont l'énergie est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV) de la molécule. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie, un électron est transféré de la HO à la BV, cette transition électronique conduit de l'état fondamental à un état excité de la molécule (singulet ou triplet). Une transition électronique n'implique pas obligatoirement la HO et la BV ; dans une même molécule plusieurs transitions électroniques sont possibles.

Ces différentes transitions sont schématisées sur le diagramme de Jablonski (figure I-8). L'état fondamental S_0 permet la transition à l'état singulet excité S_1 ou S_2. Une molécule

dans un état excité S_1 peut retourner à l'état fondamental soit par relaxation non-radiative ou par relaxation radiative (émission d'un photon), appelée aussi fluorescence. La fluorescence est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide. Quand une molécule dans un état excité se désactive vers un état vibrationnel de même multiplicité et de même énergie, sans émettre de photon, c'est la conversion interne (CI, représentée en violet sur la figure I-8). Ce processus est favorisé par une faible différence énergétique entre les états. Une molécule dans l'état excité S_1 peut également effectuer une transition interdite vers l'état triplet T_1 par conversion intersystème (CIS, représentée en bleu clair sur la figure I-8). A partir de l'état triplet, la molécule peut alors effectuer soit une relaxation non-radiative ou radiative. La relaxation radiative est appelée phosphorescence, cette transition est interdite par les règles quantiques et est donc relativement lente par rapport aux émissions de l'état singulet. Une dernière relaxation, appelée vibrationnelle (en jaune sur la figure I-8), a lieu quand une molécule dans un état vibrationnel excité (v >0) entre en collision avec une autre molécule. La molécule retourne à un état vibrationnel nul (v=0) et l'excès d'énergie vibrationnel est dissipé en chaleur.

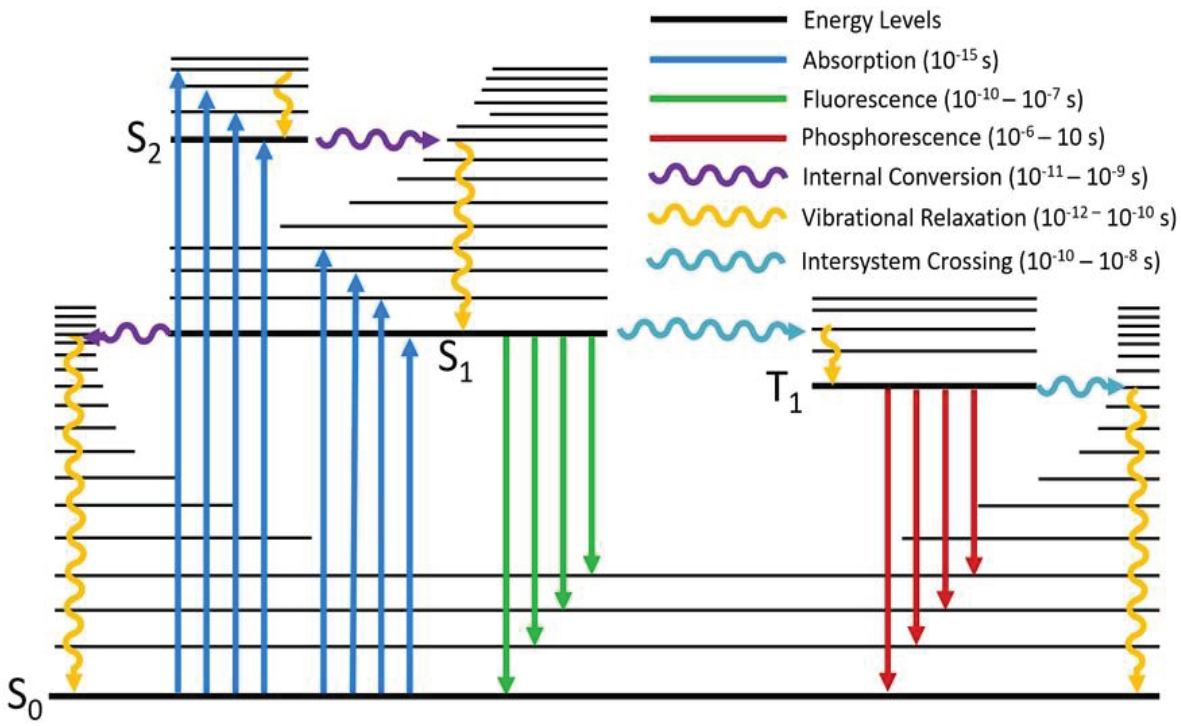


Figure I-8 : Diagramme de Jablonski (https://trends.directindustry.com/edinburgh-instruments/project-25178-193661.html).

Les molécules dans un état excité peuvent entreprendre différent processus photophysiques et photochimiques (Calvert and Pitts, 1966; Finlayson-Pitts and Pitts, 1999). Ils sont résumés ci-dessous :

$$ABC + h\nu \rightarrow ABC^{*} \qquad \text{R.1.1 ;}$$

$$ABC^{*} \rightarrow ABC + h\nu \qquad \text{R.1.2 ;}$$

$$ABC^{*} + M \rightarrow ABC + M \qquad \text{R.1.3 ;}$$

$$ABC^{*} \rightarrow AB^{\bullet} + C^{\bullet} \qquad \text{R.1.4 ;}$$

$$ABC^{*} \rightarrow ABC^{\#} \qquad \text{R.1.5 ;}$$

$$ABC^{*} \rightarrow ACB \qquad \text{R.1.6 ;}$$

$$ABC^{*} + D \rightarrow ABD + C \qquad \text{R.1.7 ;}$$

$$ABC^{*} + M \rightarrow ABC + M^{*} \qquad \text{R.1.8.}$$

Les processus photophysiques sont des processus dans lesquels les molécules excitées formées par la réaction (R.1.1) subissent des transitions radiatives, comme la fluorescence ou la phosphorescence (R.1.2) et des transitions non-radiatives, lorsqu'une partie ou toute l'énergie de la molécule excitée est convertie en énergie vibrationnelle (R.1.3). La lumière émise par les relaxations radiatives à une énergie plus faible que la lumière absorbée. Les processus photochimiques sont des processus dans lesquels les molécules excitées se dissocient (R.1.4), s'isomérisent (R.1.5), se réarrangent (R.1.6) ou réagissent avec une autre molécule (R.1.7). Et pour finir, la molécule dans un état excité peut également réagir à travers des réactions photosensibilisées avec des molécules environnantes (R.1.8). Les transitions intramoléculaires sont prédominantes à basse pression, où les collisions sont plutôt rares alors que les transitions intermoléculaires sont plus importantes à 1 atm ou dans la phase liquide. Pour la chimie atmosphérique, la dissociation de liaisons moléculaires est la réaction la plus importante (R.1.4). Pour casser les liaisons, l'énergie absorbée doit être supérieure à 40 kcal/mol dans la plupart des cas (Moortgat et al., 2013). Les radiations contenant cette quantité d'énergie sont essentiellement les rayons ultraviolets (UV), qui sont principalement absorbés dans la haute atmosphère et par la couche d'ozone stratosphérique. Seule une partie des radiations UV atteignent la basse troposphère et la surface de la Terre, pourtant cette petite quantité de radiations est responsable de la plupart des réactions chimiques dans la troposphère (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999).

I.4.3 Réactions photosensibilisées

Une molécule à l'état excité peut réagir à travers des réactions photosensibilisées avec d'autres molécules. La photosensibilisation est le processus par lequel un changement photochimique ou photophysique se produit sur une molécule à la suite de l'absorption de lumière par une autre. La molécule qui initialement absorbe la lumière induisant des réactions ultérieures est appelée photosensibilisateur. Ces molécules excitées peuvent induire des réactions photochimiques avec les molécules qui sont photochimiquement inactives. Les réactions photosensibilisées peuvent apparaitre sous différents processus.

La molécule à l'état fondamental reçoit de l'énergie lumineuse (photons) et passe très rapidement à l'état singulet (S^*_1) puis à l'état triplet (T_1) par une conversion intersystème. Cet état triplet possède une plus longue durée de vie, augmentant la probabilité de collision et de réaction avec une autre molécule ; c'est pourquoi les réactions photosensibilisées ont lieu à partir de cet état. Pour que cette réaction soit efficace, le photosensibilisateur doit satisfaire à différentes conditions : le rendement de la conversion intersystème doit être élevé et en cas de transfert d'énergie, l'énergie de l'état triplet de l'espèce donneuse doit être supérieure à celle de l'espèce accepteuse. D'autres processus non radiatifs compétitifs à la conversion interne et la conversion intersystème peuvent intervenir comme les transferts d'électrons ou d'énergie. Ces réactions sont plus importantes dans la phase liquide que dans la phase gazeuse ; à cause de la plus faible concentration en molécules dans la phase gazeuse, la probabilité de collision entre le photosensibilisateur et son substrat est beaucoup plus faible. Deux grands types de réactions photosensibilisées existent : les réactions directes ou indirectes.

Le premier type de réactions photosensibilisées est induit par un transfert d'énergie de l'état excité de la molécule jusqu'à l'état fondamental (R.8). Ce transfert d'énergie est plutôt rare dans la nature, mis à part le cas de l'oxygène, avec la production d'oxygène singulet. Le deuxième type de mécanisme est la réaction directe entre le composé et le photosensibilisateur excité. Ces réactions passent soit par un transfert d'électron soit par le transfert d'un atome d'hydrogène ce qui produit des radicaux libres (Canonica et al., 1995).

- **Le transfert d'électron**

Les propriétés d'oxydoréduction des molécules sont affectées par l'absorption de lumière puisque le fait de promouvoir un électron à un plus haut niveau d'énergie fait de la molécule un meilleur donneur d'électrons. D'un autre côté, l'excitation électronique crée une vacance dans l'orbitale moléculaire occupée la plus haute ; la molécule peut donc être également un meilleur accepteur d'électrons. Le photosensiblisateur (P), dans son état triplet, peut réagir directement avec une autre espèce (R) par un transfert d'électrons pour produire des espèces réactives (R.1.9) :

$$S^* + R \rightarrow S^{\bullet -} + R^{\bullet +} \text{ ou } S^* + R \rightarrow S^{\bullet +} + R^{\bullet -} \qquad \text{R.1.9.}$$

- **Le transfert d'atome d'hydrogène**

Ce processus d'arrachement d'un atome d'hydrogène a été beaucoup étudié pour comprendre la réactivité des cétones aromatiques (Lathioor and Leigh, 2001; Leigh et al., 1996). Le mécanisme d'arrachement d'un atome d'hydrogène dépend de l'identité du donneur d'hydrogène, de la nature du solvant, de la réactivité du photosensibilisateur, de l'énergie de dissociation et du potentiel oxydant de l'hydrogène donneur. Un pont de liaison entre l'oxygène et l'hydrogène se forme pour faciliter le transfert, abaissant à la fois le potentiel de réduction du composé carbonylé et le potentiel d'oxydation du donneur d'hydrogène (R.1.10) :

$$S^* + RH \rightarrow SH^{\bullet} + R^{\bullet} \qquad \text{R.1.10.}$$

Le photosensibilisateur réduit peut retourner à l'état fondamental par oxydation en présence d'O_2, conduisant à la formation de superoxydes ${O_2}^{\bullet -}$ ou ${HO_2}^{\bullet}$. Lorsque le photosensibilisateur est régénéré, une nouvelle excitation peut démarrer un nouveau cycle de photo oxydation. Le nombre de cycles potentiellement initiés dépend de la nature du photosensibilisateur et de l'environnement.

La plupart des composés carbonylés peuvent initier des réactions photosensibilisées du fait de la proximité entre l'état singulet S_1 et l'état triplet T_1, ce qui augmente l'efficacité de l'absorption et de la formation de l'état triplet (Vione et al., 2006; Zhao et al., 2013). Beaucoup de composés aromatiques telles que les quinones et les aromatiques carbonylés

sont des photosensibilisateurs efficaces (Vione et al., 2006). Les transformations photochimiques sont un phénomène très important dans la nature (sol, eau, particules…) et les photosensibilisateurs les facilitent. Les substances humiques sont omniprésentes dans la nature, elles absorbent fortement l'irradiation solaire et provoquent des transformations photochimiques de la matière organique photochimiquement inactive (Schnitzer, 1978; Vione et al., 2006). L'état triplet de ces substances produit des espèces hautement réactives comme les radicaux hydroxyles et l'oxygène singulet (Aguer and Richard, 1996; Monge et al., 2012).

1.4.4 Réactions hétérogènes photochimiques

L'atmosphère n'est pas une phase homogène, beaucoup d'interactions se produisent entre la phase gazeuse et les différentes phases condensées. Les aérosols, les gouttelettes de nuage, les lacs, les rivières, le sol et les océans offrent une vaste aire d'échanges d'espèces chimiques entre les phases solides ou liquides et l'atmosphère. Une interface peut être décrite simplement comme une zone séparant deux phases bien distinctes et qui, du fait de sa très faible épaisseur, est considérée comme un système à deux dimensions. Alors qu'au sein de chacune des phases les interactions intermoléculaires sont les mêmes, à la surface de chaque phase, ces interactions changent et caractérisent l'interface. Il existe des interfaces liquide/liquide, solide/liquide, solide/gaz (et/ou vide), liquide/gaz. Lorsque l'une des deux phases est un gaz, elle est plus communément nommée « surface ». Dans le cadre de la thèse, nous nous intéresserons uniquement à l'interface liquide/gaz.

L'énergie délivrée par l'irradiation solaire initie des réactions photochimiques, les phases condensées ou les surfaces réduisent l'énergie d'activation nécessaire à de telles réactions et par conséquent les favorisent (George et al., 2015; Rossignol et al., 2016; Vaida, 2016).

L'interface gaz-liquide présente des caractéristiques particulières favorisant les réactions photochimiques. Tout d'abord, un réactif à l'interface gaz-liquide peut réagir avec la phase liquide, ou la phase gazeuse ou les deux. D'autre part, la formation de produits de réaction à l'interface permet aux composés volatils de s'échapper en évitant d'être piégés à l'intérieur du solvant. De plus, le flux de photons n'est pas atténué à l'interface comme cela est le cas dans la phase liquide. Pour finir, les molécules à l'interface ayant moins d'interaction avec les molécules en solution, elles se retrouvent donc dans un état énergétique plus élevé

comparé aux molécules en solution. Cet excès d'énergie est appelé tension de surface. Pour l'eau, à cause de sa tension de surface élevée, l'interface peut concentrer des composés organiques (majoritairement). La présence d'un tel film organique augmente la solubilité des composés non polaires et provoque potentiellement une photochimie différente (Faust and House, 2018).

Beaucoup d'interfaces sont disponibles dans l'atmosphère conduisant à une multitude de réactions hétérogènes. Ici, quelques exemples de ces réactions sont exposés concernant l'interface liquide-gaz seulement :

La polymérisation est une des réactions favorisées par la lumière, la plus connue à l'interface air/liquide. La réaction est d'autant plus rapide et plus étendue que le film est organisé. Une étude récente a montré la formation d'acide zymonique dans des conditions environnementales simulées à partir d'acide pyruvique nébulisé sous irradiation (Reed Harris et al., 2017). L'acide zymonique est un produit de polymérisation de l'acide pyruvique, ce composé n'est communément pas observé dans la phase liquide (*bulk*) lors de la photochimie de l'acide pyruvique. C'est pourquoi, les auteurs ont pensé que l'interface air/liquide pouvait jour un rôle dans sa formation.

Par ailleurs, il a été observé que l'effet de la lumière peut améliorer des réactions qui se produisent avec l'ozone à l'interface air/eau. Dans le noir, la chlorophylle et le pyrène présents à l'interface réagissent de manière hétérogène avec l'ozone suivant le modèle cinétique de Langmuir-Hinschelwoof (Clifford et al., 2008; Henderson and Donaldson, 2012). Quand la réaction se produit sous irradiation, la cinétique est accélérée et la dépendance à la concentration d'ozone dans la phase gazeuse semble changer (Reeser et al., 2009; Styler et al., 2011). Cela s'explique par le transfert d'électrons du composé organique excité à l'interface vers la molécule d'ozone ; soit dans la phase gazeuse soit adsorbé à la surface. L'anion $O_3^{-\bullet}$formé réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles, augmentant ainsi la perte de composés organiques.

Comme décrit dans la section I.3, une des plus grandes interfaces air/liquide est la surface des océans, où de telles réactions photochimiques peuvent se produire ; celles-ci ont un impact sur l'atmosphère par les échanges gazeux et la production massive d'aérosols, qui représentent eux-mêmes une surface gigantesque pour de potentielles réactions.

Les aérosols sont considérés comme un mélange interne de liquide et de solide, la partie liquide peut être aqueuse ou organique ou un mélange des deux. Un des premiers effets de la lumière sur les aérosols est la photolyse directe des composés absorbants présents dans la phase organique de la particule, conduisant à l'émission de produits dans la phase gazeuse et à une perte de masse pour la particule. Malecha et al., par exemple, ont produit des AOS dans un tube à écoulement à partir de l'ozonolyse de l'α-pinène et du d-limonène (Malecha et al., 2018). Les particules fraîchement générées sont collectées puis déposées sur une microbalance à quartz et directement irradiées à l'aide d'une lampe UV. Les mesures de masse sont couplées avec un spectromètre de masse pour analyser les composés émis. Les composés organiques volatils détectés représentent environ 50 % de la perte de masse mesurée. Une étude complémentaire a montré une diminution de la fraction organique après irradiation de AOS similaires ainsi qu'une accélération des réactions en présence de l'eau (Wong et al., 2015).

Les particules peuvent également augmenter de taille et de masse sous irradiation, à cause de l'adsorption de composés volatils présents dans la phase gazeuse. Monge et al. ont montré expérimentalement la croissance en taille et en masse d'aérosols organiques photoinduite. La croissance a été observée lorsque des particules contenant des photosensibilisateurs, des acides humiques ou l'acide 4-benzoylbenzoïque, ont été irradiées et exposées à des composés organiques volatils en phase gazeuse. Cette croissance s'explique par l'oxydation des composés organiques volatils, par les photosensibilisateurs excités présents à la surface de la particule. Des résultats similaires ont été observés avec des particules contenant un autre photosensibilisateur, l'imidazole-2-carboxaldéhyde (Z. Aregahegn et al., 2013).

Au contraire de la photochimie homogène la photochimie hétérogène impliquant les aérosols et les surfaces est encore mal connue ; pourtant elle joue un rôle majeur dans la variation de la composition gazeuse de l'atmosphère et le vieillissement de ces particules (Ravishankara, 1997).

I.5 But de la thèse

Les interfaces sont omniprésentes dans l'environnement et, de plus, de nombreux processus atmosphériques clés, comme les dépôts de gaz, la formation d'aérosol et de nuages sont, à un stade ou à un autre, fortement touchés par les processus physiques et chimiques qui se produisent aux interfaces. Malheureusement, ces réactions hétérogènes ne sont pas entièrement comprises à ce jour ce qui limite notre capacité à simuler et quantifier l'impact des aérosols du fait de grandes incertitudes quant à la formation et l'évolution (transformations physico-chimiques) des aérosols dans la troposphère. Ce travail de thèse se propose donc d'étudier les réactions photochimiques aux interfaces (au niveau de la SML et des aérosols) en se focalisant sur l'impact d'interactions intermoléculaires en tant qu'éléments initiateurs de propriétés photochimiques.

Ce chapitre (chapitre I) introduit les concepts importants pour cette thèse et situe ces travaux dans le système global de la Terre. Il présente le contexte scientifique dans lequel s'appuie ce travail. Le chapitre II décrira la méthodologie et les différents instruments et dispositifs utilisés dans ce travail, puis les résultats seront divisés en trois chapitres.

Les surfactants organiques représentent une part importante de la fraction organique des aérosols et sont également largement présents dans la SML ce qui en fait des éléments essentiels dans la formation d'aérosols et leur vieillissement. Afin d'étudier plus en détail les surfactants et l'influence de leur état de surface sur la photochimie, un instrument très spécifique pour l'étude des surfaces a été choisi : une balance de Langmuir. Le chapitre III présentera les résultats relatifs à la réactivité photochimique d'un surfactant, l'acide stéarique, en présence de différentes matrices simulant un environnement marin et sous différents états de surface.

Le chapitre IV sera dédié à la détection de composés organiques halogénés dans la phase gazeuse par spectrométrie de masse à haute résolution, plus exactement grâce à un nouveau couplage avec une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et un spectromètre de masse de type Orbitrap. Il présentera l'étude de l'ionisation de tels composés à l'aide de standards, puis les composés organiques halogénés obtenus sous irradiation solaire simulée issus de réactions à partir de l'état du triplet d'un photosensibilisateur, l'acide 4-benzoylbenzoïque (4-BBA), à l'interface air/eau.

Le chapitre V combinera les résultats de deux projets. Il traitera les résultats d'une campagne de mesures au Cap-Vert sur la formation d'aérosols secondaires en milieu marin et du vieillissement d'aérosols marins. Le second projet, une campagne en laboratoire, portera sur la photochimie de la matière organique produite par une espèce de phytoplancton marin à l'interface air/eau.

I.6 Références

Aguer, J.-P. and Richard, C.: Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids, J. Photochem. Photobiol. Chem., 93(2), 193–198, doi:10.1016/1010-6030(95)04183-4, 1996.

Anderson, H. R.: Air pollution and mortality: A history, Atmos. Environ., 43(1), 142–152, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.026, 2009.

Anderson, Z. T., Cundy, A. B., Croudace, I. W., Warwick, P. E., Celis-Hernandez, O. and Stead, J. L.: A rapid method for assessing the accumulation of microplastics in the sea surface microlayer (SML) of estuarine systems, Sci. Rep., 8(1), 9428, doi:10.1038/s41598-018-27612-w, 2018.

Arnold, S. R., Spracklen, D. V., Williams, J., Yassaa, N., Sciare, J., Bonsang, B., Gros, V., Peeken, I., Lewis, A. C., Alvain, S. and Moulin, C.: Evaluation of the global oceanic isoprene source and its impacts on marine organic carbon aerosol, Atmospheric Chem. Phys., 9(4), 1253–1262, doi:https://doi.org/10.5194/acp-9-1253-2009, 2009.

Barnes, D. K. A.: Biodiversity: invasions by marine life on plastic debris, Nature, 416(6883), 808–809, doi:10.1038/416808a, 2002.

Bergmann, M., Gutow, L. and Klages, M., Eds.: Marine Anthropogenic Litter, Springer International Publishing. [online] Available from: https://www.springer.com/gp/book/9783319165097 (Accessed 22 August 2019), 2015.

Blanchard, D. C.: Sea-to-Air Transport of Surface Active Material, Science, 146(3642), 396–397, doi:10.1126/science.146.3642.396, 1964.

Bonsang, B., Polle, C. and Lambert, G.: Evidence for marine production of isoprene, Geophys. Res. Lett., 19(11), 1129–1132, doi:10.1029/92GL00083, 1992.

Brasseur, G. P. and Solomon, S.: Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere, 3rd ed., Springer Netherlands. [online] Available from: https://www.springer.com/gp/book/9781402032844 (Accessed 16 September 2019), 2005.

Brüggemann, M., Hayeck, N. and George, C.: Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols, Nat. Commun., 9(1), 1–8, doi:10.1038/s41467-018-04528-7, 2018.

Calvert, J. G. and Pitts, J. N.: Photochemistry, 1st edition., John Wiley & Sons, New York., 1966.

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M. and Fraile, R.: Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, Atmospheric Res., 120–121, 1–28, doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.021, 2013.

Canonica, Silvio., Jans, Urs., Stemmler, Konrad. and Hoigne, Jurg.: Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones, Environ. Sci. Technol., 29(7), 1822–1831, doi:10.1021/es00007a020, 1995.

Carpenter, L. J. and Nightingale, P. D.: Chemistry and Release of Gases from the Surface Ocean, Chem. Rev., 115(10), 4015–4034, doi:10.1021/cr5007123, 2015.

Ciuraru, R., Fine, L., Pinxteren, M. van, D'Anna, B., Herrmann, H. and George, C.: Unravelling New Processes at Interfaces: Photochemical Isoprene Production at the Sea Surface, Environ. Sci. Technol., 49(22), 13199–13205, doi:10.1021/acs.est.5b02388, 2015.

Clark, C. D. and Zika, R. G.: Marine Organic Photochemistry: From the Sea Surface to Marine Aerosols, in Marine Chemistry, edited by P. J. Wangersky, pp. 1–33, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg., 2000.

Clifford, D., Donaldson, D. J., Brigante, M., D'Anna, B. and George, C.: Reactive Uptake of Ozone by Chlorophyll at Aqueous Surfaces, Environ. Sci. Technol., 42(4), 1138–1143, doi:10.1021/es0718220, 2008.

Conrad, R., Seiler, W., Bunse, G. and Giehl, H.: Carbon monoxide in seawater (Atlantic Ocean), J. Geophys. Res. Oceans, 87(C11), 8839–8852, doi:10.1029/JC087iC11p08839, 1982.

Cruz, C. N. and Pandis, S. N.: A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, Atmos. Environ., 31(15), 2205–2214, doi:10.1016/S1352-2310(97)00054-X, 1997.

Cunliffe, M. and Murrell, J. C.: The sea-surface microlayer is a gelatinous biofilm, ISME J., 3, 1001–1003, doi:10.1038/ismej.2009.69, 2009.

Cunliffe, M., Engel, A., Frka, S., Gašparović, B., Guitart, C., Murrell, J. C., Salter, M., Stolle, C., Upstill-Goddard, R. and Wurl, O.: Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface, Prog. Oceanogr., 109, 104–116, doi:10.1016/j.pocean.2012.08.004, 2013.

Da Costa, J. P., Santos, P. S. M., Duarte, A. C. and Rocha-Santos, T.: (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects, Sci. Total Environ., 566–567, 15–26, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.041, 2016.

De Leeuw Gerrit, Andreas Edgar L, Anguelova Magdalena D., Fairall C. W., Lewis Ernie R., O'Dowd Colin, Schulz Michael and Schwartz Stephen E.: Production flux of sea spray aerosol, Rev. Geophys., 49(2), doi:10.1029/2010RG000349, 2011.

De Tender, C. A., Devriese, L. I., Haegeman, A., Maes, S., Ruttink, T. and Dawyndt, P.: Bacterial Community Profiling of Plastic Litter in the Belgian Part of the North Sea, Environ. Sci. Technol., 49(16), 9629–9638, doi:10.1021/acs.est.5b01093, 2015.

Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V. and Brasseur, G.: Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, Paris., 2005.

Delmas, R., Chauzy, S. and Verstraete, J.-M.: Atmosphère, océan et climat, Belin., 2007.

Deng, Q., Deng, L., Miao, Y., Guo, X. and Li, Y.: Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources, Environ. Res., 169, 237–245, doi:10.1016/j.envres.2018.11.014, 2019.

Eidels-Dubovoi, S.: Aerosol impacts on visible light extinction in the atmosphere of Mexico City, Sci. Total Environ., 287(3), 213–220, doi:10.1016/S0048-9697(01)00983-4, 2002.

Engel, A. and Galgani, L.: The organic sea-surface microlayer in the upwelling region off the coast of Peru and potential implications for air–sea exchange processes, Biogeosciences BG, 13, 989–1007, doi:Engel, Anja and Galgani, Luisa (2016) The organic sea-surface microlayer in the upwelling region off the coast of Peru and potential implications for air–sea exchange

processes Biogeosciences (BG), 13 (4). pp. 989-1007. DOI 10.5194/bg-13-989-2016 <http://dx.doi.org/10.5194/bg-13-989-2016>., 2016.

Engel, A., Bange, H. W., Cunliffe, M., Burrows, S. M., Friedrichs, G., Galgani, L., Herrmann, H., Hertkorn, N., Johnson, M., Liss, P. S., Quinn, P. K., Schartau, M., Soloviev, A., Stolle, C., Upstill-Goddard, R. C., van Pinxteren, M. and Zäncker, B.: The Ocean's Vital Skin: Toward an Integrated Understanding of the Sea Surface Microlayer, Front. Mar. Sci., 4, doi:10.3389/fmars.2017.00165, 2017.

Faust, J. A. and House, J. E.: Physical Chemistry of Gas-Liquid Interfaces, Elsevier., 2018.

Ferek, R. J. and Andreae, M. O.: Photochemical production of carbonyl sulphide in marine surface waters, Nature, 307(5947), 148–150, doi:10.1038/307148a0, 1984.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, Elsevier., 1999.

George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D. J. and Nizkorodov, S. A.: Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere, Chem. Rev., 115(10), 4218–4258, doi:10.1021/cr500648z, 2015.

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 Chem. Phys., 9(14), 5155–5236, doi:https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.

Happell, J. D. and Wallace, D. W. R.: Methyl iodide in the Greenland/Norwegian Seas and the tropical Atlantic Ocean: Evidence for photochemical production, Geophys. Res. Lett., 23(16), 2105–2108, doi:10.1029/96GL01764, 1996.

Hardy, J. T.: The sea surface microlayer: Biology, chemistry and anthropogenic enrichment, Prog. Oceanogr., 11(4), 307–328, doi:10.1016/0079-6611(82)90001-5, 1982.

Henderson, E. A. and Donaldson, D. J.: Influence of Organic Coatings on Pyrene Ozonolysis at the Air–Aqueous Interface, J. Phys. Chem. A, 116(1), 423–429, doi:10.1021/jp2094627, 2012.

Hoffman, E. J. and Duce, R. A.: Factors influencing the organic carbon content of marine aerosols: A laboratory study, J. Geophys. Res. 1896-1977, 81(21), 3667–3670, doi:10.1029/JC081i021p03667, 1976.

IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 2013.

Jammoul, A., Dumas, S., D'Anna, B. and George, C.: Photoinduced oxidation of sea salt halides by aromatic ketones: a source of halogenated radicals, Atmos Chem Phys, 9(13), 4229–4237, doi:10.5194/acp-9-4229-2009, 2009.

Jayarathne, T., Sultana, C. M., Lee, C., Malfatti, F., Cox, J. L., Pendergraft, M. A., Moore, K. A., Azam, F., Tivanski, A. V., Cappa, C. D., Bertram, T. H., Grassian, V. H., Prather, K. A. and Stone, E. A.: Enrichment of Saccharides and Divalent Cations in Sea Spray Aerosol During Two

Phytoplankton Blooms, Environ. Sci. Technol., 50(21), 11511–11520, doi:10.1021/acs.est.6b02988, 2016.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., E, Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U. and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, Science, 326(5959), 1525–1529, doi:10.1126/science.1180353, 2009.

Jimoda, L. A.: Effects of particulate matter on human health, the ecosystem, climate and materials: A review, Facta Univ. - Ser. Work. Living Environ. Prot., 9(1), 27–44, 2012.

Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A.: Atmospheric methyl chloride, Atmos. Environ., 33(8), 1305–1321, doi:10.1016/S1352-2310(98)00234-9, 1999.

Kim Oanh, N. T., Thiansathit, W., Bond, T. C., Subramanian, R., Winijkul, E. and Paw-armart, I.: Compositional characterization of PM2.5 emitted from in-use diesel vehicles, Atmos. Environ., 44(1), 15–22, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.005, 2010.

Lathioor, E. C. and Leigh, W. J.: Geometric and solvent effects on intramolecular phenolic hydrogen abstraction by carbonyl n,π* and π,π* triplets, Can. J. Chem., 79(12), 1851–1863, doi:10.1139/v01-167, 2001.

Lee, R. F. and Baker, J.: Ethylene and ethane production in an estuarine river: formation from the decomposition of polyunsaturated fatty acids, Mar. Chem., 38(1), 25–36, doi:10.1016/0304-4203(92)90065-I, 1992.

Leigh, W. J., Lathioor, E. C. and St. Pierre, M. J.: Photoinduced Hydrogen Abstraction from Phenols by Aromatic Ketones. A New Mechanism for Hydrogen Abstraction by Carbonyl n,π* and π,π* Triplets, J. Am. Chem. Soc., 118(49), 12339–12348, doi:10.1021/ja961973v, 1996.

Lewis, E. R. and Schwartz, S. E.: Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements and Models—A Critical Review, Wash. DC Am. Geophys. Union Geophys. Monogr. Ser., 152, doi:10.1029/GM152, 2004.

Liss, P. S. and Duce, R. A.: The Sea Surface and Global Change, Cambridge University Press., 2005.

Lohmann, R. and Dachs, J.: Chapter 15 - Polychlorinated Biphenyls in the Global Ocean, in World Seas: an Environmental Evaluation (Second Edition), edited by C. Sheppard, pp. 269–282, Academic Press., 2019.

Lu, Z., Streets, D. G., Winijkul, E., Yan, F., Chen, Y., Bond, T. C., Feng, Y., Dubey, M. K., Liu, S., Pinto, J. P. and Carmichael, G. R.: Light Absorption Properties and Radiative Effects of Primary Organic Aerosol Emissions, Environ. Sci. Technol., 49(8), 4868–4877, doi:10.1021/acs.est.5b00211, 2015.

Madronich, S. and Flocke, S.: The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry, in Environmental Photochemistry, edited by P. Boule, pp. 1–26, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg., 1999.

Malavelle, F. F., Haywood, J. M., Mercado, L. M., Folberth, G. A., Bellouin, N., Sitch, S. and Artaxo, P.: Studying the impact of biomass burning aerosol radiative and climate effects on the Amazon rainforest productivity with an Earth system model, Atmospheric Chem. Phys., 19(2), 1301–1326, doi:https://doi.org/10.5194/acp-19-1301-2019, 2019.

Malecha, K. T., Cai, Z. and Nizkorodov, S. A.: Photodegradation of Secondary Organic Aerosol Material Quantified with a Quartz Crystal Microbalance, Environ. Sci. Technol. Lett., 5(6), 366–371, doi:10.1021/acs.estlett.8b00231, 2018.

Martins, L. D., Martins, J. A., Freitas, E. D., Mazzoli, C. R., Gonçalves, F. L. T., Ynoue, R. Y., Hallak, R., Albuquerque, T. T. A. and Andrade, M. de F.: Potential health impact of ultrafine particles under clean and polluted urban atmospheric conditions: a model-based study, Air Qual. Atmosphere Health, 3(1), 29–39, doi:10.1007/s11869-009-0048-9, 2010.

McKenna, S. P. and McGillis, W. R.: The role of free-surface turbulence and surfactants in air–water gas transfer, Int. J. Heat Mass Transf., 47(3), 539–553, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.06.001, 2004.

McNeill, K. and Canonica, S.: Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties, Environ. Sci. Process. Impacts, 18(11), 1381–1399, doi:10.1039/C6EM00408C, 2016.

Miller, W. L. and Zepp, R. G.: Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle, Geophys. Res. Lett., 22(4), 417–420, doi:10.1029/94GL03344, 1995.

Monge, M. E., Rosenørn, T., Favez, O., Müller, M., Adler, G., Riziq, A. A., Rudich, Y., Herrmann, H., George, C. and D'Anna, B.: Alternative pathway for atmospheric particles growth, Proc. Natl. Acad. Sci., 109(18), 6840–6844, doi:10.1073/pnas.1120593109, 2012.

Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R. S., Carslaw, K., Cooper, O. R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G. J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H. C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I. S. A., Jenkin, M. E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M. G., Lee, J. D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J. J., O'Dowd, C. D., Palmer, P. I., Parrish, D. D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A. S. H., Reeves, C. E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G. R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, Ch. and von Glasow, R.: Atmospheric composition change – global and regional air quality, Atmos. Environ., 43(33), 5268–5350, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.021, 2009.

Moortgat, G. K., Barnes, A. J., Bras, G. L. and Sodeau, J. R.: Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere, Springer Science & Business Media., 2013.

Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K. and Arnott, W. P.: Aerosol light absorption and its measurement: A review, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 110(11), 844–878, doi:10.1016/j.jqsrt.2009.02.035, 2009.

Mungall, E. L., Abbatt, J. P. D., Wentzell, J. J. B., Lee, A. K. Y., Thomas, J. L., Blais, M., Gosselin, M., Miller, L. A., Papakyriakou, T., Willis, M. D. and Liggio, J.: Microlayer source of oxygenated volatile organic compounds in the summertime marine Arctic boundary layer, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 114(24), 6203–6208, doi:10.1073/pnas.1620571114, 2017.

Oberbeckmann, S., Loeder, M. G. J., Gerdts, G. and Osborn, A. M.: Spatial and seasonal variation in diversity and structure of microbial biofilms on marine plastics in Northern European waters, FEMS Microbiol. Ecol., 90(2), 478–492, doi:10.1111/1574-6941.12409, 2014.

Pereira, R., Schneider-Zapp, K. and Upstill-Goddard, R. C.: Surfactant control of gas transfer velocity along an offshore coastal transect: results from a laboratory gas exchange tank, Biogeosciences, 13(13), 3981–3989, doi:https://doi.org/10.5194/bg-13-3981-2016, 2016.

Pierce, J. R., Chen, K. and Adams, P. J.: Contribution of primary carbonaceous aerosol to cloud condensation nuclei: processes and uncertainties evaluated with a global aerosol microphysics model, Atmospheric Chem. Phys., 7(20), 5447–5466, doi:https://doi.org/10.5194/acp-7-5447-2007, 2007.

Pos, W. H., Riemer, D. D. and Zika, R. G.: Carbonyl sulfide (OCS) and carbon monoxide (CO) in natural waters: evidence of a coupled production pathway, Mar. Chem., 62(1), 89–101, doi:10.1016/S0304-4203(98)00025-5, 1998.

Prather, K. A., Bertram, T. H., Grassian, V. H., Deane, G. B., Stokes, M. D., Demott, P. J., Aluwihare, L. I., Palenik, B. P., Azam, F., Seinfeld, J. H., Moffet, R. C., Molina, M. J., Cappa, C. D., Geiger, F. M., Roberts, G. C., Russell, L. M., Ault, A. P., Baltrusaitis, J., Collins, D. B., Corrigan, C. E., Cuadra-Rodriguez, L. A., Ebben, C. J., Forestieri, S. D., Guasco, T. L., Hersey, S. P., Kim, M. J., Lambert, W. F., Modini, R. L., Mui, W., Pedler, B. E., Ruppel, M. J., Ryder, O. S., Schoepp, N. G., Sullivan, R. C. and Zhao, D.: Bringing the ocean into the laboratory to probe the chemical complexity of sea spray aerosol, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 110(19), 7550–7555, doi:10.1073/pnas.1300262110, 2013.

Quinn, P. K., Collins, D. B., Grassian, V. H., Prather, K. A. and Bates, T. S.: Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol, Chem. Rev., 115(10), 4383–4399, doi:10.1021/cr500713g, 2015.

Ratte, M., Plass-Dülmer, C., Koppmann, R., Rudolph, J. and Denga, J.: Production mechanism of C2-C4 hydrocarbons in seawater: Field measurements and experiments, Glob. Biogeochem. Cycles, 7(2), 369–378, doi:10.1029/93GB00054, 1993.

Ratte, M., Plass-Dülmer, C., Koppmann, R. and Rudolph, J.: Horizontal and vertical profiles of light hydrocarbons in sea water related to biological, chemical and physical parameters, Tellus B Chem. Phys. Meteorol., 47(5), 607–623, doi:10.3402/tellusb.v47i5.16076, 1995.

Ratte, M., Bujok, O., Spitzy, A. and Rudolph, J.: Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon: Results from laboratory experiments, J. Geophys. Res. Atmospheres, 103(D5), 5707–5717, doi:10.1029/97JD03473, 1998.

Ravishankara, A. R.: Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere, Science, 276(5315), 1058–1065, doi:10.1126/science.276.5315.1058, 1997.

Reed Harris, A. E., Pajunoja, A., Cazaunau, M., Gratien, A., Pangui, E., Monod, A., Griffith, E. C., Virtanen, A., Doussin, J.-F. and Vaida, V.: Multiphase Photochemistry of Pyruvic Acid under

Atmospheric Conditions, J. Phys. Chem. A, 121(18), 3327–3339, doi:10.1021/acs.jpca.7b01107, 2017.

Reeser, D. I., George, C. and Donaldson, D. J.: Photooxidation of Halides by Chlorophyll at the Air−Salt Water Interface, J. Phys. Chem. A, 113(30), 8591–8595, doi:10.1021/jp903657j, 2009.

Reisser, J., Shaw, J., Hallegraeff, G., Proietti, M., Barnes, D. K. A., Thums, M., Wilcox, C., Hardesty, B. D. and Pattiaratchi, C.: Millimeter-Sized Marine Plastics: A New Pelagic Habitat for Microorganisms and Invertebrates, PLOS ONE, 9(6), e100289, doi:10.1371/journal.pone.0100289, 2014.

Richter, U. and Wallace, D. W. R.: Production of methyl iodide in the tropical Atlantic Ocean, Geophys. Res. Lett., doi:10.1029/2004GL020779@10.1002/(ISSN)1944-8007.SOLAS1, 2004.

Riemer, D. D., Milne, P. J., Zika, R. G. and Pos, W. H.: Photoproduction of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in seawater, Mar. Chem., 71(3), 177–198, doi:10.1016/S0304-4203(00)00048-7, 2000.

Rossignol, S., Tinel, L., Bianco, A., Passananti, M., Brigante, M., Donaldson, D. J. and George, C.: Atmospheric photochemistry at a fatty acid–coated air-water interface, Science, 353(6300), 699–702, doi:10.1126/science.aaf3617, 2016.

Russel, R.: Layers of Earth's Atmosphere | UCAR Center for Science Education, [online] Available from: https://scied.ucar.edu/atmosphere-layers (Accessed 16 September 2019), 2015.

Sabbaghzadeh, B., Upstill-Goddard, R. C., Beale, R., Pereira, R. and Nightingale, P. D.: The Atlantic Ocean surface microlayer from 50°N to 50°S is ubiquitously enriched in surfactants at wind speeds up to 13 m s−1, Geophys. Res. Lett., 44(6), 2852–2858, doi:10.1002/2017GL072988, 2017.

Schnitzer, M.: Chapter 1 Humic Substances: Chemistry and Reactions, in Developments in Soil Science, vol. 8, edited by M. Schnitzer and S. U. Khan, pp. 1–64, Elsevier., 1978.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons., 1998.

Sharpless, C. M., Aeschbacher, M., Page, S. E., Wenk, J., Sander, M. and McNeill, K.: Photooxidation-Induced Changes in Optical, Electrochemical, and Photochemical Properties of Humic Substances, Environ. Sci. Technol., 48(5), 2688–2696, doi:10.1021/es403925g, 2014.

Sinreich, R., Coburn, S., Dix, B. and Volkamer, R.: Ship-based detection of glyoxal over the remote tropical Pacific Ocean, Atmospheric Chem. Phys., 10(23), 11359–11371, doi:https://doi.org/10.5194/acp-10-11359-2010, 2010.

Springer, T. G. and Pigford, R. L.: Influence of Surface Turbulence and Surfactants on Gas Transport through Liquid Interfaces, Ind. Eng. Chem. Fundam., 9(3), 458–465, doi:10.1021/i160035a025, 1970.

Storelvmo, T., Leirvik, T., Lohmann, U., Phillips, P. C. B. and Wild, M.: Disentangling greenhouse warming and aerosol cooling to reveal Earth's climate sensitivity, Nat. Geosci., 9(4), 286–289, doi:10.1038/ngeo2670, 2016.

Stortini, A. M., Freda, A., Cesari, D., Cairns, W. R. L., Contini, D., Barbante, C., Prodi, F., Cescon, P. and Gambaro, A.: An evaluation of the PM2.5 trace elemental composition in the Venice

Lagoon area and an analysis of the possible sources, Atmos. Environ., 43(40), 6296–6304, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.033, 2009.

Styler, S. A., Loiseaux, M.-E. and Donaldson, D. J.: Substrate effects in the photoenhanced ozonation of pyrene, Atmospheric Chem. Phys., 11(3), 1243–1253, doi:https://doi.org/10.5194/acp-11-1243-2011, 2011.

Sun, J. and Ariya, P. A.: Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review, Atmos. Environ., 40(5), 795–820, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.05.052, 2006.

Vaida, V.: Atmospheric radical chemistry revisited, Science, 353(6300), 650–650, doi:10.1126/science.aah4111, 2016.

Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., J. Harrison, M. A., Olariu, R.-I. and Arsene, C.: Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter, Chem. Soc. Rev., 35(5), 441–453, doi:10.1039/B510796M, 2006.

Wang, X., Deane, G. B., Moore, K. A., Ryder, O. S., Stokes, M. D., Beall, C. M., Collins, D. B., Santander, M. V., Burrows, S. M., Sultana, C. M. and Prather, K. A.: The role of jet and film drops in controlling the mixing state of submicron sea spray aerosol particles, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 114(27), 6978–6983, doi:10.1073/pnas.1702420114, 2017.

Watson, J. G., Chow, J. C., Chen, L.-W. A. and Wang, X.: Measurement system evaluation for fugitive dust emissions detection and quantification, Desert Research Institute., 2010.

Wong, J. P. S., Zhou, S. and Abbatt, J. P. D.: Changes in Secondary Organic Aerosol Composition and Mass due to Photolysis: Relative Humidity Dependence, J. Phys. Chem. A, 119(19), 4309–4316, doi:10.1021/jp506898c, 2015.

Wurl, O., Wurl, E., Miller, L., Johnson, K. and Vagle, S.: Formation and global distribution of sea-surface microlayers, Biogeosciences, 8(1), 121–135, doi:10.5194/bg-8-121-2011, 2011.

Z. Aregahegn, K., Nozière, B. and George, C.: Organic aerosol formation photo-enhanced by the formation of secondary photosensitizers in aerosols, Faraday Discuss., 165(0), 123–134, doi:10.1039/C3FD00044C, 2013.

Zettler, E. R., Mincer, T. J. and Amaral-Zettler, L. A.: Life in the “Plastisphere”: Microbial Communities on Plastic Marine Debris, Environ. Sci. Technol., 47(13), 7137–7146, doi:10.1021/es401288x, 2013.

Zhao, J., Wu, W., Sun, J. and Guo, S.: Triplet photosensitizers: from molecular design to applications, Chem. Soc. Rev., 42(12), 5323–5351, doi:10.1039/C3CS35531D, 2013.

Zhao, S., Wang, T., Zhu, L., Xu, P., Wang, X., Gao, L. and Li, D.: Analysis of suspended microplastics in the Changjiang Estuary: Implications for riverine plastic load to the ocean, Water Res., 161, 560–569, doi:10.1016/j.watres.2019.06.019, 2019.

Chapitre II

Chapitre II : Matériel et méthodes

Ce chapitre détaille les différents instruments, dispositifs expérimentaux, méthodes utilisées pendant ma thèse. Une première partie sera consacrée à la balance de Langmuir à son principe et au dispositif utilisé qui nous a permis de travailler sur une surface de surfactant homogène et contrôlée afin d'étudier plus spécifiquement sa photochimie. Ensuite, une partie exposera les spectromètres de masse utilisés, ainsi que les dispositifs expérimentaux et les méthodes développées pour caractériser la phase liquide ainsi que la phase gazeuse des différents systèmes étudiés. Une troisième partie décrira les instruments utilisés lors de la campagne au Cap-Vert relatifs à la production et à la détection d'aérosols ainsi que les montages associés. Pour finir, le principe de la photolyse laser sera détaillé ainsi que les différents éléments constituant ce montage ; cette technique a permis l'étude complémentaire de la désactivation de l'état triplet de l'acide 4-benzoylbenzoïque, un photosensibilisateur.

II.1 Balance de Langmuir

Dans ce travail, la technique de Langmuir a été utilisée afin de construire une monocouche homogène. L'histoire de la technique de Langmuir remonte à Benjamin Franklin qui, tout d'abord, s'intéressa à l'étalement d'une cuillère à soupe d'huile sur une surface d'eau (Franklin Benjamin et al., 1774). Puis en 1891, Agnes Pockels décrivit une méthode pour faire des mesures quantitatives sur les films d'huile sur l'eau à l'aide d'une barrière. Lord Rayleig émit l'hypothèse de l'existence de films lipidiques monomoléculaires et en déduisit que la taille d'une molécule d'huile était de l'ordre du nanomètre (Rayleigh, 1899). Irving Langmuir poursuivit l'étude et développa les concepts théoriques et expérimentaux qui sont la base de nos connaissances actuelles du comportement des molécules en monocouche (Langmuir, 1917). Pour cela, il perfectionna la balance de mesure de surface, qui porte aujourd'hui son nom.

II.1.1 Dispositif expérimental

La cuve de Langmuir est un dispositif expérimental permettant de mesurer la pression de surface d'une monocouche en fonction de l'aire occupée par les molécules, à l'aide d'une lame de Wilhelmy reliée à une électro-balance (elle-même reliée à un module et à un ordinateur).

La cuve est en Téflon afin d'éliminer toute interaction avec les molécules déposées et prévenir toute fuite de la sous-phase (le plus souvent de l'eau) sous les barrières. Ces barrières sont mobiles et balayent la surface de la cuve pour ajuster l'aire disponible pour les molécules étalées. Les barrières sont en polyoxyméthylène (Delrin®), un matériau hydrophile, assez lourd pour éviter toute fuite de la monocouche sous celle-ci. Un circuit d'eau sous la cuve permet de maintenir la température constante. Une balance KSV Nima LB small a été utilisée pour ces travaux de thèse, dont une représentation est en figure II-1.

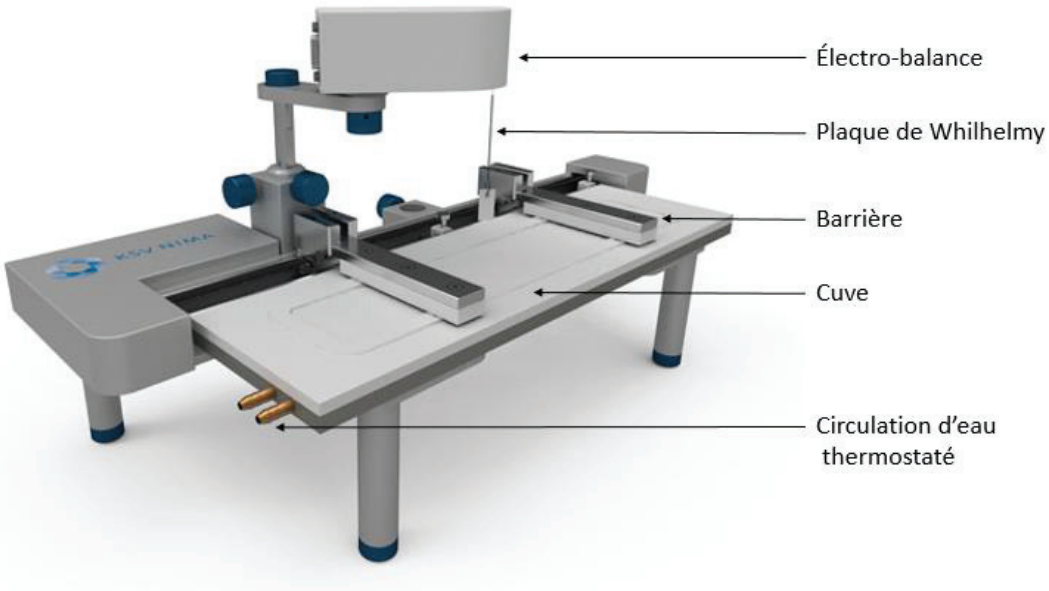


Figure II-1 : Représentation de la balance de Langmuir KSV Nima Small.

II.1.2 Théorie

a) Les surfactants

La plupart des surfactants sont des molécules amphiphiles, elles comportent une partie hydrophile et une partie hydrophobe comme indiqué que sur la figure II-2. Cette particularité permet aux surfactants en solution, de former des micelles, des bicouches, des vésicules etc… et leur accumulation aux interfaces air/eau. Les surfactants sont des molécules qui abaissent la tension de surface. La partie hydrophobe est généralement composée d'une chaine hydrocarbonée alors que la partie hydrophile est constituée d'une groupe polaire tels que –OH, -COOH, $-NH_3^+$, $-PO_4-(CH_2)_2NH_3^+$ etc…

Selon la nature de la tête hydrophile, les tensioactifs sont rangés parmi quatre types : les tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques. Les surfactants anioniques libèrent une charge négative en solution aqueuse et inversement pour les surfactants cationiques. Les surfactants amphotères contiennent à la fois des fonctions acides et basiques, ils peuvent être chargés négativement ou positivement selon le pH. Les surfactants non ioniques ne sont pas chargés.

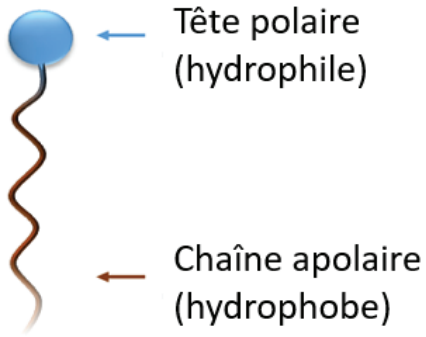


Figure II-2 : Représentation schématique d'un surfactant.

La présence à une interface liquide/liquide ou liquide/gaz de ces molécules dépend toutefois beaucoup du rapport entre leurs caractères hydrophile et hydrophobe. Ainsi, plusieurs cas sont envisageables :

-si les molécules sont partiellement solubles dans l'eau, un équilibre s'établit entre les concentrations en solution et à l'interface, il s'agit de film de Gibbs ;

-si les molécules sont très nettement hydrophobes, les molécules ne s'étalent pas et forment des agrégats tridimensionnels à la surface ;

-enfin, dans le cas intermédiaire où il s'établit un juste équilibre, une couche monomoléculaire se forme à la surface de l'eau. C'est le cas pour les acides gras de longueur de chaîne comprise entre 12 et 25 carbones. Ce sont des films de Langmuir.

Pour ces travaux nous nous sommes intéressés seulement à ce dernier cas de figure en utilisant l'acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$).

b) <u>La tension de surface</u>

La tension de surface ou tension superficielle s'applique à la surface d'un liquide. Elle est la mesure de l'énergie de cohésion entre les molécules à la surface.

En effet, les molécules dans la sous-phase (ici, une phase aqueuse) et les molécules à l'interface ne sont pas soumises aux mêmes forces. Dans la sous-phase les molécules sont soumises à des forces attractives des molécules environnantes de manière isotrope. Ces forces sont identiques dans toutes les directions et la résultante est donc nulle (Barnes and Gentle, 2011). Au contraire, une molécule à l'interface sera soumise à des forces provenant uniquement du côté de la sous-phase. A l'interface air/eau les molécules subissent donc des forces de manière anisotrope. La résultante est donc un excès d'énergie, appelée également énergie libre de surface qui est propre à la substance qui compose le liquide. La tension de surface peut être définie comme la force à appliquer pour étendre une interface sur une distance donnée. Elle s'exprime comme une force par unité de longueur, en $N.m^{-1}$. Cet effet de tension de surface a pour conséquence notamment de permettre à certains insectes de marcher sur l'eau, à un objet léger de se maintenir à la surface etc…

c) <u>La pression de surface</u>

La pression de surface mesurée lors de l'étalement et de la compression d'une monocouche se définit comme la différence entre la tension de surface d'une sous-phase pure (γ_0) et celle de cette même sous-phase après la déposition des molécules à sa surface (γ) :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \text{(E.2.1)}$$

Cette méthode de mesure consiste à mesurer la force verticale qui s'exerce sur une lame de Wilhelmy, très fine et partiellement immergée en présence d'un film de tensioactif à l'interface (figure II-3). L'électro-balance, reliée à cette lame, mesure la force d'attraction vers le bas exercée sur la lame par les molécules interfaciales à travers le phénomène de mouillage. Par capillarité, les molécules de l'interface s'adsorbent à la lame, formant ainsi un ménisque, dont la hauteur dépend des forces intermoléculaires de l'interface, soit de la tension de surface. Cette force mesurée se décompose entre trois composantes : le poids de la lame, la poussée d'Archimède et la tension de surface. Elle s'écrit :

$$Force\ mesurée = poids\ de\ la\ lame + tension\ de\ surface - pousée\ d'Archimède \text{ (E.2.2) ;}$$

$$F = \rho_l dLwg + 2(d + w)\gamma\cos\theta - \rho_e dwhg \qquad \text{(E.2.3) ;}$$

avec :

g : gravité m.s^{-2} ;
ρ_e : densité de l'eau ;
ρ_l : densité de la lame ;
L : hauteur totale de la lame ;
w : largeur de la lame ;
h : hauteur immergée de la lame ;
d : épaisseur de la lame ;
θ : angle de contact du liquide sur la lame ;
γ : tension de surface ;
F : force mesurée.

L'utilisation d'une lame complètement mouillée permet de travailler à $\theta = 0$. Dans ce cas, la différence de force entre l'interface sans monocouche (de tension de surface γ_0) et l'interface recouverte d'une monocouche (de tension de surface γ) s'écrit :

$$\Delta F = 2(d + w)(\gamma_0 - \gamma) = 2(d + w)\Pi \qquad \text{(E.2.4).}$$

Cette équation peut être directement reliée à l'équation (E.2.1). Après calibration de la microbalance et réglage du zéro, la pression de surface Π est directement accessible pour autant que la lame reste verticale et que l'angle de contact constant (h et θ constants).

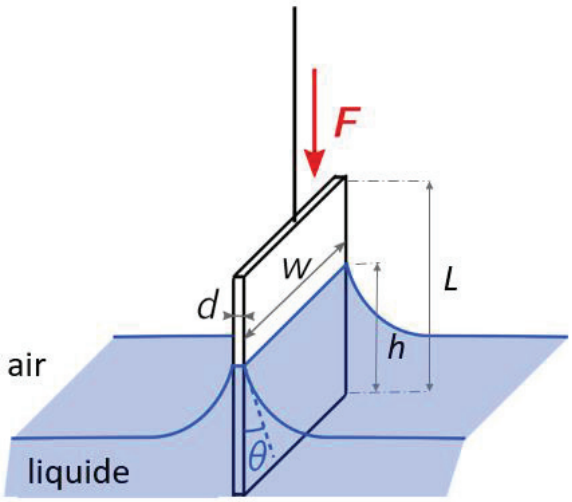


Figure II-3 : Plaque de Wilhelmy immergée partiellement à la surface de l'eau.

d) <u>Formation d'une monocouche insoluble</u>

Tout d'abord, l'absence d'impuretés à l'interface est contrôlée en répétant un cycle de compression-expansion sur la sous-phase (ici l'eau) avant le dépôt des molécules à l'interface

afin de vérifier que la pression de surface ne varie pas et reste nulle. La surface est donc soigneusement nettoyée par aspiration jusqu'à obtenir une valeur inférieure à 0.3 $mN.m^{-1}$.

Lorsque les tensioactifs sont assez hydrophobes, il est possible de former un film insoluble à l'interface air/eau. Le surfactant est d'abord dissous dans un solvant dit « solvant d'étalement ». Il doit dissoudre le surfaçant, être non miscible dans la phase liquide (alors appelé sous-phase) de manière à s'étaler parfaitement à la surface et éviter les pertes de matières dans cette dernière. Enfin, le solvant doit être très volatil (hexane, chloroforme…) afin de s'évaporer le plus rapidement possible à la température de l'expérience. Ensuite, une petite quantité de cette solution est déposée goutte à goutte à la surface de la sous-phase à l'aide d'une micro seringue. A mesure que le solvant s'évapore le surfactant se répand spontanément sous forme de monocouche à la surface jusqu'à atteindre le point d'équilibre (au-delà de ce point d'équilibre aucun épandage ne se produit et des « lentilles » flottantes de surfaçant commencent à se former).

Le film est composé de surfactants organisés de manière orientée (tête hydrophile dans l'eau et chaîne hydrophobe vers l'air) et en monocouche, c'est-à-dire que l'épaisseur du film est de la taille d'une molécule de surfactant. Cette monocouche qui sépare les deux phases, est alors appelée film monomoléculaire insoluble ou encore film de Langmuir.

e) <u>L'isotherme</u>

L'accumulation de molécules tensioactives à l'interface à tendance à diminuer la tension superficielle. Ainsi la tension de surface est fonction de la densité de surface moléculaire (nombre de molécules par unité de surface) et peut être affectée en « comprimant » une monocouche particulière. Ceci peut être observé et quantifié en comprimant la ou les barrière(s) afin de réduire la surface occupée par le film étudié tout en surveillant en permanence la tension de surface.

Le graphique obtenu en traçant la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire moyenne (surface occupée par une molécule en moyenne) est l'isotherme de la surface qui présente une forme caractéristique du surfaçant impliqué dans la formation du film à une température donnée et constante. Plusieurs phases distinctes sont présentes sur l'isotherme exposé sur la figure II-4. Les transitions de phases du premier ordre correspondent à la présence de domaine de coexistence de phases, (LE-G) et (LE-LC) (plateaux de pression de

surface) tandis que celles du second ordre se traduisent par le passage d'une phase à l'autre et non pas sous forme de plateau (rupture de pente). La variation de la pression de surface est continue, liée à la différence de compressibilité entre les deux phases. Quand la monocouche est comprimée, l'aire par molécule décroit et le film passe par différentes phases avant de collapser. Le comportement de la monocouche (identifié par l'isotherme) est majoritairement déterminé par les propriétés physiques et chimiques du surfactant, la température de la sous-phase ainsi que la composition de la sous-phase. Par exemple, plusieurs états de monocouches existent dépendant de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et de l'ordre de grandeur des forces cohésives et répulsives existant entre les fonctions de la partie hydrophile. Une augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente l'attraction entre les molécules et donc augmente la pression de surface. D'un autre côté, pour un tensioactif ionisable, l'ionisation de la fonction de la tête hydrophile induit des forces répulsives qui empêchent la formation de monocouche.

Pour de grandes aires par molécule ou de faibles densités, la monocouche se comporte comme un gaz (G) bidimensionnel de grande compressibilité. Les molécules n'ont pas d'interactions, les chaines aliphatiques sont désorganisées à la surface de l'eau. Ensuite, la phase « liquide » ou bien « liquide expansé » (notée LE) apparait pour des aires plus faibles (Harkins et al., 1940). Les molécules commencent à interagir, les têtes hydrophiles sont organisées en réseau bidimensionnel parallèlement à la surface mais les chaînes aliphatiques restent mobiles. Puis, pour des valeurs encore plus faibles, les phases sont dites condensées. L'état liquide condensé (noté LC) décrit l'état où toutes les chaînes aliphatiques occupent une aire minimale et les têtes polaires se rapprochent (Harkins et al., 1940). Une légère inclinaison des chaînes peut être observée. Apparait ensuite l'état solide (noté S) qui se différencie du liquide condensé par un alignement normal des chaînes aliphatiques. Si la compression continue, la monocouche n'est plus stable : elle s'effondre ou "collapse" (Gaines, 1966). Le film se met à former en surface de larges structures tridimensionnelles de façon irréversible ou les molécules passent en solution.

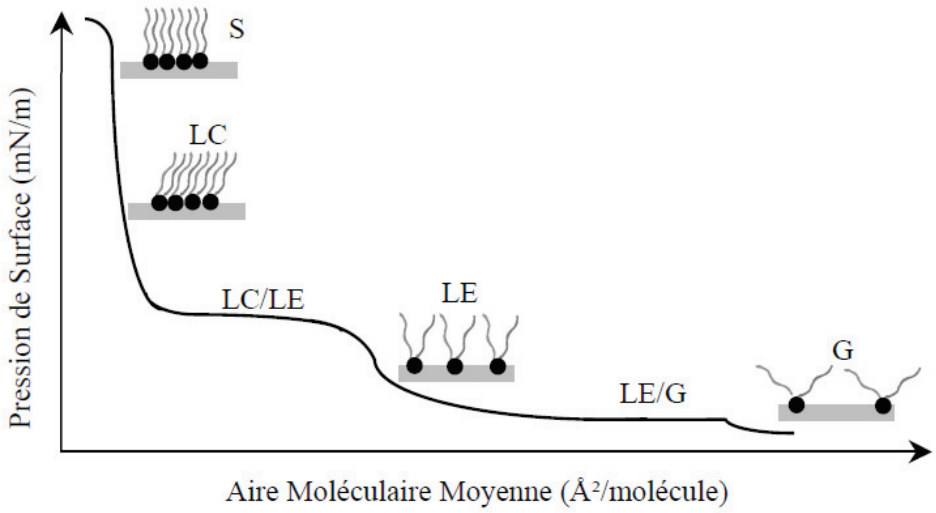


Figure II-4 : Isotherme typique de compression d'un phospholipide.

II.1.3 Montage et méthode utilisés

L'acide stéarique, un acide carboxylique linéaire, a été désigné comme un modèle pour les acides gras trouvés dans la nature. L'acide stéarique est commun dans l'environnement, il est non seulement présent dans la SML (Meyers and Kawka, 1982; Slowey et al., 1962) mais aussi dans les aérosols marins (Cochran et al., 2016; Wu et al., 2015) . De plus, comme il est relativement simple de faire des monocouches de Langmuir avec cet acide, c'est pourquoi il a été choisi pour ces travaux sur la balance de Langmuir.

L'objectif est d'étudier la photochimie de l'acide stéarique quand il est à l'interface air/eau et caractériser cette photochimie selon son état de surface. L'expérience consiste à créer une monocouche stable avec l'acide stéarique allant d'un état moins ordonné à un état ordonné (phase condensée) afin d'étudier les processus photochimiques. La balance de Langmuir nous permet de contrôler l'état de surface de l'acide stéarique afin d'étudier la photochimie. La mise au point de méthodes et le matériel utilisé pour l'étude de la photochimie de l'acide stéarique sont décrits dans cette partie.

a) <u>Montage et protocole optimisés</u>

Afin de pallier les problèmes de répétabilités rencontrés, le montage autour de la balance a évolué au cours de la thèse jusqu'à une version « finale » qui pourrait certainement encore être améliorée.

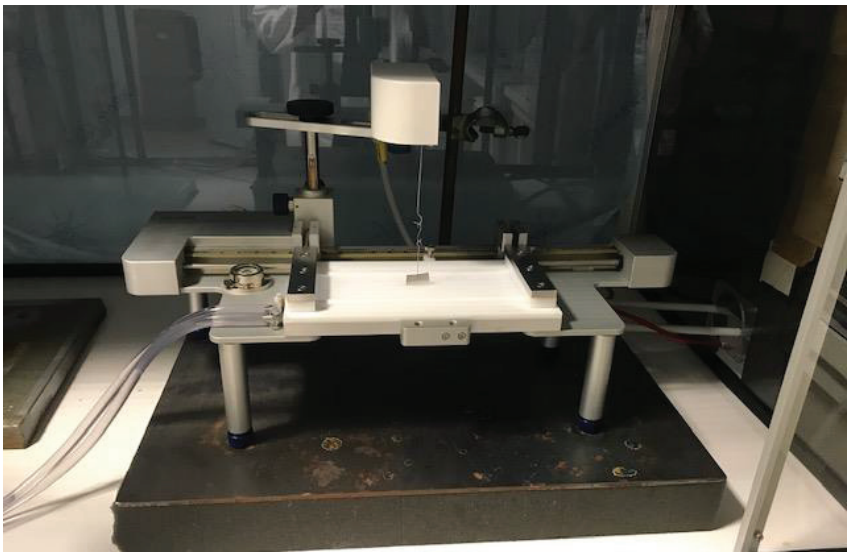


Figure II-5 : Photographie du montage complet de la balance de Langmuir.

La balance de Langmuir a été mise sous une chambre en plexiglass afin d'éviter les contaminations du laboratoire (poussières, composés volatils, etc.). Une porte coulissante a été fabriquée pour permettre le lavage de la cuve et des barrières ainsi que le dépôt du surfactant. Cette chambre a été conçue de manière à être le plus étanche possible pour faire des analyses en phase gazeuse. D'autre part, la balance est posée sur une plaque d'acier elle-même disposée sur une mousse dense pour éviter au maximum les vibrations sur le système. Pour finir, pendant les expériences la chambre est recouverte d'un tissu sombre pour s'affranchir des différences d'ensoleillement au cours de la journée. Un aperçu du dispositif est visible sur la figure II-5.

Avant de faire le dépôt, la cuve ainsi que les barrières sont soigneusement rincées plusieurs fois avec de l'eau MiliQ 18.2 MΩ et de l'éthanol. Puis, l'eau ou la solution de travail est déposée dans la cuve de manière à obtenir un niveau légèrement supérieur au bord de la cuve pour prévenir les fuites sous les barrières lors du dépôt. L'absence d'impureté est contrôlée en comprimant les barrières, une valeur inférieure à 0,3 $mN.m^{-1}$ indique des conditions propres. Avant de prélever la solution contenant le surfactant, la seringue est rincée plusieurs fois avec le solvant d'étalement, puis le dépôt doit être le plus homogène possible (dépôt de 8 µL en 5 gouttes sur la surface de la cuve). Les dépôts ne doivent pas être trop proches des bords et de la plaque pour éviter de perdre de la matière. Un temps de 20 min d'évaporation a été appliqué avant de commencer la compression des barrières pour les expériences suivantes.

b) Suivi de la relaxation des films de Langmuir

L'isotherme de compression de l'acide stéarique dans l'eau pure est tracé en figure II-6. Il présente différentes phases décrites précédemment en section II.2.2.e et notées G, LC, S.

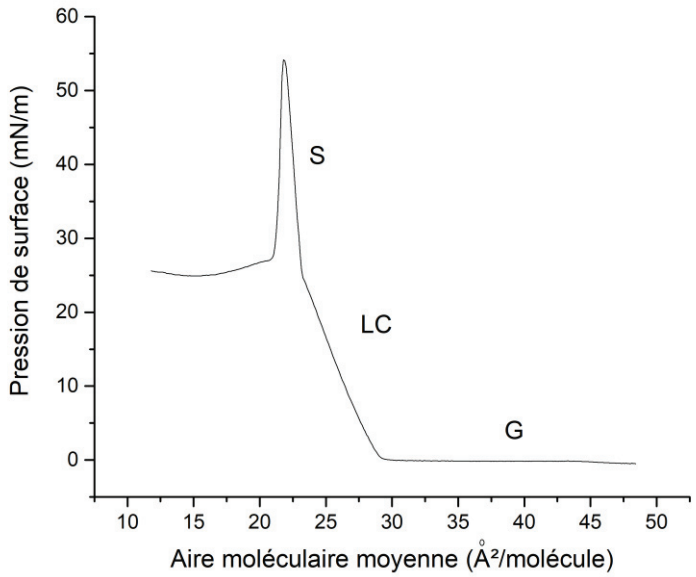


Figure II-6 : Isotherme de compression de l'acide stérique dans l'eau pure à 25 °C.

Pour notre étude, il est important de maintenir la monocouche à état de surface donné pour ensuite l'irradier et caractériser la photochimie de manière chimique et physique. Les instruments utilisés pour caractériser la photochimie de manière chimique seront présentés et détaillés dans les parties II.3.1 et II.3.3. Le suivi de la photochimie par un moyen physique est permis par le suivi de la stabilité de la monocouche au cours de l'irradiation grâce à la balance de Langmuir.

Pour maintenir la monocouche à une pression de surface donnée il ne suffit pas de stopper les barrières quand cet état est atteint. En effet, la pression de surface diminuerait jusqu'à une valeur plateau dit « d'équilibre ». Cette relaxation de la pression de surface témoigne d'une réorganisation spontanée des chaînes qui ne sont pas dans une configuration thermodynamiquement stable. Pour nos travaux, l'acide stéarique doit être maintenu à une pression de surface au cours du temps ; pour cela les barrières vont alors osciller très doucement pour ralentir ou éviter la réorganisation des chaînes. Selon l'état de phase, le maintien des pressions de surface n'est pas possible ou plus compliqué (si la valeur est trop élevée ou trop basse pour un composé et des paramètres environnementaux donnés).

Puisque la valeur de pression de surface est constante (+/- 1 $mN.m^{-1}$ maximum) la stabilité de la monocouche est suivie en traçant l'aire moléculaire moyenne en fonction du temps. Ce paramètre est directement relié à l'aire entre les barrières. Au bout d'un certain temps (différent selon la pression de surface maintenue), les barrières vont se rapprocher de plus en plus jusqu'à se stopper. Plus le maintien de la pression de surface est difficile, plus les barrières vont se rapprocher rapidement pour maintenir la pression entre les barrières et plus vite elles s'arrêteront, stoppant ainsi l'expérience. Pour nos études nous avons fait de nombreux tests pour comprendre le type d'expérience adéquat, la manière de déposer l'échantillon. Le tableau II-1 récapitule l'ensemble des paramètres utilisés pour les expériences.

Le dispositif sur la figure II-7 a permis d'étudier la stabilité de la monocouche d'acide stéarique au cours du temps sous irradiation. Ces expériences d'irradiation sur la monocouche ont été réalisées avec une lampe xénon (150W, LOT-QuantumDesign, France), avec l'ajout d'un filtre pyrex (λ>290 nm), pour simuler le rayonnement actinique. Un filtre à eau est également monté sur la lampe pour éliminer les rayonnements infrarouges pour éviter l'augmentation de la température. Pour réaliser les « blancs », un filtre qui coupe les longueurs d'onde inférieures à 400 nm est ajouté en plus du filtre pyrex pour éviter les

Tableau II-1 : Paramètres liés aux expériences sur la balance de Langmuir.

Vitesse des barrières avant la valeur de pression de surface atteinte ($mm.min^{-1}$)	10
Vitesse des barrières après la valeur de pression de surface atteinte ($mm.min^{-1}$)	5
Température de la cuve (°C)	25
Aire entre les barrières initiale (mm^2)	8200
Plaque de Wilhelmy	En platine
Concentration d'acide stéarique (mg.mL-1)	1,5
Volume déposé (µL)	8
Temps d'évaporation (min)	20

éventuels changements de température dans la chambre entre les expériences et les « blancs ». Au bout de 10 min après le début du maintien de la pression de surface, la lumière est allumée et le reste sur la totalité de l'expérience (3h ou 6h). La relaxation de l'aire relative qu'occupe une molécule de surfactant est suivie au cours du temps pendant qu'une pression

de surface donnée est maintenue. La stabilité des monocouches est étudiée sous irradiation et comparée aux expériences sans irradiation. La différence entre ces deux courbes au bout de plusieurs heures permet de suivre la photochimie de l'acide stéarique.

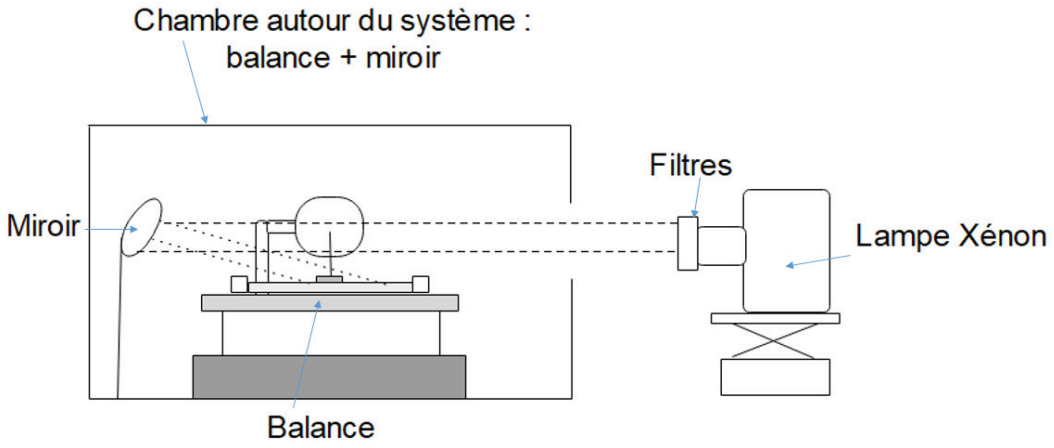


Figure II-7 : Schéma du dispositif d'irradiation comprenant une lampe xénon, un miroir et des filtres.

Au niveau de la cuve les expériences ont été réalisées avec différentes matrices pour simuler un environnement neutre ou marin ; les différents composés et leurs concentrations utilisées en tant que matrice sont répertoriés dans le tableau II-1 ; elles approchent l'ordre de grandeur des concentrations retrouvées dans l'eau de mer. La concentration de matière organique dissoute à la surface de l'océan est de l'ordre de 0,1 $mg.L^{-1}$ à 20 $mg.L^{-1}$ et une grande partie sont des substances humiques (Clark and Zika, 2000). Afin de simuler les photosensibilisateurs naturellement présents dans l'océan, 10 mg. L^{-1} d'acides humiques ont été ajoutés selon les expériences. Pour étudier l'effet des ions nitrates sur la photochimie de l'acide stéarique 10 mM de $NaNO_3$ ont été de additionnés à la matrice. Les concentrations typiques des ions nitrates dans l'océan étant beaucoup plus faible il s'agit dans un premier de temps d'être dans des conditions favorables pour voir ou non un effet (Brewer and Riley, 1965). Cependant, les concentrations en ions nitrates sont particulièrement plus élevées proches des centres urbains puisque les ions peuvent être dérivés des émissions anthropogéniques de NO_x.

Tableau II-2 : Composés utilisés comme sous-phase pour les expériences.

	Produits	***Concentration***
1	NaCl	0,5 M
2	Acides humiques	10 mg. L^{-1}
3	NaCl + Acides humiques	0,5 M - 10 mg.L-1
4	NaCl + NaBr +NaI + Acides humiques	0,5 M -1 mM - 1µM-10 mg. L^{-1}
5	NaCl + $NaNO_3$	0,5 M- 10mM
6	NaCl+ $NaNO_3$ + Acides humiques	0,5 M- 10mM- 10 mg. L^{-1}

II.2 Techniques de spectrométrie de masse

II.2.1 Chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution

Les échantillons liquides ont été analysés par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) avec une sonde d'électrospray par ionisation à chaud (H-ESI) en mode positif et négatif. Le chromatographe est un système HPLC Ultimate 3000 Dionex (Thermo Scientific, USA) comprenant un dégazeur, une pompe quaternaire, un passeur d'échantillons réfrigéré et un four à colonne ainsi qu'un détecteur UV-visible à barrettes de diode. Une colonne chromatographique HSS T3 Acquity (1,8 µm, 2,1 x 100mm, waters) a été choisie pour permettre la séparation des composés. Le spectromètre de masse de type Orbitrap Q-Exactive (Thermo Scientific, USA) donne une analyse avec une résolution de 140 000 à 200 m/z. L'Orbitrap a été utilisé en mode full-scan sur une plage allant de 50 à 750 m/z. Les calibrations de l'instrument sont réalisées avec de l'acétate de sodium à 2mM.

a) Principe

L'ionisation par électronébuliseur permet la dispersion des ions de la phase liquide sous forme de gouttelettes chargées électriquement. Le schéma en figure II-8 illustre le fonctionnement de la source. L'échantillon liquide pénètre dans l'aiguille H-ESI ; une différence de potentiel (-3 ou + 3,7 kV) est appliquée entre cette aiguille et le capillaire de transfert au niveau du cône. Cette aiguille vaporise ensuite l'échantillon en fines gouttelettes qui sont chargées

électriquement en surface grâce au champ électrique créé. Selon la polarité de la tension appliquée, les gouttelettes contiendront un excès de charges positives ou négatives. La densité de la charge électrique à la surface des gouttelettes augmente à mesure que le solvant s'évapore. La technique H-ESI utilise un gaz auxiliaire chauffé pour faciliter l'évaporation du solvant. La densité de la charge électrique à la surface des gouttelettes augmente jusqu'à un seuil critique appelé limite de stabilité de Rayleigh. Lorsque ce point critique est atteint, les gouttelettes se subdivisent en gouttelettes plus petites car la répulsion électrostatique est supérieure à la tension de surface des gouttelettes. Ce processus est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention de minuscules gouttelettes. La répulsion électrostatique éjecte en phase gazeuse les ions d'échantillon des minuscules gouttelettes hautement chargées. Les ions d'échantillon pénètrent dans le spectromètre de masse où ils sont alors analysés.

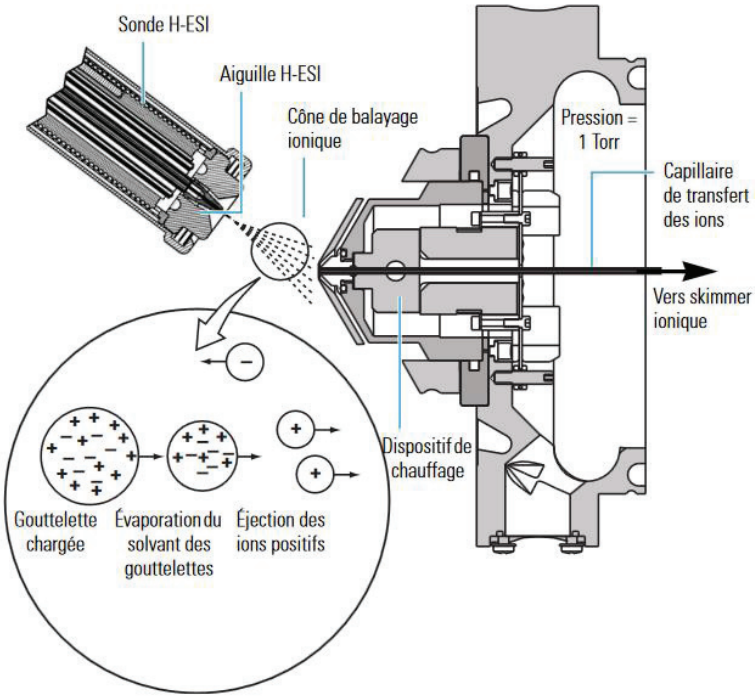


Figure II- 8 : Schéma de la source électrospray et du processus d'ionisation d'après le manuel du constructeur (https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html).

Une fois l'étape d'ionisation passée, les ions sont en phase gazeuse et entrent dans le tube de transfert puis sont guidés jusqu'au déflecteur grâce aux lentilles « S-lens » (sur la figure II-9). La trajectoire des ions est courbée dans l'analyseur par un déflecteur (flatapole) dans lequel une tension oscillante est appliquée sur les ions entrant un peu comme un quadripôle, mais ici il est utilisé essentiellement pour la transmission (Michalski et al., 2011).

Les ions produits par la source d'ions en continu, sont d'abord stockés dans un piège linéaire, puis transférés dans une « C-trap », un piège à ions en forme de C. Il est équipé d'une porte électrostatique et une « trap-électrode » placée à la fin du piège. Les ions commencent par perdre de l'énergie cinétique par collision avec le gaz, sont stockés avant d'être injectés dans l'Orbitrap ; les fréquences de rotation des ions sont rapidement réduites et un champ électrique est appliqué pour accélérer les ions et les extraire dans l'Orbitrap. Le schéma de la figure II-9 de l'Orbitrap montre les différentes parties décrites ci-dessus. Le Q-Exactive se compose d'une électrode creuse en forme de baril, à l'intérieur de laquelle est placée coaxialement une électrode en forme de fuseau (figure II-10) ; entre les deux un voltage est appliqué pour créer un champ électrique statique (contrairement au champ électrostatique dynamique créé dans cas d'un quadripôle). Le champ électrique est inhomogène avec un minimum au centre de l'Orbitrap. La forme particulière des électrodes permet d'avoir une distribution du potentiel électrique est inspirée par la forme des champs électriques, les ions sont injectés tangentiellement à ce champ. Les ions sont injectés dans la cellule Orbitrap par paquets, d'où la nécessité d'utiliser un système de stockage d'ions qui sont produits en continu avant de les envoyer en même temps vers l'Orbitrap.

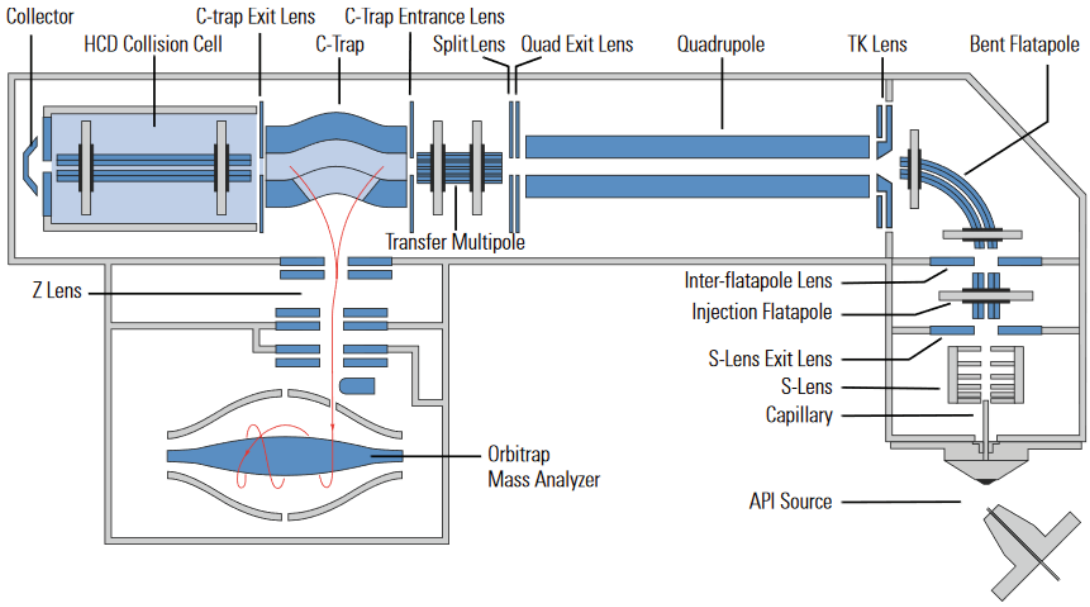


Figure II-9 : Schéma de l'Orbitrap Q-Exactive d'après le manuel du constructeur (https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/mass-spectrometry/liquid-chromatography-mass-spectrometry-lc-ms/lc-ms-systems/Orbitrap-lc-ms/q-exactive-Orbitrap-mass-spectrometers.html).

Comme l'Orbitrap est aussi un piège ionique, la stabilité des ions est aussi gouvernée par la solution de l'équation de Mathieu. Le champ électrostatique dans la cellule Orbitrap est décrit par l'équation suivante :

$$U(r,z) = \frac{k}{2}\left(z^2 - \frac{r^2}{2}\right) + \frac{k}{2}(R_m)^2 ln\left[\frac{r}{R_m}\right] + C \qquad \text{(E.2.4)}$$

où k est la courbure du champ déterminé par la forme des électrodes et le potentiel appliqué, C une constante, Rm le rayon caractéristique et r et z les coordonnées cylindriques.

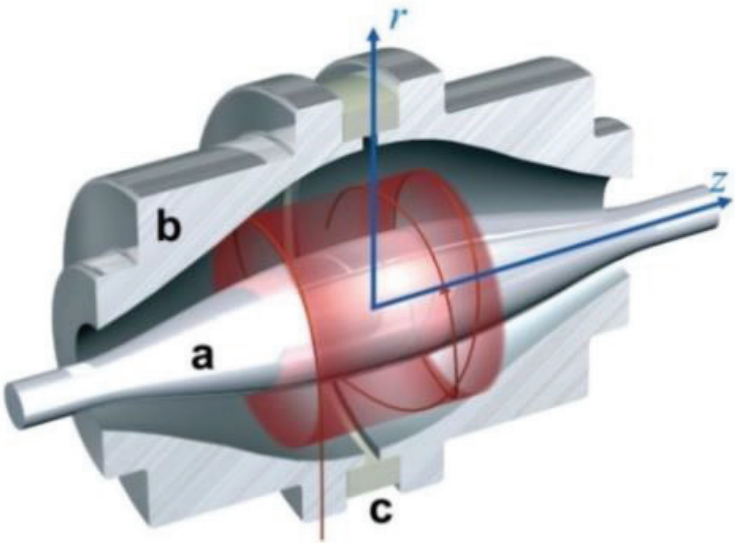


Figure II-10 : Simulation des ions dans l'Orbitrap. Figure extrait de l'article : Orbitrap Mass Analyzer – Overview and Applications in Proteomics (Scigelova and Makarov, 2006) (pages 16–21).

La trajectoire des ions piégés dans la trappe correspond à une spirale complexe résultante de la combinaison des rotations autour de l'électrode centrale et de l'oscillation autour de l'axe z. Cette trajectoire est décomposée en un mouvement circulaire et un mouvement axial. Trois fréquences sont identifiées (Watson and Sparkman, 2008) :

-la fréquence de rotation ω_φ :

$$\omega_\varphi = \frac{\omega_z}{\sqrt{2}}\sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 1} \qquad \text{(E.2.5) ;}$$

-la fréquence d'oscillation radiale ω_r :

$$\omega_r = \omega_z\sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 2} \qquad \text{(E.2.6) ;}$$

-la fréquence d'oscillation axiale ω_z :

$$\omega_z = \sqrt{\frac{k}{m/z}} \qquad \text{(E.2.7) ;}$$

où k est la courbure du champ déterminé par la forme des électrodes et le potentiel appliqué, m la masse de l'ion et z la charge de l'ion.

Seule la fréquence d'oscillation axiale est exploitable car elle est complètement indépendante des paramètres initiaux du moment d'injection des ions. Cette oscillation est enregistrée grâce à deux électrodes de part et d'autre du piège orbitalaire. Le courant induit par l'oscillation est traité par transformée de Fourier optimisée (eFT™) pour convertir le signal temporel en fréquence puis en rapport m/z. L'Orbitrap Q-Exactive donne la possibilité de faire également de la spectrométrie de masse en tandem (MS-MS) en utilisant la cellule de collision de haute énergie (HCD sur la figure II-9), en fragmentant les ions sélectionnés en amont. L'analyse des fragments peut donner des informations intéressantes concernant la structure de l'ion parent.

Cet instrument a une grande capacité résolutive et une limite de détection faible (jusqu'à une centaine de $pg.L^{-1}$ pour des composés sensibles). Du fait de méthodes d'ionisation douce, la fragmentation est limitée et la plupart des ions sont détectés à leur masse molaire plus ou moins un proton (en mode d'ionisation positif ou négatif). Cependant l'efficacité de l'ionisation peut dépendre de la matrice de l'échantillon, rendant la quantification compliquée dans des matrices différentes et surtout sans méthode séparative en amont (Chambers et al., 2007).

b) <u>Les paramètres et conditions utilisés pour les analyses HPLC-HRMS</u>

- **Paramètres chromatographiques**

Les analyses ont été conduites sur une colonne à phase stationnaire inverse (Acquity HSS T3 2.1× 100 mm, 1.8 µm) avec un débit de 0.3 $mL.min^{-1}$ de phase mobile composée de 0.1% d'acide formique dans l'eau (A) ou dans l'acétonitrile (B). Pour commencer l'éluant B est maintenu à 1% pendant 2 min puis augmente jusqu'à 100% en 11 min. Cette composition est maintenue pendant 2 min puis la composition finale à nouveau appliquée pour 2 min (1% de l'éluant B).

- **Paramètres du spectromètre de masse Orbitrap Q-Exactive**

Les composés ont été ionisés par la méthode électrospray avec les conditions suivantes inscrite dans le tableau II- 3 :

Tableau II-3 : Paramètres de la source ESI utilisés et des lentilles.

Température des gaz auxiliaires (°C)	250
Débit du gaz gainant (u.a)	42
Débit des gaz auxiliaires (u.a)	25
Température du capillaire de transfert (°C)	350
Tension (kV)	3,7 (+) ou 3 (-)
S-Lens RF level	50

c) Préparation des échantillons

Afin d'analyser les différents échantillons liquides (chapitre III et chapitre IV) dans les meilleures conditions, une préparation en amont a été nécessaire. En effet, dans les différentes expériences les échantillons sont très dilués et/ou contiennent des sels. L'extraction liquide-liquide et l'extraction sur phase solide permettent d'extraire les composés organiques (sans les sels) et de préconcentrer les échantillons.

- **L'extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles. Lorsque les deux phases liquides sont en contact il s'établit l'équilibre de partage suivant E.2.8 :

$$K_p = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad \text{(E.2.8) ;}$$

où Kp est le coefficient de partage de la molécule A entre les deux phases.

L'extraction a été réalisée avec 15 mL de solvant au contact de la solution aqueuse recueillie après l'expérience sur la balance de Langmuir (40 mL). L'opération a été répétée trois fois en tout pour extraire un maximum de composés. Ce même protocole a été appliqué avec l'hexane et le dichlorométhane.

- **L'extraction sur phase solide**

L'extraction sur phase solide (SPE : *Solid Phase Extraction*) est une méthode de préparation de l'échantillon reposant sur un principe similaire à la chromatographie liquide. Le principe de la SPE repose sur la distribution des composés à extraire entre une phase liquide, l'échantillon, et une phase solide, l'adsorbant. Le format le plus conventionnel consiste à conditionner l'adsorbant dans une cartouche entre deux frittés et à percoler les différentes solutions à travers la cartouche par gravité, par pression positive à l'entrée de la cartouche, par application d'un vide en sortie de la cartouche ou par centrifugation. C'est une technique qui permet de concentrer et purifier les échantillons avant une analyse ; ici elle a été utilisée pour concentrer les échantillons dans le but de gagner en sensibilité lors de l'analyse HPLC-MS.

Généralement, le protocole d'extraction sur une cartouche SPE comprend au moins quatre étapes. La première étape de conditionnement a pour objectif de mouiller et d'activer les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant dans le but de préparer le support au passage de l'échantillon. A la fin de cette étape, le dernier solvant utilisé doit avoir des propriétés similaires à celles de l'échantillon comme le pH ou la polarité de manière à avoir une force éluante proche de celle de l'échantillon et éviter ainsi l'élution prématurée des composés d'intérêts. La deuxième étape est l'étape de percolation de l'échantillon sur l'adsorbant. Durant cette étape, si l'adsorbant greffé est bien sélectionné, les molécules cibles présentant une forte affinité pour le support solide vont se fixer sur ce dernier, tandis que les interférents n'ayant aucune affinité pour la phase solide traverseront la colonne avec l'éluant et ne seront pas retenus. Cependant une grande partie des molécules interférentes peut présenter une forte affinité pour le support et être retenue sur celui-ci. Dans le but d'éliminer ces interférents, il est nécessaire de procéder à une troisième étape dite de lavage en utilisant un solvant de faible force éluante de manière à éliminer les interférents faiblement retenus par le support tout en gardant fixés les composés d'intérêt. Finalement, le protocole s'achève avec l'élution. Lors de cette dernière étape les analytes cibles sont élués grâce à un solvant ayant cette fois une force éluante suffisante pour rompre les interactions entre les analytes cibles et l'adsorbant.

Les méthodes décrites ci-dessous ont été utilisées avec des cartouches à phase inverse polymérique (HLB oasis® 6cc, 200 mg ; phenomenex, Strata™-X 33 µm 100mg).

HLB Oasis

- Conditionnement : 3 mL de MeOH
- Equilibration : 3 mL d'eau
- Dépôt de l'échantillon
- Lavage : 4 mL d'eau
- Elution : 4 mL d'un mélange 50/50 v d'ACN et de MeOH

Strata-X

- Conditionnement : 1 mL de MeOH
- Equilibration : 1 mL d'eau
- Dépôt de l'échantillon
- Lavage : 1 mL d'eau + 5 % MeOH
- Elution : 2 fois 500 µL d'ACN + 2% d'acide formique

Après les extractions, les échantillons obtenus sont évaporés puis reconstitués dans 300 µL avant l'injection en HPLC-MS pour gagner en sensibilité.

II.2.2 Analyse en ligne en phase gazeuse par le couplage ionisation chimique à pression atmosphérique-Orbitrap

a) Principe d'ionisation chimique à pression atmosphérique

La source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) fait appel à des réactions ions-molécules en phase gazeuse qui conduisent à l'ionisation des molécules (Carroll et al., 1975). Dans cette source, un flux d'azote (ou d'air) nébulise l'effluent de la colonne chromatographique pour former un aérosol à l'intérieur d'une chambre. Le chauffage de cette dernière permet la désolvatation des composés (entre 350 °C et 500 °C). Dans cette chambre, l'effluent (solvants + analytes) est évaporé et se mélange avec le gaz nébuliseur (azote) pour amener les analytes vers l'électrode à décharge couronne (décharge électrique lumineuse) constituée d'une aiguille et d'une chambre de nébulisation qui sert de contre-électrode. Une différence de potentiel élevée (entre ±3 et ±6 kV) est appliquée sur cette électrode, provoquant une décharge couronne de ~2-3 µA. Cette décharge produit en permanence des électrons ionisant l'air ambiant et crée un plasma autour de la pointe de l'aiguille. Les ions radicalaires du plasma participent ensuite à des réactions chimiques qui donnent lieu à l'ionisation des molécules analytes (figure II-11).

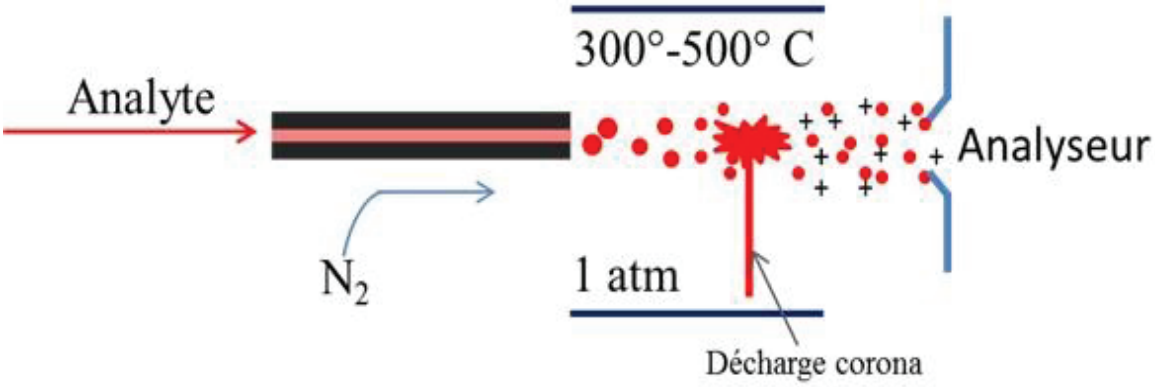


Figure II-11 : Principe de la source APCI.

b) Méthode d'ionisation en phase gazeuse

Comme décrit en partie II.3.1 l'Orbitrap est un instrument avec un grand pouvoir résolutif qui permet donc une grande précision au niveau des masses détectées. La possibilité de l'utiliser comme un analyseur en ligne pour l'analyse en phase gazeuse permet de coupler les avantages de cet instrument ainsi que les avantages de l'analyse en ligne. En effet, les méthodes en ligne peuvent éviter de possibles artéfacts dus à l'échantillonnage comme au moment de l'évaporation, ou encore des réactions au moment de l'échantillonnage et du temps de l'analyse. Dans le but d'utiliser l'Orbitrap pour des mesures en ligne de la phase gazeuse, nous avons modifié la source selon les travaux de Hoffman et ses co-auteurs (Zuth et al., 2018). Le tube au centre de la source qui permet l'échantillonnage de liquide a été retiré, pour permettre l'échantillonnage du gaz directement. La figure II-12 compare la source APCI (a) et celle-modifiée (b). Les paramètres de la source d'ionisation ont été optimisés afin d'améliorer la détection de COVs et plus spécifiquement les COVs halogénés en obtenant les meilleures stabilités et sensibilités possibles du signal par l'analyse de composés organiques volatils halogénés. Les paramètres retenus pour les deux modes sont dans le tableau II-3. Le gaz gainant et le gaz auxiliaire sont des débits d'azote qui servent habituellement à nébuliser l'échantillon liquide ; ici, le débit est très faible ou nul puisque l'échantillon est déjà gazeux (ils ont été réglés à ces valeurs par rapport à la stabilité du signal). Le courant de décharge est le courant délivré par l'aiguille lors de la décharge couronne.

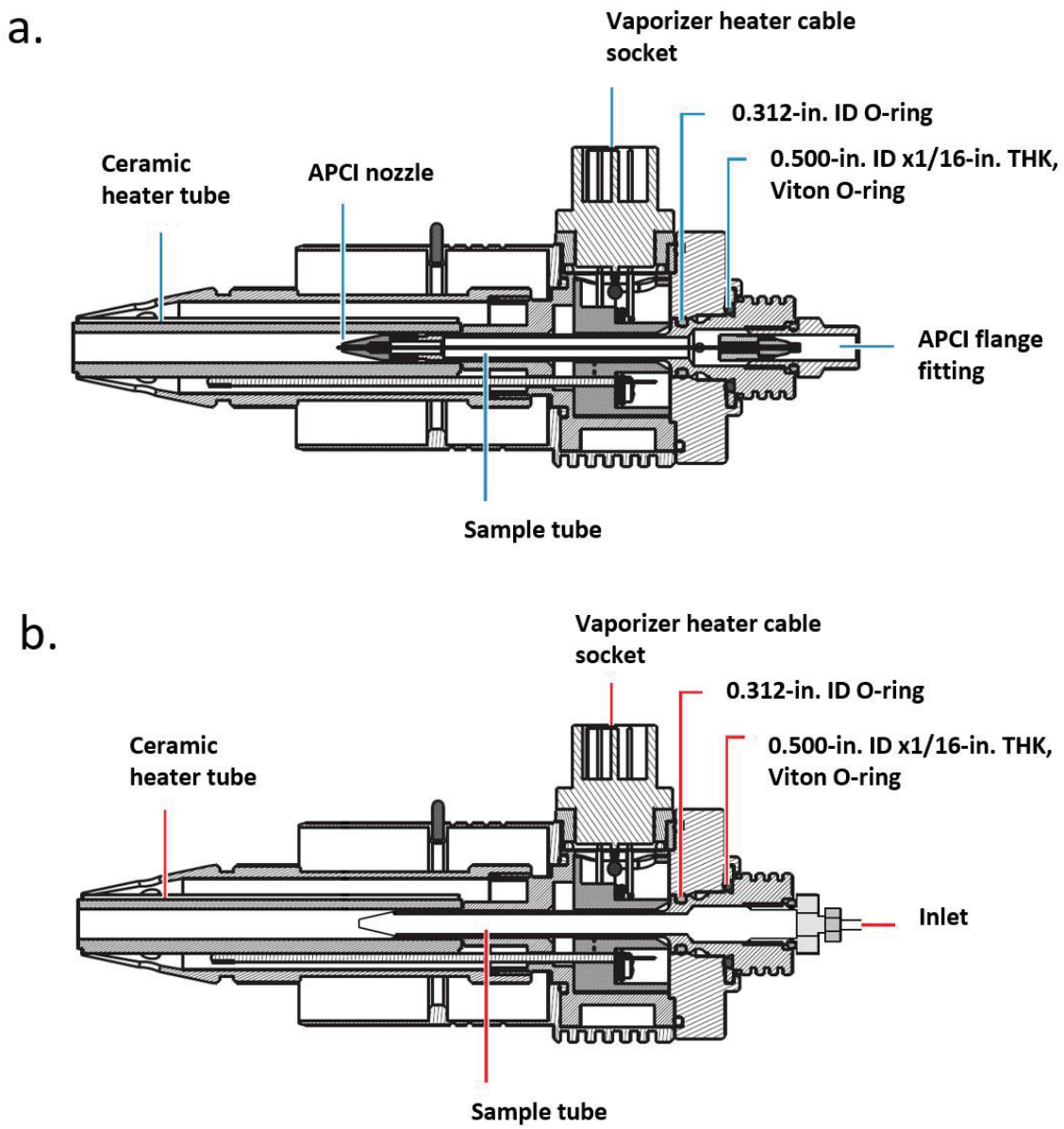


Figure II-12 : (a) source APCI, (b) source APCI modifiée.

Tableau II-4 : Paramètres de la source APCI pour l'analyse en ligne de COVs en phase gazeuse.

Mode	***Gaz gainant (u.a)***	***Gaz auxiliaire (u.a)***	***Courant de décharge (µA)***	***Température du tube de transfert (°C)***	***Température de la source (°C)***
Positif	1	1	1	300	100
Négatif	0	0	3,5	250	200

c) Montage utilisé avec le couplage APCI-Orbitrap

Afin d'identifier et de détecter des COVs halogénés impliqués dans des réactions photosensibilisées, le montage décrit sur la figure II-13 a été utilisé pour ces études. Cette étude est réalisée avec un réacteur cylindrique en quartz (2 cm de diamètre et 10 cm de longueur) rempli à moitié avec 14 mL d'une solution synthétique imitant la microcouche de surface (SML). La solution finale est composée de 1 M de NaCl, 1 mM de NaBr et 1 µM de NaI dans de l'eau déionisée 18 MΩ pour approcher l'ordre de grandeur des concentrations trouvées à la surface de la mer (Carpenter and Nightingale, 2015). L'acide 4-benzoyl-benzoique (4-BBA), est ajouté au mélange précédent pour atteindre une concentration de 0,1 mM afin de simuler les photosensibilisateurs naturellement présents. Le 4-BBA a été choisi comme substitut des CDOM car de précédentes études ont montré que de telles cétones aromatiques, biofilms authentiques de surface (Ciuraru et al., 2015) et produits issus de la lyse de cellules (Brüggemann et al., 2017) exposent à des comportements photochimiques similaires. De plus, Canonica et al. ont comparé le comportement de telles cétones aromatiques avec différents standards de CDOM (commerciaux) et ont montré que toutes ces solutions de CDOM ont des cinétiques similaires aux cétones aromatiques avec des constantes de vitesse très proches (Canonica et al., 1995).

Selon les expériences un surfactant, l'octanol, est déposé en surface pour mimer la présence de surfactant à une concentration finale de ~2 mM. Une lampe Xénon (150W, LOT-QuantumDesign, France) est placée devant la cellule à une distance de 13 cm pour simuler le rayonnement actinique. Un filtre à eau est monté sur la lampe pour éliminer les rayonnements infrarouges et éviter une augmentation de température de la cellule. Un filtre pyrex est également ajouté entre la lampe et la cellule pour enlever les faibles longueurs d'onde (<290 nm) pour être au plus proche des conditions actiniques (le spectre obtenu est en annexe en figure A.1). Un débit de 100 $mL.min^{-1}$ d'air synthétique balaye la phase gazeuse de la cellule et emporte les composés jusqu'à l'analyseur (APCI-Orbitrap).

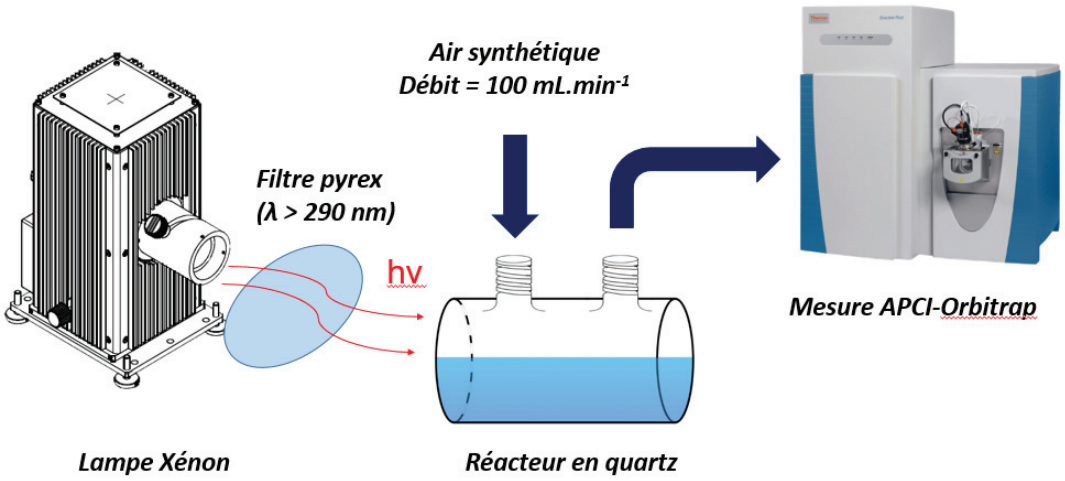


Figure II-13 : Représentation schématique du montage utilisé pour le couplage APCI-Orbitrap.

II.2.3 Spectromètre de masse haute résolution à transfert de proton

Au cours des travaux, un spectromètre de masse haute résolution à transfert de protons de type « temps de vol » (PRT-MS-TOF-SRI, Ionicon 8000, Autriche) a été utilisé pour l'analyse de COVs dans la phase gazeuse.

a) Principe

Cet instrument est relativement nouveau et a été développé dans les année 1990 par Lindinger et son équipe (Hansel et al., 1995; Lindinger et al., 1998). Il a été conçu pour permettre une ionisation douce et détecter les COVs atmosphériques à partir de quelques dizaines de pptv (Gouw and Warneke, 2007; Warneke et al., 2001) sans techniques de préconcentration. C'est un instrument qui permet la mesure de COVs en temps réel avec une grande sensibilité et un temps de réponse rapide (résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde). Brièvement, un PTR-MS est constitué des trois éléments suivants (figure II-14) :

-une source d'ions primaires (appelé ions précurseurs, ici les ions H_3O^+ formés à partir de vapeur d'eau ultra pure ;

-une chambre de réaction, appelée drift tube, où règne un vide de l'ordre de 2 mbar et où s'effectue la réaction de transfert des protons vers les composés organiques volatils ;

-un détecteur, ici un spectromètre de masse à temps de vol (MS TOF mass spectrometer-Time Of Flight) qui analyse les ions produits dans le drift tube en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

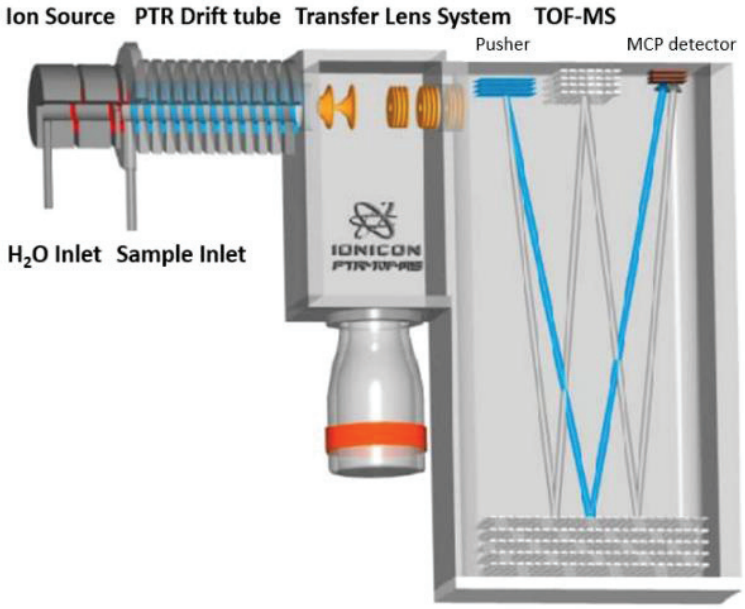


Figure II-14 : Schéma du PTR-TOF-MS Jordan et al., 2009).

Seul le mode d'ionisation H_3O^+ a été utilisé pendant ces travaux ; l'ionisation repose sur le transfert de proton entre le COV cible et les ions H3O+ selon l'équation :

$$H_3O^+ + COV \rightarrow COVH^+ + H_2O \qquad \text{(E.2.9).}$$

Dans la source d'ions, les ions H_3O^+ sont produits en forte concentration par une cathode creuse à décharge à partir d'eau ultrapure. Les ions H_3O^+ ainsi formés sont injectés dans la chambre réactionnelle (drift tube) où ils réagissent avec les espèces gazeuses présentes. Pour que la réaction se produise, l'affinité protonique du composé COV doit être supérieure à celle de l'eau, c'est-à-dire à 166,5 kcal.mol^{-1}. Dans ces conditions la réaction est exothermique. Les composés détectables par PTR-MS sont des composés avec doubles liaisons (alcènes), des composés aromatiques, oxygénés, azotés, etc. En revanche, les composés ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau, comme les gaz rares, les alcanes, les composés chlorés et fluorés ne sont pas détectables avec ce mode.

La chambre réactionnelle est composée d'une série d'anneaux en inox séparés par des anneaux de Téflon®, assurant à la fois un isolement électrique et hermétique du tube. Les

anneaux métalliques sont soumis à un champ électrique afin d'accélérer les COVs protonés et les diriger vers le détecteur du PTR. Il leur fournit aussi l'énergie cinétique nécessaire pour éviter la formation d'agrégats ou *clusters* d'eau dans le réacteur. La fragmentation des molécules dans la chambre de réaction est influencée par le rapport E/N exprimé en Td (1 Td = 10^{-17} V.cm^2), où E est le champ électrique (V cm^{-1}) et N le nombre de molécules dans la chambre de réaction (cm^{-3}). Ce rapport dépend de la tension appliquée sur cette chambre, de sa température ainsi que de sa pression. Il a été montré que des rapports E/N élevés favorisent la fragmentation des molécules. A l'inverse, des rapports trop faibles favorisent la formation de clusters d'eau qui peuvent réagir avec les COV pour donner de nouveaux ions et induire ainsi une sous-estimation des composés d'intérêt.

Les COVs ionisés sont extraits à la fin de la chambre par un système de lentilles et entrent dans le spectromètre de masse à temps de vol ou MS-TOF (*Mass Spectrometer-Time of Flight*). Les ions arrivant au détecteur sont accélérés par un champ électrique connu et reçoivent donc tous la même quantité d'énergie. Le temps de vol ou la vitesse à laquelle ils arrivent au détecteur dépend directement de leur rapport m/z et donc de leur masse. Les ions les plus lourds auront des vitesses plus faibles et donc des temps de vols plus longs (Watson and Sparkman, 2008).

b) Montage utilisé avec le spectromètre de masse haute résolution à transfert de proton

Dans ces travaux, le PTR-MS est connecté à la petite chambre construite autour de la balance de Langmuir avec un tube en polyétheréthercétone (PEEK) au plus proche de la surface du mélange déposé dans la cuve. Une photographie en figure II-15 montre le tube PEEK au-dessus de la surface étudiée. Pour éviter des contaminations extérieures, la chambre est en légère surpression avec un débit d'azote de 3 L.min^{-1}. Les paramètres utilisés pour l'analyse sont répertoriés dans le tableau II-2.

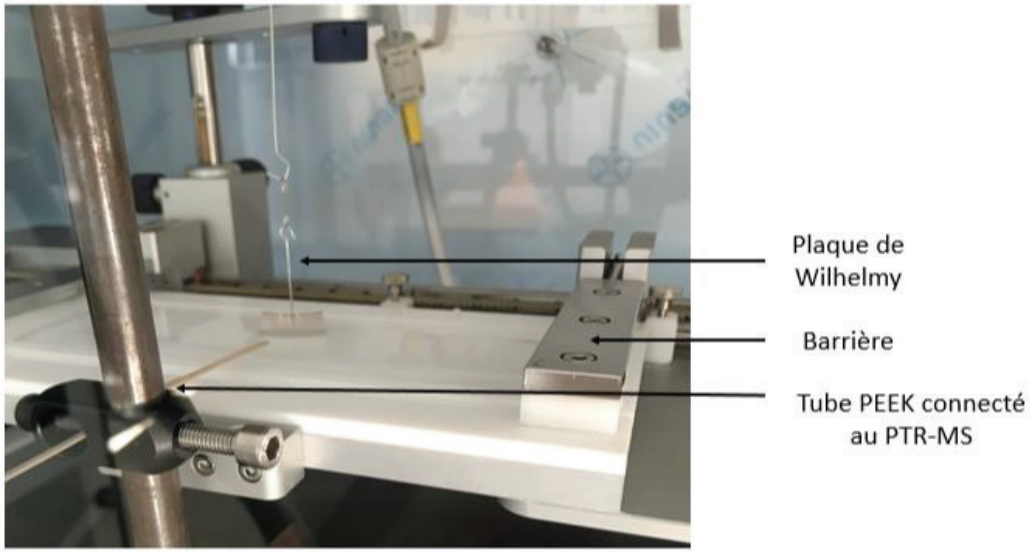


Figure II-15 : Montage de la mesure PTRMS avec la balance de Langmuir.

Tableau II-5 : Paramètres du PTR-MS utilisés pour les expériences.

Débit d'échantillonnage (mL.min^{-1})	100
Pression dans le drift tube (mbar)	2.2
Pression ToF-Lens (mbar)	5.10^{-6}
Tension dans le drift (V)	500
Tension d'extraction Udx (V)	35
Température du drift (°C)	80
Température de l'inlet (°C)	60
Rapport E/N (Td)	125

II.3 Production et détection d'aérosols

II.3.1 Le réacteur oxydant « potential aerosol mass »

Un réacteur oxydant « potential aerosol mass » (PAM) est utilisé ici pour exposer l'air ambiant où d'autres mélanges gazeux à de grandes concentrations de radicaux OH pendant des temps relativement courts. Le but est de simuler le vieillissement de l'air sur plusieurs jours dans l'atmosphère. Ce réacteur est composé d'un tube en quartz vertical (longueur 95 cm, diamètre interne 12.4 cm) avec un volume d'environ 11,5 L. Autour du tube, deux lampes UVC et deux lampes UVA fournissent l'irradiation et différents réflecteurs permettent d'avoir un flux de

photons homogène à l'intérieur du tube. Ce réacteur permet également de garder un gradient de température faible à l'intérieur (cela réduit les mélanges thermiques dans le tube et favorise le temps de récupération entre des échantillons différents) et enfin, de réduire la perte de particules avant et après le tube.

Le tube et les lampes sont scellés dans une boîte en aluminium, un ventilateur fixé en dessous de l'appareil ventile en continu pour refroidir le réacteur et éliminer les gaz émis par les lampes. Deux entrées permettent l'introduction de gaz auxiliaires (N_2, air, humidité, O_3 etc.) et de l'air ambiant/échantillon séparément. Un mélangeur statique au-dessus du tube rend possible un mélange uniforme entre les gaz auxiliaires et l'échantillon d'air avant leur incorporation dans le tube en quartz. Le temps de résidence dans le réacteur est de 137 s pour un flux laminaire de 5 $L.min^{-1}$. Les radicaux OH sont produits par photolyse de l'ozone et par la réaction avec l'oxygène singulet en présence d'humidité selon les réactions suivantes R.2.1 et R.2.2 :

$$O_3 \rightarrow O^1D + O_2 \qquad \text{(R.2.1) ;}$$

$$O^1D + H_2O \rightarrow 2\,OH \quad \text{(R.2.2).}$$

Le réacteur PAM requiert donc l'ajout externe d'ozone ; la concentration initiale en ozone avec le niveau d'humidité et l'intensité lumineuse ont une grande influence sur la chimie ainsi que sur le temps de résidence. La chimie radicalaire complexe dans le réacteur peut se résumer plus simplement par l'exposition aux radicaux OH appelée OH_{exp}. C'est un paramètre crucial qui détermine le niveau d'oxydation à l'intérieur du réacteur. L'exposition aux OH est définie par l'intégration de la densité des OH réactifs avec le temps de résidence du réacteur. Les modèles de simulation confirment la corrélation d'OH_{exp} avec plusieurs variables externes comme la réactivité totale d'OH, l'humidité, le temps de résidence, la lumière UV, la concentration initiale d'ozone. Un modèle mathématique non-linéaire contenant ces variables permet d'estimer la production de OH_{exp} (Peng et al., 2015) ; mais pour des raisons de praticité beaucoup d'utilisateurs travaillent avec des réactifs jouant le rôle de traceurs (SO_2, CO, COVs, etc…) pour mesurer OH_{exp} en mesurant leur décroissance par l'équation :

$$OH_{exp} = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{C} \qquad \text{(E.2.10) ;}$$

où k est la constante cinétique du second ordre pour la réaction entre OH en phase gazeuse et le traceur ; C_0 et C sont les concentrations initiale et finale du traceur. Pour ces travaux le

modèle de calcul suggéré par Li et al (2015) et Peng et al (2015) a également été suivi. L'exposition aux radicaux OH (OH_{exp}) a été explorée en laboratoire dans un large éventail de conditions d'entrée. Les fonctions d'estimation d'OHexp ont été récupérées et la valeur d'OH_{exp} estimée (× 10^{10} molécules.cm^{-3}.s) correspond bien à la valeur OH_{exp} mesurée via la désintégration du SO_2 (figure B.1 en annexe).

II.3.2 Spectromètre de mobilité électrique et analyseur d'ozone

a) Spectromètre de mobilité électrique (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer)

Le SMPS est un instrument analytique de référence utilisé pour la caractérisation des aérosols nanométriques. Il est composé d'un analyseur à mobilité différentielle (DMA, Differential Mobility Analyzer, TSI 3080, gamme de 10 à 500 nm) et d'un compteur de particules optique (UCPC, extra Ultrafine Condensation Particle Counter, TSI 3776). En résumé, le DMA trie les particules en fonction de leur mobilité électrique puis le compteur de particules optiques (CPC) compte les particules par classe de taille.

- **Analyseur à mobilité différentielle**

A l'entrée de l'analyseur à mobilité différentielle (DMA) les particules prélevées passent dans un premier temps à travers un impacteur inertiel (en vert sur la figure II-16) qui permet d'éliminer les particules supérieures à la gamme de mesures du DMA. En sortie de ce dernier, les particules sont chargées électriquement par une source à rayons X (RX) ou une source radioactive (^{85}Kr). Une fois chargées, les particules sont entraînées par un flux d'air sec dans le DMA (tube en orange sur la figure II-16) et séparées en fonction de leur mobilité électrique qui se rapporte directement à leur diamètre, par une tension variable appliquée sur l'électrode centrale du DMA :

$$Z_p = \frac{n\, e\, C_u}{3\pi\, \eta\, D_{p,m}} \qquad \text{(E.2.11) ;}$$

avec n le nombre de charge, e la valeur de la charge, C_u le facteur de Cunningham, η la viscosité de l'air et $D_{p,m}$ le diamètre de mobilité électrique de la particule. En fonction de la tension appliquée, une certaine mobilité électrique est sélectionnée et donc un certain diamètre en sortie de colonne. Une gamme de tension électrique est ainsi balayée dans le temps par l'électrode centrale correspondant à une gamme de diamètre.

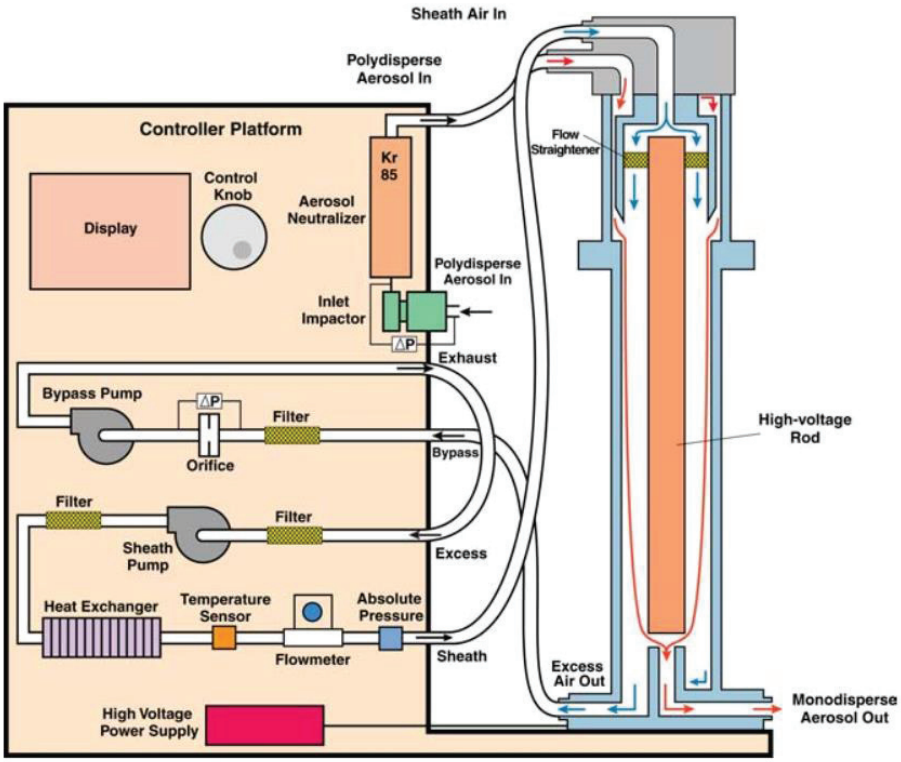


Figure II-16 : Schéma d'un SMPS avec un DMA modèle TSI 3080.

- **Compteur à particules ultrafines**

Pour améliorer et homogénéiser l'efficacité de détection sur toute la gamme de taille des particules (10-1000 nm), les particules sont grossies (pour atteindre un diamètre moyen de 10 µm) par condensation de vapeurs de butanol à leurs surfaces. Le schéma, figure II-17 retrace le flux de particules qui passe à travers un réservoir chauffé et saturé en vapeur de butanol. Ce flux saturé arrive au condensateur afin d'augmenter la taille des particules par condensation du butanol sur celles-ci et ainsi permettre leur détection par méthode optique. Pour la détection, la mesure est basée sur la diffraction de la lumière par les particules. Lorsqu'une particule traverse un faisceau de lumière, une fraction de la lumière est difractée et l'intensité du flux lumineux diffracté dépend du diamètre de la particule. En raison du grossissement artificiel des particules avant détection, le CPC ne donne pas accès à la granulométrie des particules.

La concentration massique est calculée à partir de la concentration en nombre de particules dans chaque tranche granulométrique, en supposant que les particules sont sphériques et ont une densité moyenne de 1,3 g.cm^{-3} (Saathoff et al., 2009).

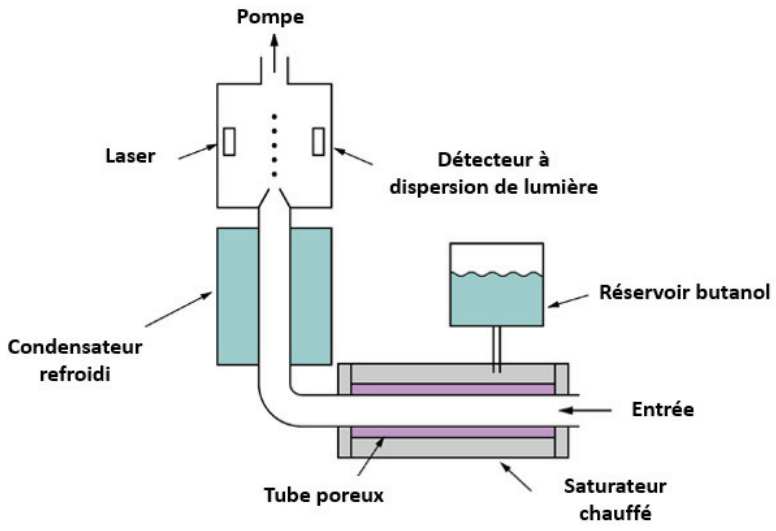


Figure II-17 : Schéma d'un UCPC.

b) Analyseur d'ozone

Pour suivre la concentration d'ozone pendant les expériences un analyseur (Thermo, Model 49i) a été utilisé. La mesure est basée sur le principe de l'absorption UV à la longueur d'ondes 254 nm (avec la loi de Beer-Lambert) selon laquelle la section efficace d'absorption est la plus élevée pour l'ozone. Le schéma figure II-18 montre les différents composant de l'analyseur. L'échantillon est pompé à travers l'instrument et séparé dans deux voies identiques. La première voie conduit au destructeur d'ozone, puis à l'électrovanne « référence », le gaz échantillonné devient alors « la référence ». La deuxième voie amène directement l'échantillon à l'électrovanne « échantillon ». Les deux électrovannes envoient le gaz de référence et le gaz échantillon dans les cellules A et B ; toutes les 10 s les électrovannes permutent sur l'autre cellule. Quand la cellule A contient le gaz « référence » la cellule B contient l'échantillon et vice versa. L'intensité de la lumière UV est mesurée sur chaque cellule par les détecteurs. La mesure du gaz référent réalisé sur une cellule donnée est soustraite à la mesure du gaz échantillon sur la cellule identique ce qui permet de calculer la concentration d'ozone dans chaque cellule puis les valeurs sont moyennées.

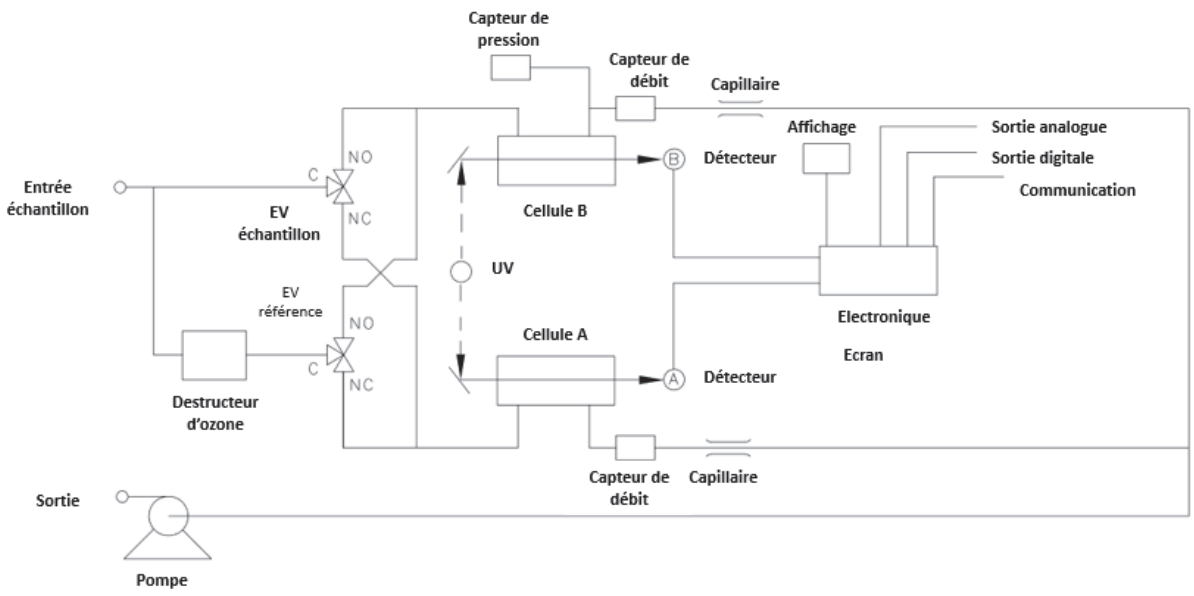


Figure II-18 : Schéma du flux de l'échantillon dans un analyseur d'ozone Thermo 49i.

II.3.3 Montage utilisé pour la campagne de mesure au Cap-Vert

a) <u>Etude de la formation d'aérosol secondaire à partir d'air marin</u>

Le schéma, figure II-19, représente le montage utilisé avec la chambre PAM. Le réacteur échantillonne l'air ambiant par un tube en acier inoxydable donnant sur le toit du container, là où les instruments sont installés. Le prélèvement a été effectué à 1 m au-dessus du toit, 3.5 m au-dessus du sol et à 25 m de la limite côtière. L'entrée du tube a été couverte, en plus de l'emplacement, d'une grille pour empêcher l'insertion de grosses particules et d'eau. Le tube a été maintenu à une température d'environ 30°C, (ce qui est légèrement plus élevé que la température diurne du site) pour éliminer la condensation et aussi l'adsorption de composés gazeux.

Un débit de 4 $L.min^{-1}$ d'air ambiant (*ambient marine air* sur la figure II-19) a été introduit dans le réacteur sans aucun traitement ainsi qu'un débit d'air purifié humide à 1 $L.min^{-1}$ contenant de l'ozone. L'ozone est produit par photolyse du dioxygène dans l'air purifié à l'aide d'un générateur UVP (Sandrish) ; sa concentration est mesurée grâce à un analyseur d'ozone (Thermo, Model 49i) en aval du réacteur. L'air humidifié a été produit par passage dans un bulleur contenant de l'eau MiliQ et un capteur de température et d'humidité (Poseidon, résolution de 0.1°C et de 0.1%) a contrôlé ces paramètres durant les expériences. La production de radicaux OH dans le réacteur a été initiée par l'irradiation à 254 nm, les

particules ambiantes ainsi que celles fraichement formées sont mesurées sur des périodes avec ou sans irradiation. Les particules sont détectées après le réacteur avec un SMPS et un UCPC. Le degré d'oxydation à l'intérieur du réacteur est contrôlé par l'intensité des lampes et la concentration d'ozone.

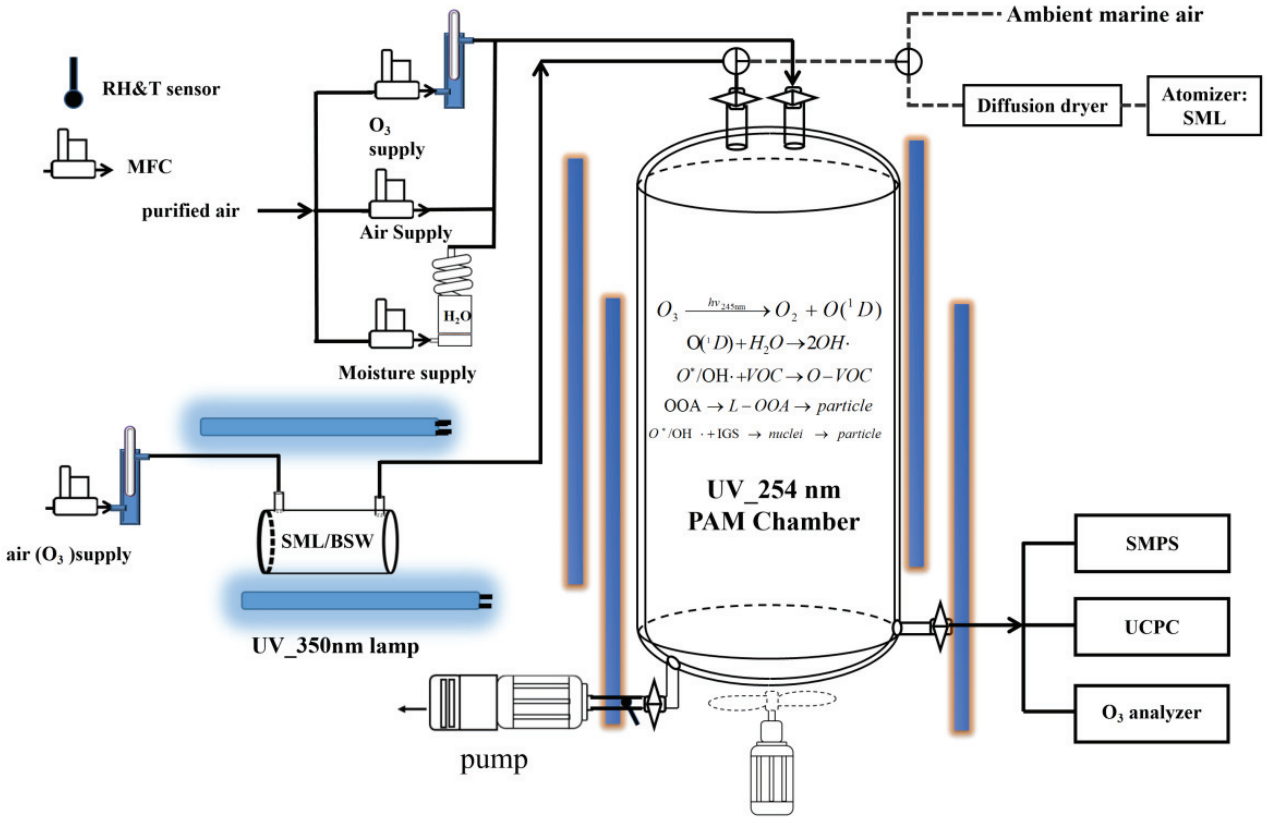


Figure II-19 : Schéma du montage utilisé avec le réacteur PAM pour l'étude photochimique en air marin. Les traits pleins montrent le système utilisé pour l'étude de la production photochimique à partir de SML comme précurseur pour la formation de particules. Les pointillés décrivent l'entrée de l'air ambiant permettant l'étude sur l'air marin et les particules de SML.

b) <u>Etude de la formation d'aérosols secondaires à partir de composés issus de la microcouche superficielle et d'eau de mer</u>

La SML a été collectée dans des conditions calmes quand le vent était en dessous de 4 $m.s^{-1}$ et tôt le matin sans pluie et sans de fortes irradiations solaires. Le site de prélèvement était éloigné de la côte, les 100 µm à la surface ont été prélevés avec une plaque en polyester (Cunliffe et al., 2013). L'eau en sous-phase (appelée bulk seawater, BLW) a été prélevée sur le même site à 1 m de profondeur sous la surface. Après collection, la SML et la BLW sont filtrées

(Filtres Téflon®, 0.2 µm, Whatman™), le pH et la conductivité mesurés, puis stockés dans des bouteilles en Téflon® à 2°C pour des expériences ultérieures.

Avant les expériences, 100 mL de SML ont été maintenus à température ambiante avant d'être centrifugés à 3000 rpm à 4°C pendant 25 min (Eppendorf Inc., model 5702R) pour exclure d'éventuels agrégats et colloïdes. Par la suite, 2 mL de solution à la surface ont été extraits de chaque tube et au total 24 mL de SML préconcentrés ont été collectés. L'irradiation de la SML et de la BLW a été conduite en utilisant un réacteur en quartz similaire au réacteur décrit en II.2.2 c). Un volume de 14 mL de SML concentrée ou de BLW a été introduit dans le petit réacteur en quartz, représentant une interface air/eau de 20 cm^2. Cette interface a été irradiée par un flux actinique de 210 W avec un pic à 350 nm, fourni par sept lampes UV basse pression au mercure (Philip) et une lampe UV additionnelle au mercure (Pen Ray, UVP, Philip). Le réacteur est placé dans une boîte ventilée à l'abri de la lumière ambiante. Le spectre délivré par les lampes UV à l'intérieur de la boîte est disponible en annexe sur la figure A.2. Le petit réacteur est constamment balayé d'air purifié avec un débit de 600 $mL.min^{-1}$ entraînant la production en phase gazeuse dans la PAM. Concernant les expériences sur la BLW, 50 ppbv d'ozone ont été périodiquement incorporés dans la cellule pour simuler l'implication de ce dernier dans les processus chimiques d'interface (*air (O_3) supply* sur la figure II-19).

c) <u>Etude de la photochimie des particules de SML</u>

Pour finir, le comportement photochimique de particules « marines » a été aussi étudié. Une solution de SML a été atomisée pour produire des particules imitant les aérosols marins. Après déshydratation grâce à des billes de gel de silice, les particules séchées sont introduites dans la PAM (*atomizer : SML* sur la figure II-19). Une série de processus photochimiques ont été réalisés sur les particules de SML comme l'effet de l'irradiation UV à 254 nm, de l'oxydation avec l'ozone et des radicaux OH.

II.4 La photolyse laser

La photolyse laser flash (PLF) est une méthode spectroscopique connue pour l'étude cinétique d'espèces à vie courte. Cette technique permet la mesure transitoire directe de réactions impliquant des espèces telles que des radicaux, des états excités ou des ions. Le principe de la PLF repose sur l'excitation par une impulsion lumineuse très courte des espèces transitoires, dont le changement de spectre d'absorption (ou d'émission) est mesuré dans le faisceau d'une

seconde source de lumière d'analyse. La courte impulsion lumineuse est délivrée par un laser, fournissant une excitation à une seule longueur d'onde et une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde. Lors de l'excitation par la lumière laser, le photosensibilisateur passera d'un état triplet, dont la différence d'absorption par rapport à l'état fondamental sera mesurée. Lors de l'ajout d'un deuxième réactif à la solution, l'état de triplet du photosensibilisateur peut réagir avec ce composé, ce qui réduira la durée de vie de l'absorption à l'état triplet. La configuration utilisée est schématisée sur la figure II-20, un laser à impulsions Nd-YAG (Surelite II-10, Continuum) fournit l'impulsion lumineuse d'excitation à quatre longueurs d'onde possibles (266 nm, 355 nm, 532 nm et 1064 nm), ici à 355 nm. L'impulsion laser excite le photosensibilisateur placé dans une cellule en quartz à circulation (450 µL, 1 cm de longueur de trajet optique) à une distance de 20 cm de la sortie du laser et dans le trajet optique de la lumière d'analyse fournie ici par une lampe à arc au Xénon (150 W, Lot-Oriel). La solution est désoxygénée avant introduction dans la cellule en faisant barboter de l'argon dans la solution avant chaque expérience pendant 20 min et elle est maintenue sous un flux de purge pendant les mesures. La solution dégazée est ensuite introduite dans la cellule de mesures à l'aide d'une pompe péristaltique, assurant une purge complète du volume exposé toutes les 17 secondes, afin d'éviter la photolyse du photosensibilisateur et de limiter le chauffage. En sortie de la cellule, la lumière est focalisée sur un monochromateur (DK240, Produits spectraux) et elle est détectée par un tube photomultiplicateur (H7732-01, Hamamatsu). Après amplification par un amplificateur-discriminateur de courant à haute vitesse (Femto), la composante alternative du signal est enregistrée par un oscilloscope (TDS3032c, Tektronix). Les signaux obtenus ont été moyennés sur 512 impulsions laser.

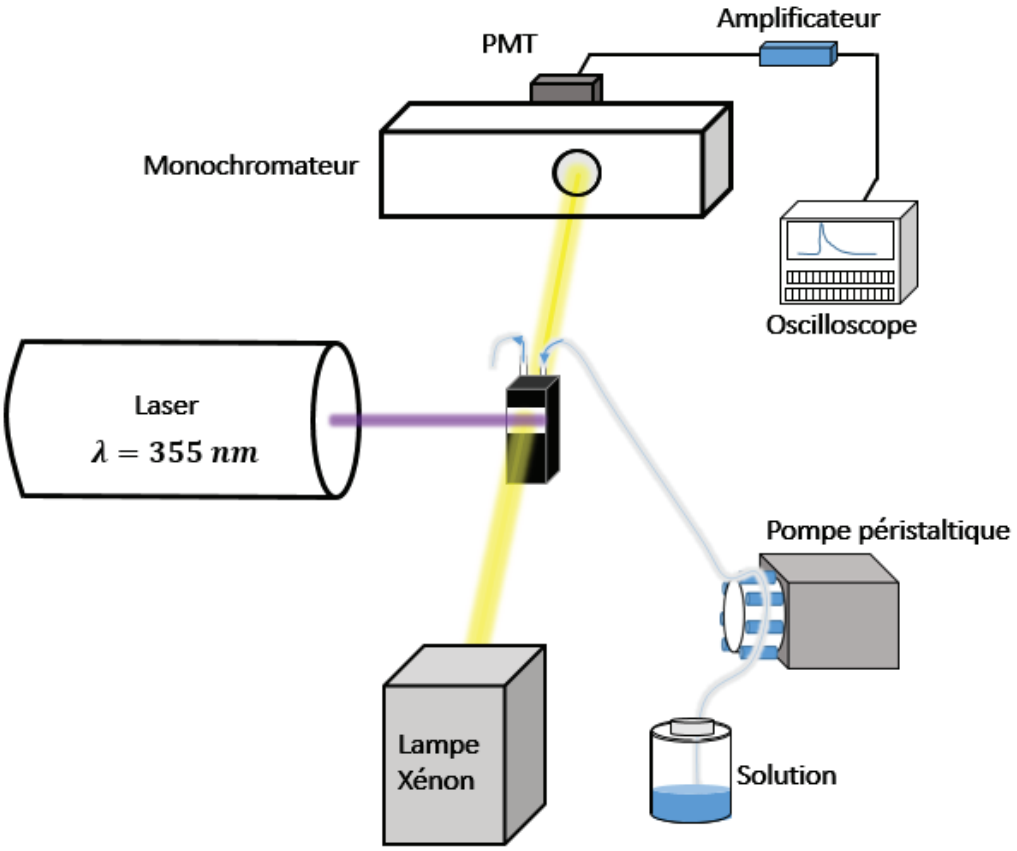


Figure II-20 : Schéma du dispositif pour la photolyse laser flash.

II.5 Produits chimiques utilisés

Tous les composés chimiques utilisés pour les expériences et les analyses sont énumérés ci-dessous : 1-octanol (Sigma Aldrich, 99%); acide 4-benzoylbenzoïque (Sigma Aldrich, 99%); acide citrique (Sigma Aldrich, 99%) ; acide stéarique (Sigma Aldrich, ≥ 98,5%) ; acides humiques (Sigma Aldrich, 80%) ; iodure de sodium (Sigma Aldrich, ≥99,5%) ; bromure de sodium (Sigma Aldrich, ≥99%) ; chlorure de sodium (Sigma Aldrich, ≥99,5%) ; nitrate de sodium (Sigma Aldrich, >99%) ; acétonitrile (Fischer Chemical, ≥99,9%) ; méthanol (Fischer Chemical, ≥99,9%) ; eau (Fischer Chemical, ≥99,9%) ; hexane (Honeyxell, ≥95%) ; dichlorométhane (Sigma Aldrich, ≥99,8%) ; éthanol pour nettoyage (VWR Co., 96%). Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau ultrapure 18MΩ (ELGA).

II.6 Références

Barnes, G. and Gentle, I.: Interfacial Science: An Introduction, OUP Oxford., 2011.

Brewer, P. G. and Riley, J. P.: The automatic determination of nitrate in sea water, Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr., 12(6), 765–772, doi:10.1016/0011-7471(65)90797-7, 1965.

Brüggemann, M., Hayeck, N., Bonnineau, C., Pesce, S., Alpert, P. A., Perrier, S., Zuth, C., Hoffmann, T., Chen, J. M. and George, C.: Interfacial photochemistry of biogenic surfactants: a major source of abiotic volatile organic compounds, Faraday Discuss., doi:10.1039/C7FD00022G, 2017.

Canonica, Silvio., Jans, Urs., Stemmler, Konrad. and Hoigne, Jurg.: Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones, Environ. Sci. Technol., 29(7), 1822–1831, doi:10.1021/es00007a020, 1995.

Carpenter, L. J. and Nightingale, P. D.: Chemistry and Release of Gases from the Surface Ocean, Chem. Rev., 115(10), 4015–4034, doi:10.1021/cr5007123, 2015.

Carroll, D. I., Dzidic, I., Stillwell, R. N., Haegele, K. D. and Horning, E. C.: Atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Corona discharge ion source for use in a liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system, Anal. Chem., 47(14), 2369–2373, doi:10.1021/ac60364a031, 1975.

Chambers, E., Wagrowski-Diehl, D. M., Lu, Z. and Mazzeo, J. R.: Systematic and comprehensive strategy for reducing matrix effects in LC/MS/MS analyses, J. Chromatogr. B, 852(1), 22–34, doi:10.1016/j.jchromb.2006.12.030, 2007.

Ciuraru, R., Fine, L., Pinxteren, M. van, D'Anna, B., Herrmann, H. and George, C.: Photosensitized production of functionalized and unsaturated organic compounds at the air-sea interface, Sci. Rep., 5, 12741, doi:10.1038/srep12741, 2015.

Cochran, R. E., Laskina, O., Jayarathne, T., Laskin, A., Laskin, J., Lin, P., Sultana, C., Lee, C., Moore, K. A., Cappa, C. D., Bertram, T. H., Prather, K. A., Grassian, V. H. and Stone, E. A.: Analysis of Organic Anionic Surfactants in Fine and Coarse Fractions of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol, Environ. Sci. Technol., 50(5), 2477–2486, doi:10.1021/acs.est.5b04053, 2016.

Cunliffe, M., Engel, A., Frka, S., Gašparović, B., Guitart, C., Murrell, J. C., Salter, M., Stolle, C., Upstill-Goddard, R. and Wurl, O.: Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface, Prog. Oceanogr., 109, 104–116, doi:10.1016/j.pocean.2012.08.004, 2013.

Franklin Benjamin, Brownrigg William and Farish null: XLIV. Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish, Philos. Trans. R. Soc. Lond., 64, 445–460, doi:10.1098/rstl.1774.0044, 1774.

Gaines, G. L.: Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces, Interscience Publishers., 1966.

Gouw, J. de and Warneke, C.: Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, Mass Spectrom. Rev., 26(2), 223–257, doi:10.1002/mas.20119, 2007.

Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W. and Lindinger, W.: Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process., 149–150, 609–619, doi:10.1016/0168-1176(95)04294-U, 1995.

Harkins, W. D., Young, T. F. and Boyd, E.: The Thermodynamics of Films: Energy and Entropy of Extension and Spreading of Insoluble Monolayers, J. Chem. Phys., 8(12), 954–965, doi:10.1063/1.1750610, 1940.

Langmuir, I.: THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS.1, J. Am. Chem. Soc., 39(9), 1848–1906, doi:10.1021/ja02254a006, 1917.

Lindinger, W., Hansel, A. and Jordan, A.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research, Int. J. Mass Spectrom., 173(3), 191–241, doi:10.1016/S0168-1176(97)00281-4, 1998.

Meyers, P. A. and Kawka, O. E.: Fractionation of Hydrophobic Organic Materials in Surface Microlayers, J. Gt. Lakes Res., 8(2), 288–298, doi:10.1016/S0380-1330(82)71967-7, 1982.

Michalski, A., Damoc, E., Hauschild, J.-P., Lange, O., Wieghaus, A., Makarov, A., Nagaraj, N., Cox, J., Mann, M. and Horning, S.: Mass Spectrometry-based Proteomics Using Q Exactive, a High-performance Benchtop Quadrupole Orbitrap Mass Spectrometer, Mol. Cell. Proteomics MCP, 10(9), doi:10.1074/mcp.M111.011015, 2011.

Peng, Z., Day, D. A., Stark, H., Li, R., Lee-Taylor, J., Palm, B. B., Brune, W. H. and Jimenez, J. L.: HO_x radical chemistry in oxidation flow reactors with low-pressure mercury lamps systematically examined by modeling, Atmospheric Meas. Tech., 8(11), 4863–4890, doi:https://doi.org/10.5194/amt-8-4863-2015, 2015.

Rayleigh, L.: XXXVI. Investigations in Capillarity:—The size of drops.—The liberation of gas from supersaturated solutions.—Colliding jets.—The tension of contaminated water-surfaces, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci., 48(293), 321–337, doi:10.1080/14786449908621342, 1899.

Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Jonsson, Å. M., Hallquist, M., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Tillmann, R. and Schurath, U.: Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of α-pinene and limonene, Atmospheric Chem. Phys., 9(5), 1551–1577, doi:https://doi.org/10.5194/acp-9-1551-2009, 2009.

Scigelova, M. and Makarov, A.: Orbitrap mass analyzer--overview and applications in proteomics, Proteomics, 6 Suppl 2, 16–21, doi:10.1002/pmic.200600528, 2006.

Slowey, J. F., Jeffrey, L. M. and Hood, D. W.: The fatty-acid content of ocean water, Geochim. Cosmochim. Acta, 26(6), 607–616, doi:10.1016/0016-7037(62)90041-8, 1962.

Warneke, C., van der Veen, C., Luxembourg, S., de Gouw, J. A. and Kok, A.: Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison, Int. J. Mass Spectrom., 207(3), 167–182, doi:10.1016/S1387-3806(01)00366-9, 2001.

Watson, J. T. and Sparkman, O. D.: Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation, Wiley., 2008.

Wu, S.-P., Schwab, J., Liu, B.-L., Li, T.-C. and Yuan, C.-S.: Seasonal variations and source identification of selected organic acids associated with PM10 in the coastal area of

Southeastern China, Atmospheric Res., 155, 37–51, doi:10.1016/j.atmosres.2014.11.014, 2015.

Zuth, C., Vogel, A. L., Ockenfeld, S., Huesmann, R. and Hoffmann, T.: Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry in Real Time: Atmospheric Pressure Chemical Ionization Orbitrap Mass Spectrometry of Atmospheric Organic Aerosol, Anal. Chem., 90(15), 8816–8823, doi:10.1021/acs.analchem.8b00671, 2018.

Chapitre III

Chapitre III : Etude photochimique de monocouches de surfactants réalisées avec une balance de Langmuir

Les surfactants organiques contribuent de façon significative à la partie organique des aérosols atmosphériques (Alves et al., 2002; Barger and Garrett, 1976; Duce et al., 1983; Fraser et al., 2003). De plus, étant présents dans la SML ils participent à l'émission de composés organiques volatils (Meyers and Kawka, 1982; Slowey et al., 1962) ; ils ont donc un rôle majeur dans la formation potentielle d'aérosol et leur vieillissement. L'interface air/liquide a des propriétés particulières qui favorisent entre autres la photochimie (partie I.4.4) et dans cette étude, la balance de Langmuir nous permet de travailler sur une surface homogène et contrôlée de surfactants afin d'étudier plus spécifiquement leur photochimie. Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité photochimique de l'acide stéarique à l'aide de la balance de Langmuir en présence de différentes matrices simulant un environnement marin et à différentes pressions de surface. La perspective d'étudier la photochimie de nanoparticules de polymères est abordée ici également.

III.1 Isothermes et relaxation naturelle de l'acide stéarique

III.1.1 Les isothermes

Comme présenté en partie II.1.3, l'isotherme de l'acide stéarique dans l'eau pure présente trois phases distinctes : gaz, liquide condensé et solide. Travailler dans l'eau pure avec l'acide stéarique n'est pas idéal surtout lors du maintien de pression de surface ; le plus souvent un sel inerte est employé pour augmenter la stabilité du surfactant à la surface. Ici, une solution de NaCl à 0,5 M a été utilisée pour stabiliser l'acide stéarique. En effet, les ions sodium jouent le rôle de contre-ions avec le groupe carboxyle (COO^-) permettant un compactage plus serré du film d'acide stéarique (Gilman et al., 2004). Avant d'étudier l'acide stéarique en présence de NaCl comme stabilisateur (inerte photo-chimiquement), l'isotherme dans ces conditions a été tracé sur la figure III-1 pour identifier les différentes phases. Les trois phases décrites ci-dessus sont identiques et le passage de la phase liquide condensé à la phase solide se produit

pour une pression de surface d'environ 25 mN.m^{-1}. La seule différence apparaît au-delà de la phase solide, qui est ordonnée ; ici, il n'y a pas de collapse seulement le maintien de la valeur de pression de surface la plus élevée (entre 55 et 60 mN.m^{-1}). Par la suite, différentes matrices ont été testées. Pour chaque mélange contenant NaCl avec l'ajout d'acide humique ou d'un autre sel, l'isotherme présente les mêmes caractéristiques que celles indiquées sur la figure III-1. Au contraire, pour des matrices sans NaCl, en présence d'acides humiques seulement, l'isotherme a le même profil que celui réalisé dans l'eau pure, figure III-2. Là encore, le passage de la phase liquide condensée (LC) à la phase solide (S) se produit autour de 25 mN.m^{-1} et le fait d'être dans une matrice sans sel permet le collapse comme dans l'eau pure. Les petites différences de changement de pente autour de 50 mN.m^{-1} sont très certainement dues aux acides humiques et/ou aux impuretés présentes dans les acides humiques. Les isothermes de l'acide stéarique selon les différentes matrices (dans les mêmes conditions de température à 25°C) montrent que les différentes phases sont délimitées de la même manière rendant ainsi la comparaison d'expériences dans ces différents milieux possibles.

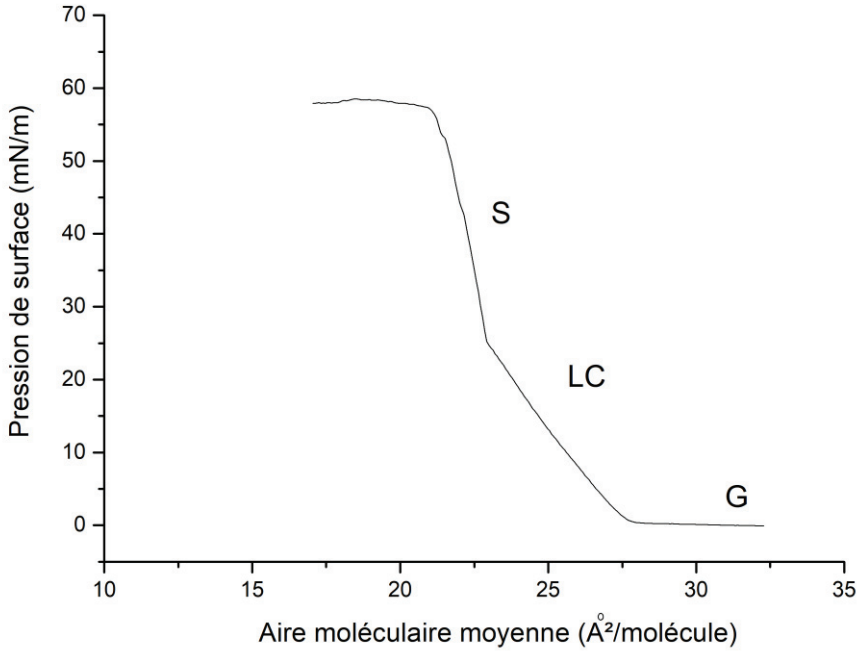


Figure III-1 : Isotherme de l'acide stéarique dans 0,5 M de NaCl.

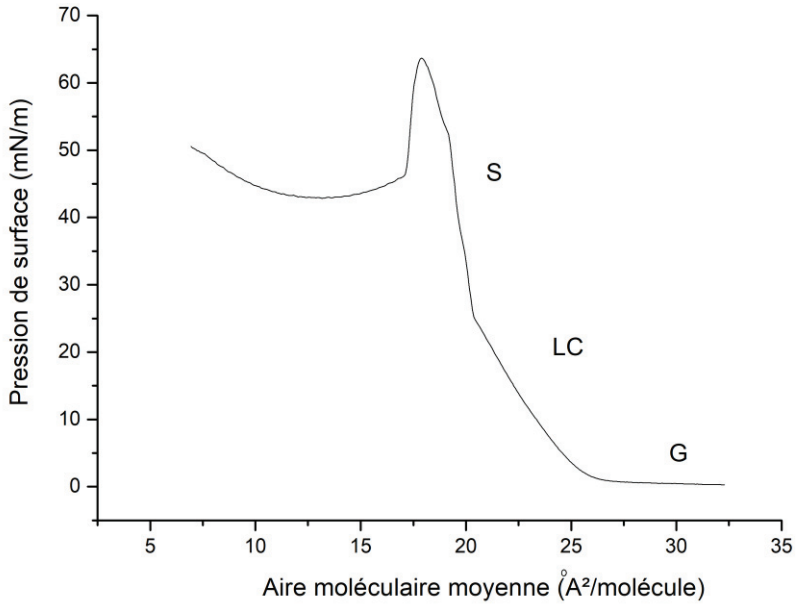


Figure III-2 : Isotherme de l'acide stéarique dans 10 mg.L^{-1} d'acides humiques.

III.1.2 La relaxation de film de Langmuir

Afin d'étudier la stabilité de monocouche de l'acide stéarique, la pression de surface est maintenue et l'aire moléculaire moyenne relative (ajustable) est suivie en fonction du temps. La figure III-3 représente l'évolution de l'aire moléculaire moyenne relative en fonction du temps d'une monocouche d'acide stéarique à une pression de surface de 20 mN.m^{-1} sans irradiation. Au cours du temps, la monocouche d'acide gras n'est pas stable, l'aire moléculaire diminue progressivement. Cette perte de stabilité peut être due à plusieurs choses dont la perte de molécules sous les barrières, la réorganisation des molécules, la formation et la dissolution des agrégats tridimensionnels à la surface (Brzozowska et al., 2012; Rodríguez Niño et al., 2008; Shrestha et al., 2018). AMM_0 correspond à l'aire moléculaire moyenne initiale au tout début du maintien de la pression de surface. L'aire moléculaire moyenne est divisée par cette valeur initiale pour obtenir une relaxation de l'aire moléculaire relative pour s'affranchir de certaines variabilités telle que la quantité de matière déposée. Les expériences dans cette étude ont consisté à comparer la stabilité des monocouches avec ou sans irradiation par le suivie de AMM/AMM_0 au cours du temps.

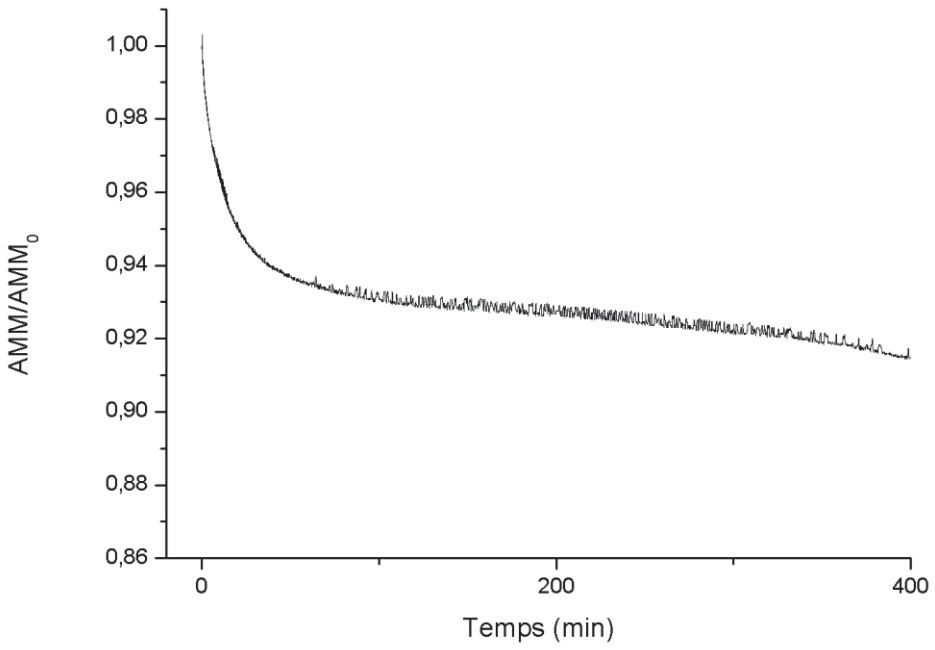


Figure III-3 : Relaxation de l'aire moléculaire moyenne relative à PS=20 mN.m^{-1} dans 0,5 M NaCl à 25°C.

III.2 Etude de la stabilité de l'acide stéarique avec une balance de Langmuir sous irradiation selon la nature de la sous-phase

Dans cette partie, l'étude est réalisée avec une pression de surface de 20 mN.m^{-1} car elle permet une stabilité de la monocouche suffisamment longue dans le temps. Les expériences ont été réalisées sur 3h d'irradiation.

III.2.1 En présence de chlorure de sodium

La figure III-4 illustre l'expérience d'irradiation de l'acide stéarique en présence de NaCl seulement. Ici, NaCl n'a pas d'effet photochimique, c'est un sel de fond qui aide à stabiliser la monocouche. L'objectif est d'examiner si l'acide stéarique sous forme de monocouche initie de la photochimie tout comme d'autres surfactants (par exemple l'acide nonanoïque, l'acide palmitique) (Rossignol et al., 2016; Shrestha et al., 2018).

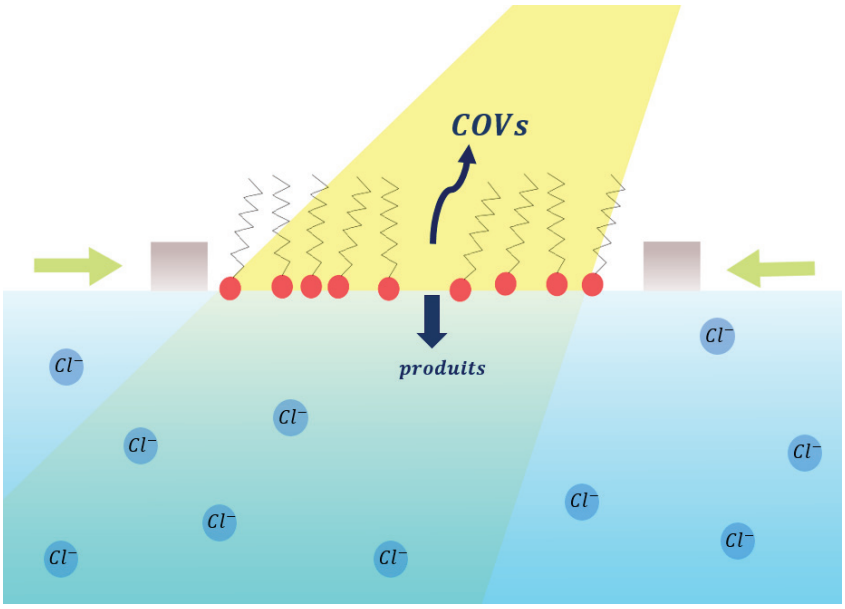


Figure III-4 : Schéma récapitulatif de la dégradation de l'acide stéarique en présence de NaCl seulement.

Sur la figure III-5, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. La différence (Δ) entre ces deux courbes après 3 h permet de suivre la photochimie de l'acide stéarique. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions dans ces conditions est de 0,018 ± 0,008 et montre une différence significative entre la relaxation de la monocouche sans et avec irradiation. L'acide stéarique a donc une réactivité photochimique et nous pouvons supposer que l'acide stéarique se dégrade suivant le mécanisme proposé par Rossignol et al. pour l'acide nonanoïque (figure III-6) (Rossignol et al., 2016).

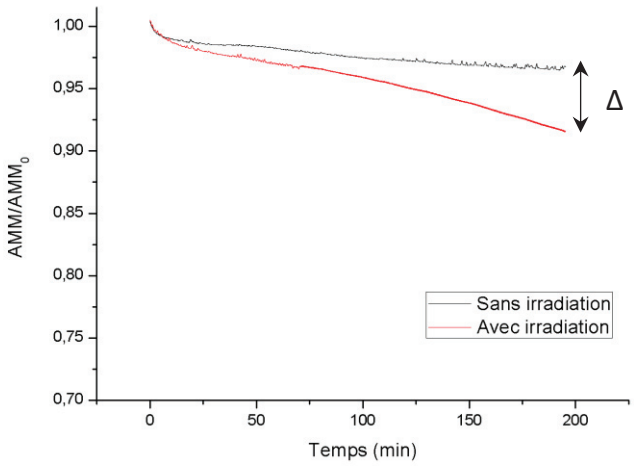


Figure III-5 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 20 mN.m^{-1}.

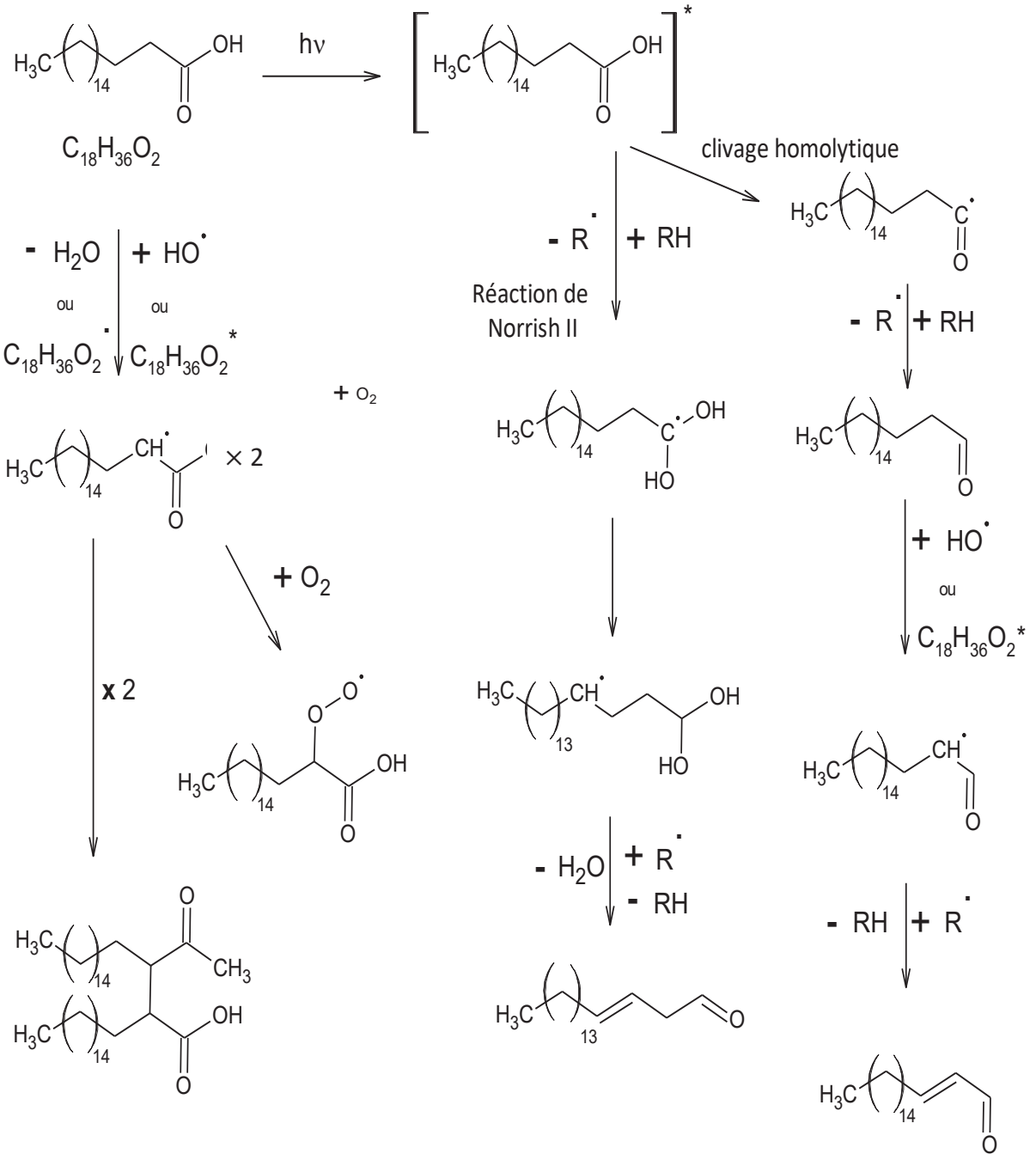


Figure III- 6 : Proposition de mécanisme réactionnel pour l'acide stéarique après son excitation vers l'état triplet (modifié d'après (Rossignol et al., 2016).

III.2.2 En présence d'ions nitrate

Les ions nitrate sont omniprésents dans tout type d'aérosols et leur répartition dans les aérosols dépend du lieu et de la saison. Les ions nitrate sont également présents dans la SML et sont une source naturelle azotée pour le vivant. La photolyse des ions nitrate conduit à la

formations d'espèces réactives telles que l'oxygène singulet et les radicaux OH (Goldstein and Rabani, 2007). Ces espèces peuvent réagir avec les espèces organiques environnantes et potentiellement avec les surfactants. La figure III-7 représente l'expérience en présence de NaCl et des ions nitrate et les mécanismes supplémentaires en œuvre.

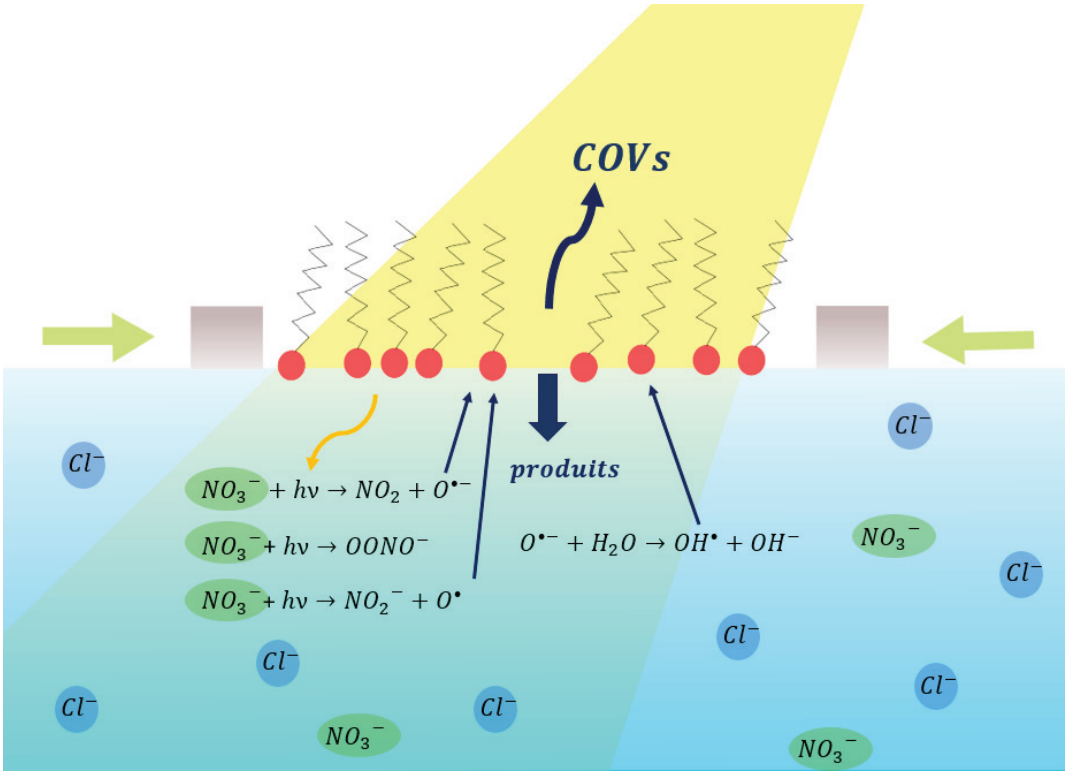


Figure III-7 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence de NaCl et de $NaNO_3$.

Sur la figure III-8, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. La différence (Δ) entre ces deux courbes après plusieurs heures d'irradiation permet de suivre la photochimie de l'acide stéarique. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions dans ces conditions est de 0,040 ± 0,023 et illustre que dans ces conditions une réactivité de l'acide stéarique plus importante. Malgré une incertitude élevée sur la mesure, la valeur obtenue est proche de deux fois celle trouvée en présence seul de NaCl (Δ = 0,018). Les radicaux OH ainsi que les oxygènes singulets produits par les ions nitrate sous irradiation peuvent augmenter la réactivité de l'acide stéarique expliquant une plus grande réactivité.

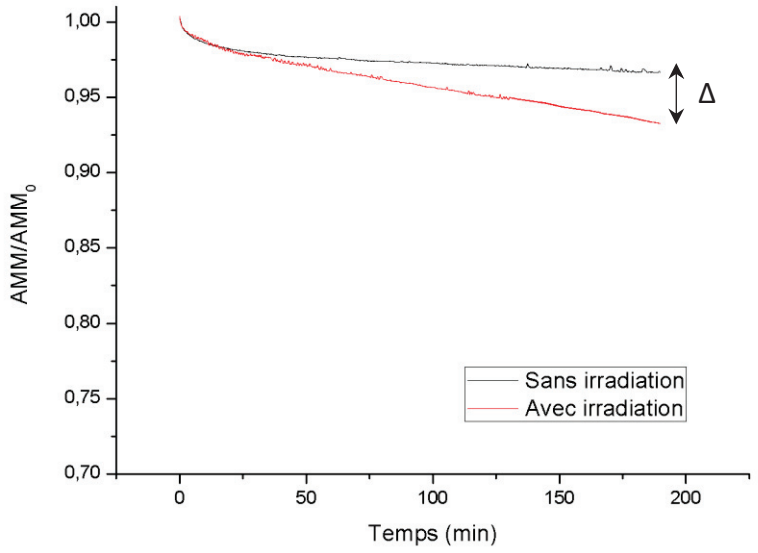


Figure III-8 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl et 10 mM de $NaNO_3$ à PS= 20 $mN.m^{-1}$.

III.2.3 En présence d'acides humiques

Les acides humiques sont utilisés comme modèle pour la matière organique dissoute et sont connus pour être des photosensibilisateurs naturels (Canonica et al., 1995). La photochimie de la SML et des aérosols marins est dominée par la matière organique dissoute dont les acides humiques représentent une importante famille (Clark and Zika, 2000). Sous irradiation, les chromophores contenus dans les acides humiques vont être excités et initient la dégradation des surfactants à l'interface air/eau à partir de chemins oxydatifs potentiels tels que l'arrachement d'un atome d'hydrogène, les réactions de transferts de charge ou la production d'électrons hydratés, d'acides hypohalogéneux ou d'oxygène singulet. Tout ceci peut potentiellement dégrader chimiquement des composés organiques aqueux conduisant à la formation d'autres espèces telles que des alcools, des aldéhydes, des cétones, etc… selon les précurseurs. La figure III-9 schématise l'expérience en présence d'acides humiques.

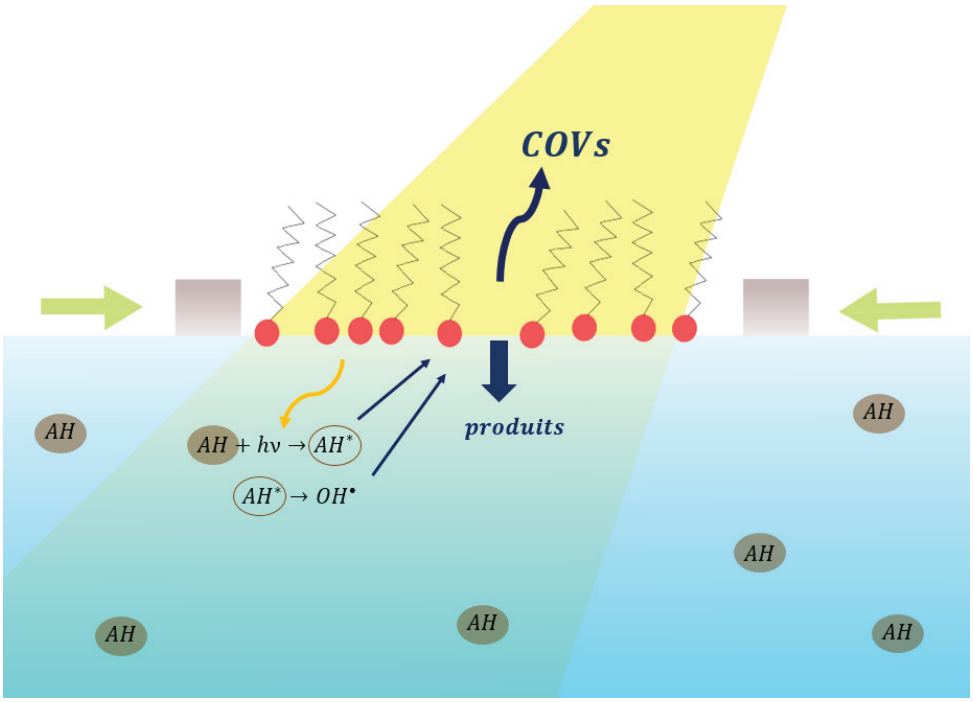


Figure III-9 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques.

Sur la figure III-10, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions dans ces conditions est de 0,082 ± 0,005 et vérifie que la dégradation de l'acide stéarique est plus importante que sans acides humiques pour les raisons évoquées ci-dessus.

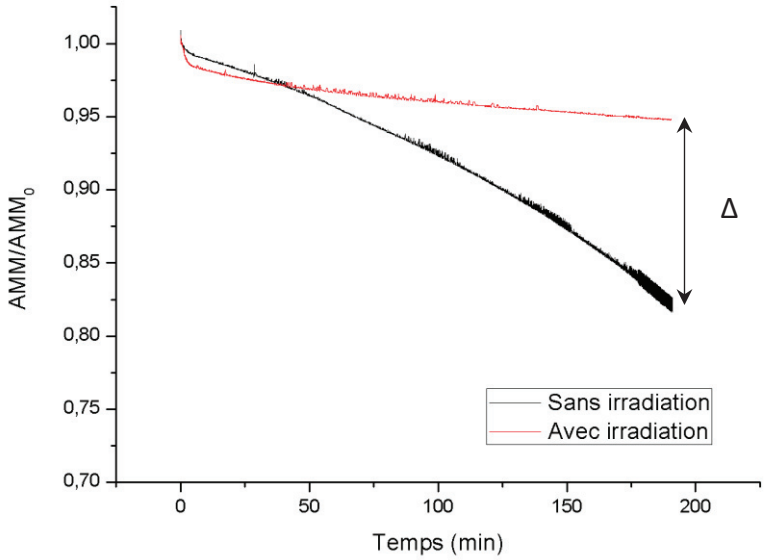


Figure III-10 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 mg.L^{-1} d'acides humiques à PS= 20 mN.m^{-1}.

III.2.4 En présence d'acides humiques et de NaCl

De précédentes études ont montré que l'oxydation photo-induite des halogénures par des cétones aromatiques est une source de radicaux halogénés dans des solutions désoxygénées (Jammoul et al., 2009; Tinel et al., 2014). Un mécanisme est proposé dans lequel l'oxydation est initiée par un transfert d'électrons de l'halogénure X^- à l'état triplet excité de la cétone aromatique conduisant à la formation de radicaux halogénés $X^\bullet$. Les acides humiques étant un photosensibilisateur en présence d'ions chlorure, nous cherchons à vérifier un tel effet sur la dégradation de l'acide stéarique sous irradiation. La figure III-11 représente l'expérience réalisée en présence d'acides humiques et de NaCl.

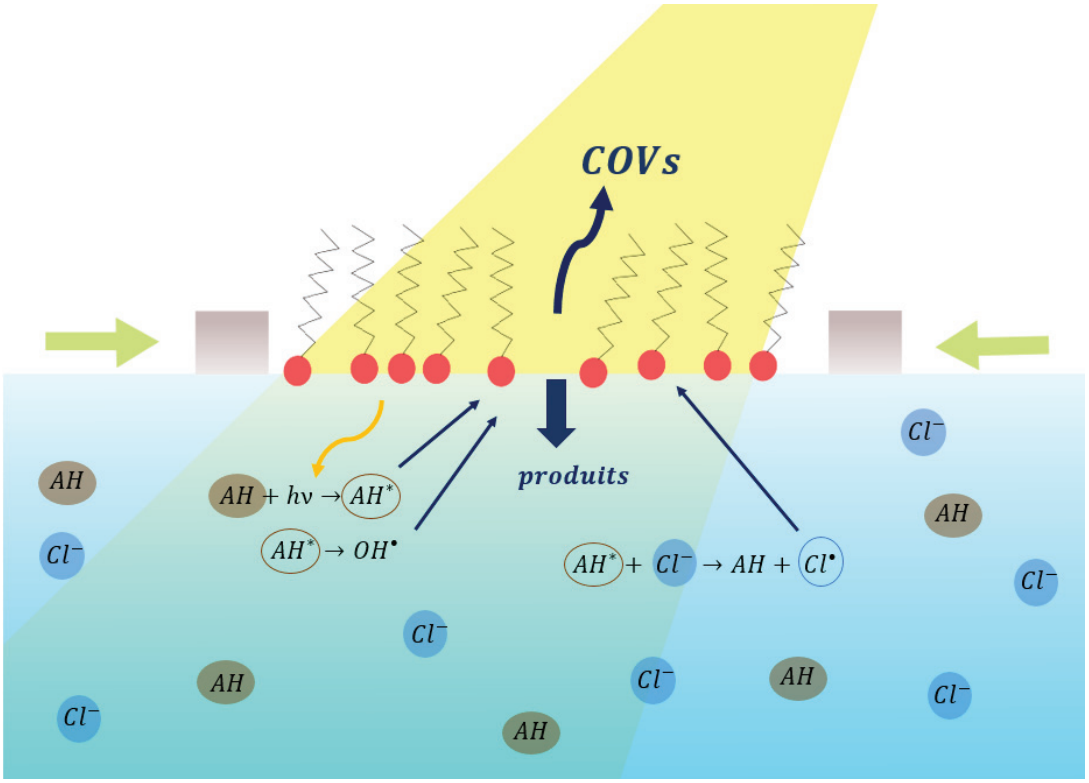


Figure III-11 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques et de NaCl.

Sur la figure III-12, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 3 h) dans ces conditions est de 0,153 ± 0,043 et montre que la dégradation de l'acide stéarique est favorisée davantage en présence d'ions chlorure et d'acides humiques. En effet, les radicaux chlorés produits réagissent avec tout composés organiques environnants tel que l'acide stéarique d'où sa dégradation plus rapide dans ce cas. Les équations ci-dessous

présentent un résumé des réactions dans lesquelles l'acide stéarique (RH) pourrait être impliqué :

$$X^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + HX \qquad \text{R.3.1 ;}$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R_2 \qquad \text{R.3.2 ;}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2{}^{\bullet} \qquad \text{R.3.3 ;}$$

$$RO_2{}^{\bullet} + X^{\bullet} \rightarrow produits \qquad \text{R.3.4.}$$

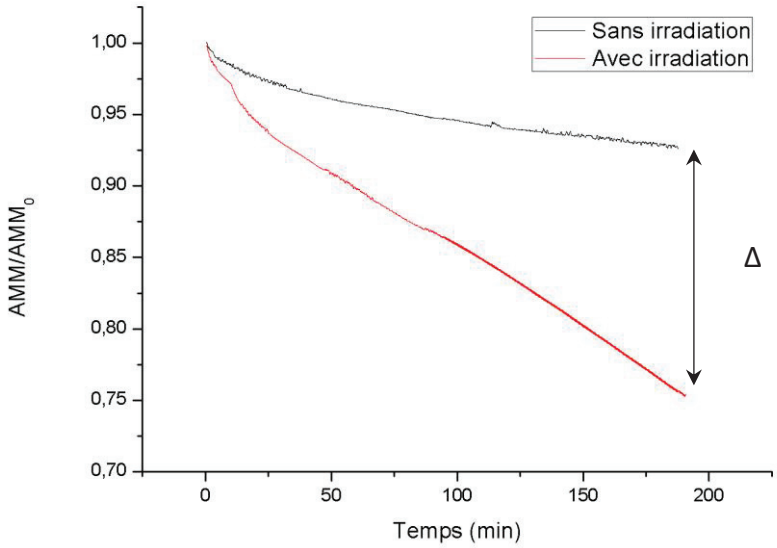


Figure III-12 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 mg.L-1 d'acides humiques et 0,5 M de NaCl à PS= 20 mN.m^{-1}.

III.2.5 En présence d'acides humiques, de NaCl, de NaBr et de NaI

De précédentes études ont montré les interactions entre l'état triplet de certains photosensibilisateur et les différents ions Cl^{-}, Br^{-} et I^{-} (Jammoul et al., 2009; Tinel et al., 2014). Ils ont constaté que l'iodure réagit plus rapidement avec puis, le bromure et finalement le chlorure. En ajoutant 10 mM de NaBr et 1 µM de NaI en plus des 0,5 M de NaCl nous pouvons nous attendre à une dégradation de l'acide stéarique plus rapide puisque plus de radicaux halogénés sont produits et potentiellement peuvent réagir avec l'acide stéarique comme décrit dans les équations ci-dessus (R.3.1 à R.3.4). La figure III-13 illustre cette expérience.

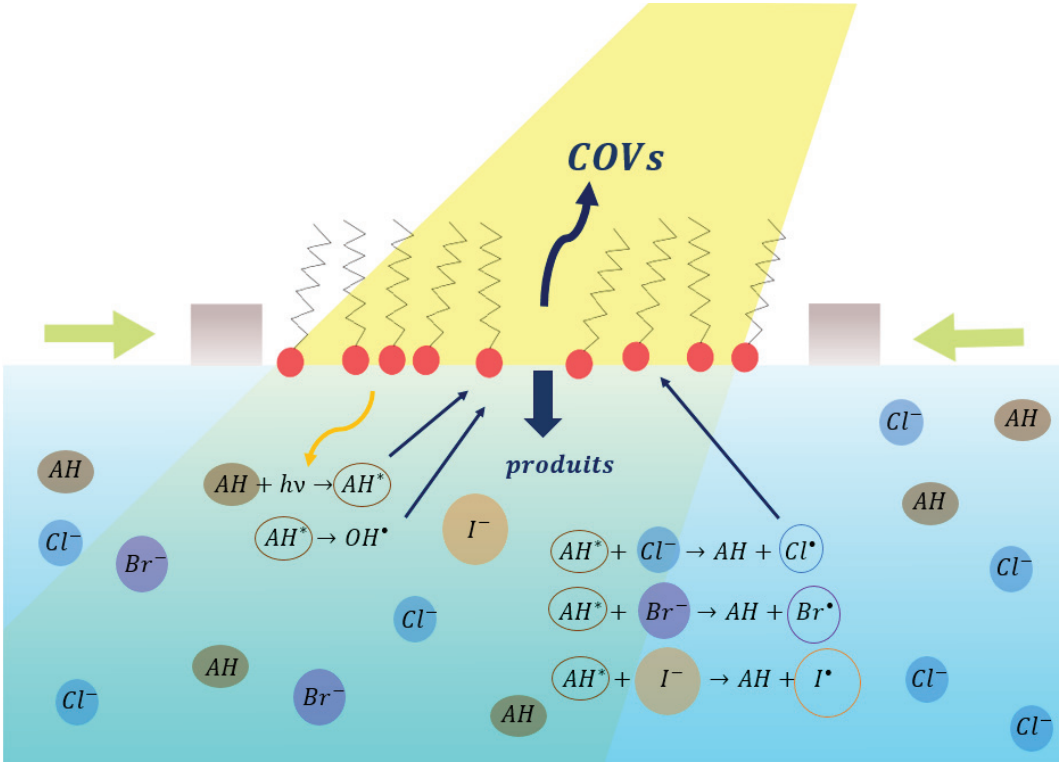


Figure III-13 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques, de NaCl, de NaBr et de NaI.

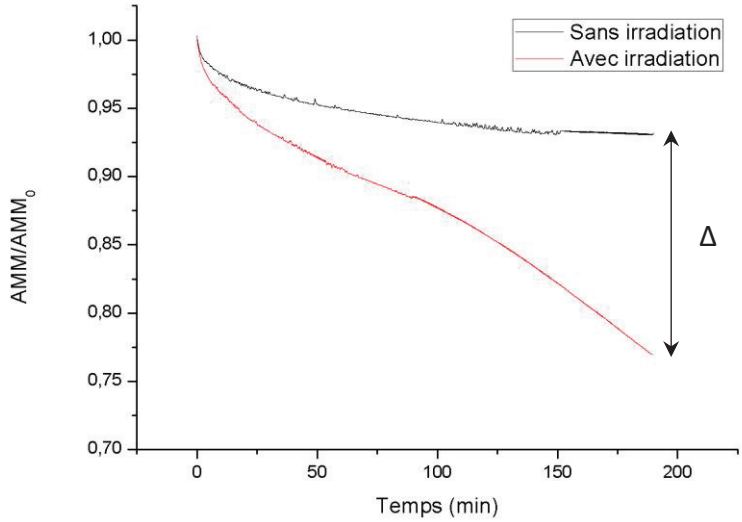


Figure III-14 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 mg.L-1 d'acides humiques, 0,5 M de NaCl, 10 mM de NaBr, 1µM de NaI à PS= 20 mN.m^{-1}.

Sur la figure III-14, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 3 h) dans ces conditions est de 0,154 ± 0,024 et montre une dégradation de l'acide stéarique

similaire à la dégradation en présence d'ions chlorure et d'acides humiques seulement. Les atomes de chlore étant les plus réactifs, comparés aux deux autres, ils dominent certainement la réactivité des ions iodure et bromure, qui ont une concentration très inférieure. L'effet supplémentaire des ions iodure et bromure n'est dans ce cas pas visible avec la balance de Langmuir.

III.2.6 En présence d'acides humiques, de NaCl et $NaNO_3$

Pour cette dernière expérience, les acides humiques ainsi que NaCl et $NaNO_3$ ont été incorporés dans la sous-phase pour étudier l'effet additionnel ou non de l'acide humique et de NaCl en plus d'un effet potentiel des nitrates. La figure III-15 représente les composés présents dans la sous-phase ainsi que les mécanismes impliqués.

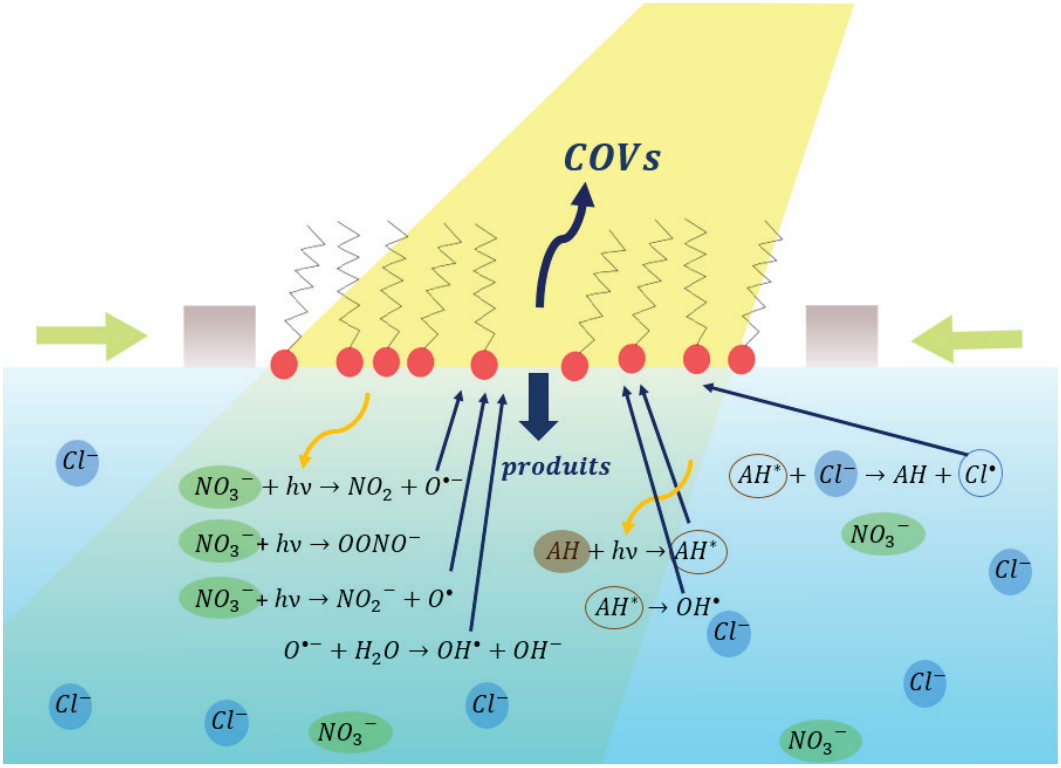


Figure III-15 : Schéma récapitulatif des mécanismes impliqués en présence d'acides humiques, de NaCl et de $NaNO_3$.

Sur la figure III-16, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions dans ces conditions est de 0,212 ± 0,031. En valeur absolue la dégradation de l'acide stéarique est la plus importante dans cette configuration. Malgré l'incertitude autour de ces valeurs, nous pouvons supposer que les nitrates ont un effet supplémentaire sur la dégradation de l'acide

stéarique. Les radicaux OH ainsi que les oxygènes singulets produits par les ions nitrate sous irradiation pourraient augmenter la réactivité de l'acide stéarique expliquant une réactivité encore plus grande qu'en présence d'acides humiques et de NaCl.

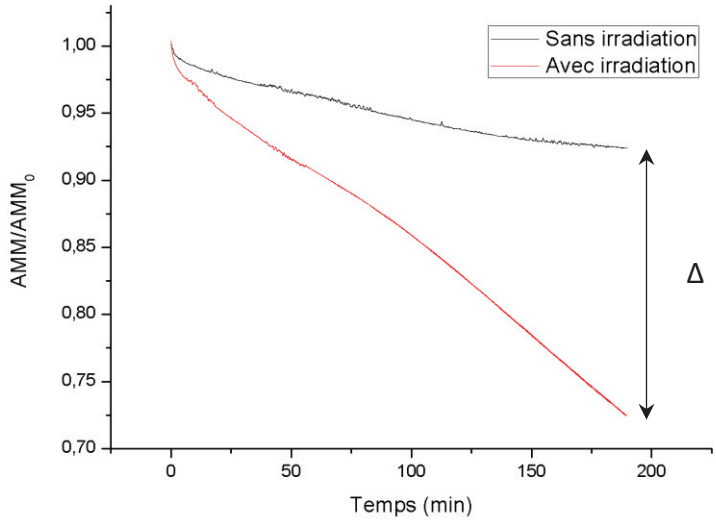


Figure III-16 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 10 mg L^{-1} d'acides humiques, 0,5 M de NaCl, 10 mM de NaBr, 10 mM de $NaNO_3$ à PS= 20 $mN.m^{-1}$.

III.2.7 Discussion

La figure III-17 résume les résultats de cette partie d'étude sur les différentes matrices. Tout d'abord, l'acide stéarique seul en présence de NaCl (effet stabilisateur seulement) est moins stable sous irradiation que sans. Tout comme l'acide palmitique, l'acide stéarique a une réactivité photochimique faible (Shrestha et al., 2018). Par ailleurs, l'effet des acides humiques sur la dégradation photochimique de l'acide stéarique est largement significatif. Les expériences pour lesquelles les acides humiques sont présents montrent une décroissance de l'aire relative moyenne (Δ) plus élevée que sans acides humiques. De plus, en présence d'ions chlorure en plus d'acides humiques la dégradation est davantage importante. La production de radicaux halogénés favorise des réactions multiples (Tinel et al., 2014) dans lesquelles l'acide stéarique peut être engagé. En ce qui concerne les ions iodure et bromure nous n'avons pas pu observer un effet supplémentaire par rapport aux ions chlorure. Leurs concentrations relativement faibles peuvent être une des raisons pour expliquer cette observation. L'effet des ions nitrate n'est pas strictement significatif mais une tendance se dégage sur les deux

expériences comportant ces ions. L'expérience avec NaCl et $NaNO_3$ semble donner une dégradation plus rapide qu'en présence de NaCl seulement. De plus, l'ajout d'ions nitrate en présence d'acides humiques et de NaCl a permis d'atteindre une valeur absolue maximale de 0,212 pour la décroissance relative (Δ) alors que sans nitrate elle était de 0,153 (valeur absolue). Ces deux expériences nous font supposer fortement que les ions nitrate ont un effet. Des essais supplémentaires dans la phase solide à une pression de surface égale à 30 $mN.m^{-1}$ (et non pas 20 $mN.m^{-1}$) ont montré un effet des nitrates (figure III-18). L'expérience avec NaCl et $NaNO_3$ a donné un résultat plus important que pour l'expérience avec NaCl (0,044 ± 0,005 > 0,016 ± 0,010).

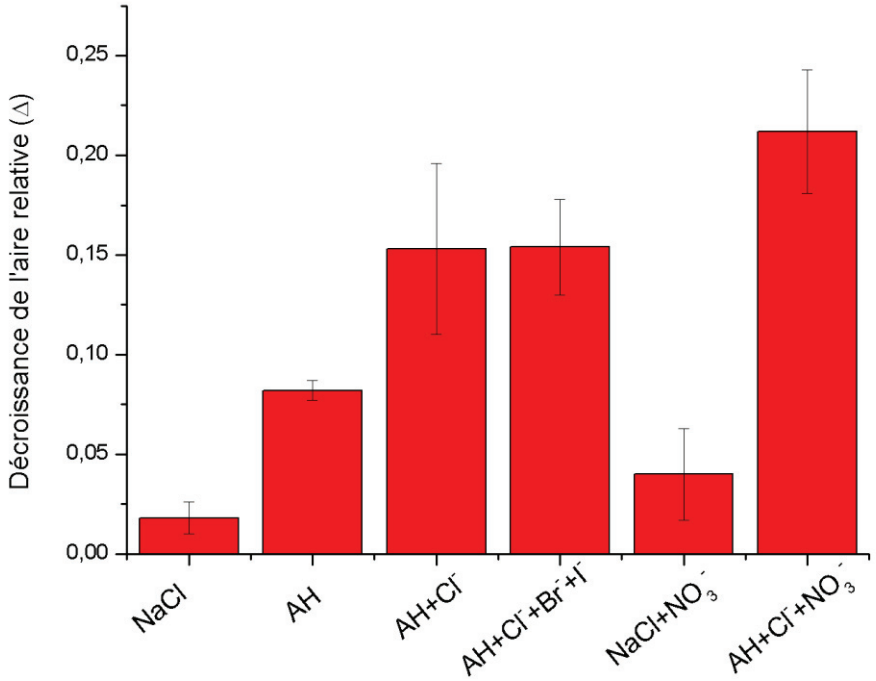


Figure III-17 : Diminution de l'aire moléculaire relative à PS =20 $mN.m^{-1}$ en fonction des différentes matrices : NaCl, AH (acides humiques), AH + Cl^-+ Br^- +I^-, NaCl+NO_3^- et AH+ Cl^-+ NO_3^-.

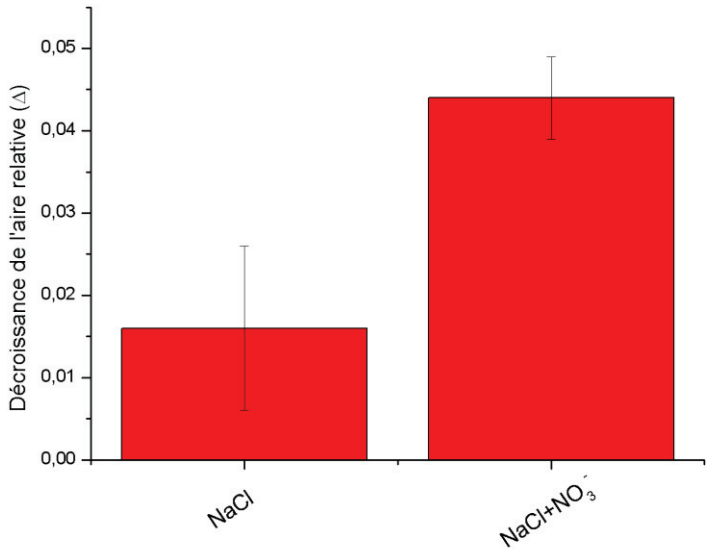


Figure III-18 : Diminution de l'aire moléculaire relative en fonction des différentes matrices à PS =30 mN.m^{-1}.

III.3 Influence de la pression de surface sur la réactivité photochimique de l'acide stéarique

Dans la partie précédente, nous avons vu que la photochimie de l'acide stéarique est influencée par son environnement ; nous pensons qu'elle peut l'être également par son état de surface. Dans cette partie les expériences de relaxations sont étudiées à différentes pressions de surface dans une matrice composée de 0,5 M de NaCl. Une partie de l'étude a été consacrée à tester différentes pressions de surface pour s'assurer d'une stabilité de la monocouche suffisamment longue pour conduire les expériences et pouvoir les comparer entre elles.

III.3.1 Etude dans la phase solide

La phase solide (S) est définie au-delà de 25 mN.m^{-1} jusqu'au plateau vers 55 mN.m^{-1} pour l'acide stéarique. Les molécules dans cet état sont plus proches les unes des autres que dans les autres phases.

a) 50 mN.m^{-1}

A 50 mN.m^{-1}, le maintien d'une monocouche d'acide stéarique est très difficile dans les conditions suivantes : 0,5 M NaCl, température de 25 °C. La pression est maintenue seulement pendant 1 h au maximum et ne permet pas l'étude de la stabilité de l'acide stéarique. De plus,

les essais sur ce temps réduit n'étaient pas répétables. Cette valeur est trop élevée et trop proche de la pression de fracture (~ 57 mN.m^{-1}) pour permettre une mesure stable.

b) <u>40 mN.m^{-1}</u>

A 40 mN.m^{-1} le maintien de la monocouche est réalisé sur plus de 6 h (10 min de maintien puis l'irradiation pendant 6h). Sur la figure III-19, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 6 h) dans ces conditions est de 0,044 ± 0,030. L'incertitude sur la décroissance de l'aire relative mesurée est très importante. Cela nous indique, ici encore, que cette valeur n'est pas optimale pour pouvoir travailler sur la réactivité de l'acide stéarique.

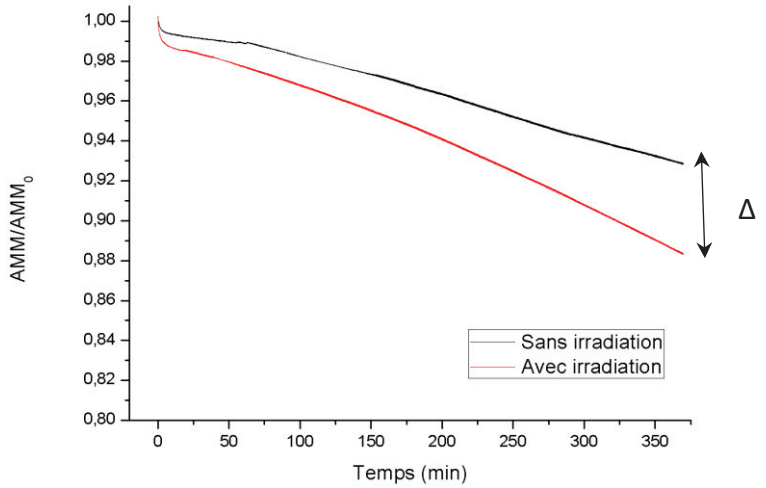


Figure III-19 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 40 mN.m^{-1}.

c) <u>30 mN.m^{-1}</u>

A 30 mN.m^{-1}, c'est le début de la phase solide (limite de phase à 25 mN.m^{-1}), le maintien de la monocouche est réalisé sur plus de 6 h (10 min de maintien puis 6 h d'irradiation). Sur la figure III-20, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. La courbe noire montre qu'à cette valeur de pression de surface la relaxation est plus lente sans irradiation. Les conditions sont assez favorables pour l'expérience comparées aux valeurs de 40 et 50 mN.m^{-1}. Néanmoins, le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 6 h) dans ces conditions est de 0,055 ± 0,025. L'incertitude sur la décroissance de l'aire relative mesurée reste importante.

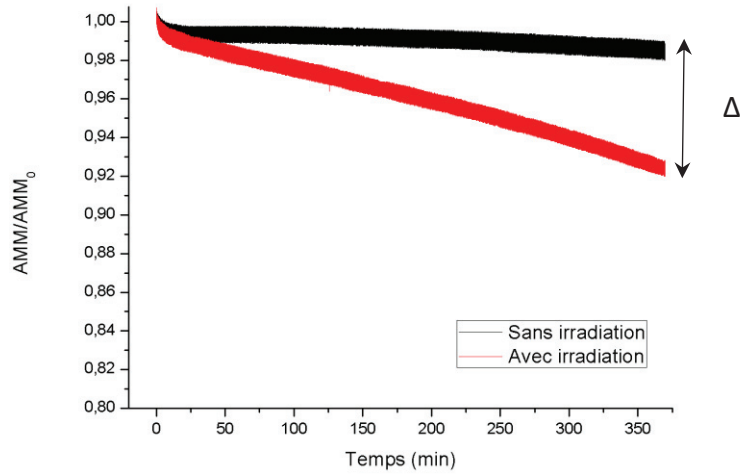


Figure III-20 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 30 mN.m^{-1}.

Dans cette phase solide il est compliqué de travailler dans ces conditions : nous observons une certaine instabilité, surtout pour les valeurs les plus hautes (comme 50 mN.m^{-1}) même sans irradiation. De plus, les incertitudes sur les expériences restent importantes même pour des valeurs plus faibles de 30 ou 40 mN.m^{-1}. Les essais dans cette phase ne nous permettent pas de conclure à un effet de la pression de surface sur la photochimie au regard des incertitudes obtenues sur les mesures (figure III-21).

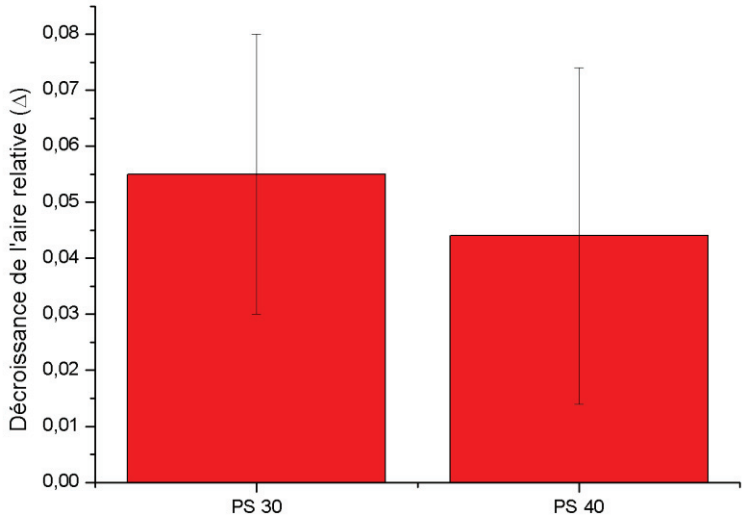


Figure III-21 : Diminution de l'aire moléculaire relative en fonction des différentes pressions de surface (PS) dans 0,5 M de NaCl.

III.3.2 Etude dans la phase liquide condensé

La phase liquide condensé (LC) est définie de 0 mN/m jusqu'à de 25 mN.m^{-1} pour l'acide stéarique. Les molécules, dans cet état, commencent à être plus proches les unes des autres par rapport à l'état précédent où la monocouche se comporte comme un gaz. Dans la phase LC, la pression de surface augmente de manière proportionnelle suivant la pente décrite sur l'isotherme. Dans cette phase, différentes valeurs de pression de surface ont été étudiées afin de comprendre son influence.

a) A 25 mN.m^{-1}

A 25 mN.m^{-1}, l'acide stéarique se trouve plus ou moins à la limite entre la phase solide et la phase liquide condensé. Sur la figure III-22, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 6 h) dans ces conditions est de 0,013 ± 0,009. L'incertitude sur la décroissance de l'aire relative mesurée est importante. Le fait d'être entre les deux phases et/ou proche de la phase solide explique sûrement l'incertitude encore élevée.

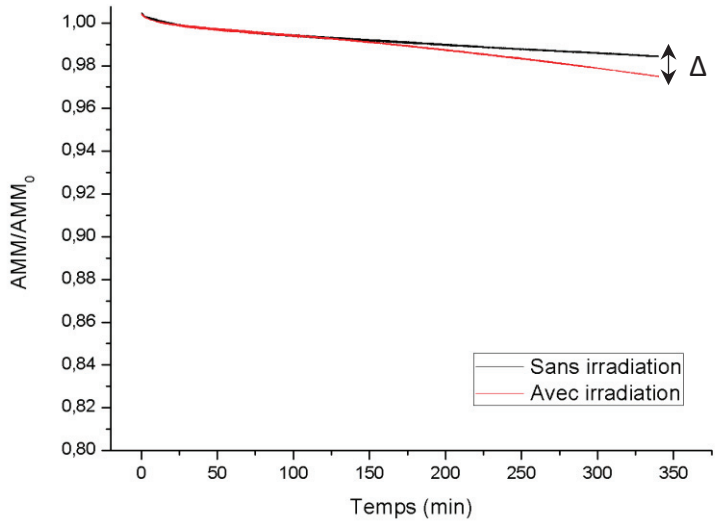


Figure III-22 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 25 mN.m^{-1}.

b) A 22 mN.m^{-1}

Sur la figure III-23, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions dans ces

conditions est de 0,017 ± 0,009. L'incertitude sur la décroissance de l'aire relative mesurée reste élevée.

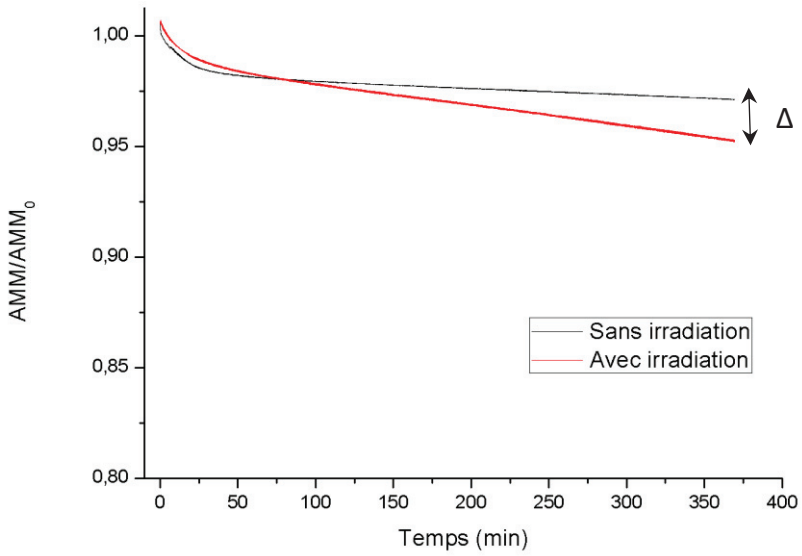


Figure III-23 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 22 mN.m^{-1}.

c) <u>A 20 mN.m^{-1}</u>

A 20 mN.m^{-1} l'acide stéarique est toujours dans la phase liquide condensé, ce qui permet des expériences relativement stables. Les études sur les différentes matrices (III.2) ont été réalisées à cette pression de surface. Sur la figure III-24, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 6 h) dans ces conditions est de 0,031 ± 0,003. La décroissance observée est plus importante que pour les pressions de surface précédentes et l'incertitude est assez faible.

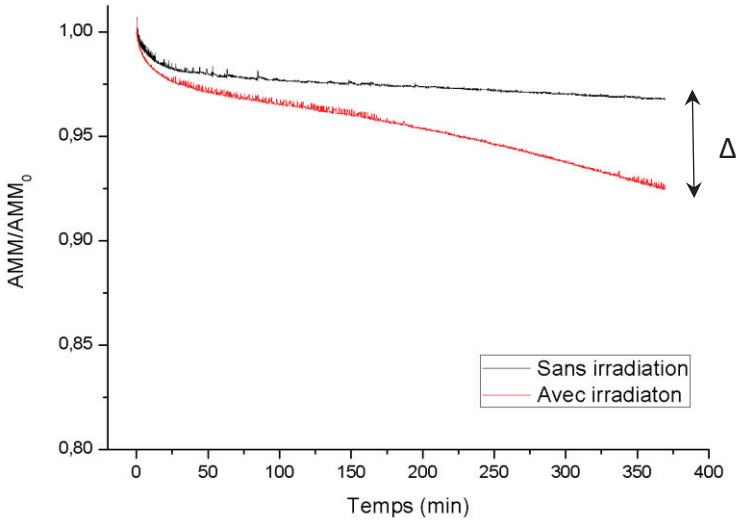


Figure III-24 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 20 mN.m^{-1}.

d) <u>A 17 mN.m^{-1}</u>

Sur la figure III-25, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 6 h) dans ces conditions est de 0,021 ± 0,004. La décroissance observée est moins importante que pour la pression de surface 20 mN.m^{-1} mais l'incertitude reste assez faible.

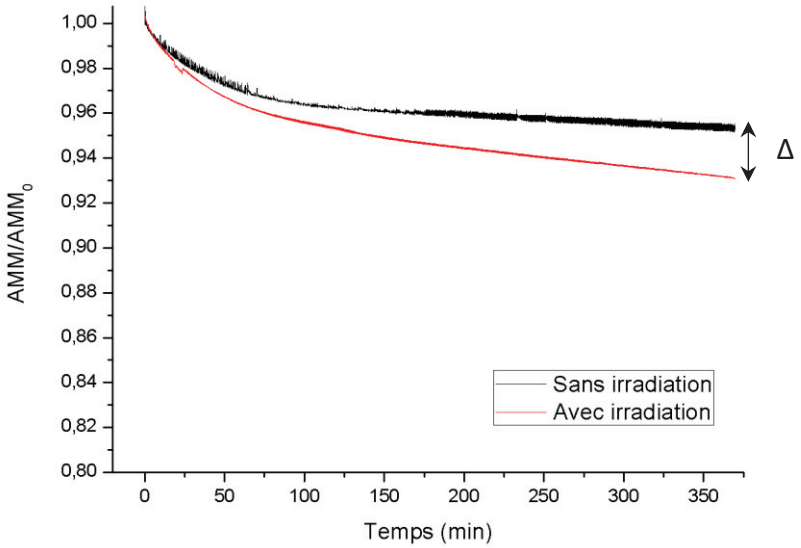


Figure III-25 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 17 mN.m^{-1}.

e) A 15 mN.m^{-1}

Sur la figure III-26, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions (après 6 h) dans ces conditions est de 0,010 ± 0,001. La décroissance observée est encore moins importante que pour la pression de surface 17 mN.m^{-1} et l'incertitude reste faible.

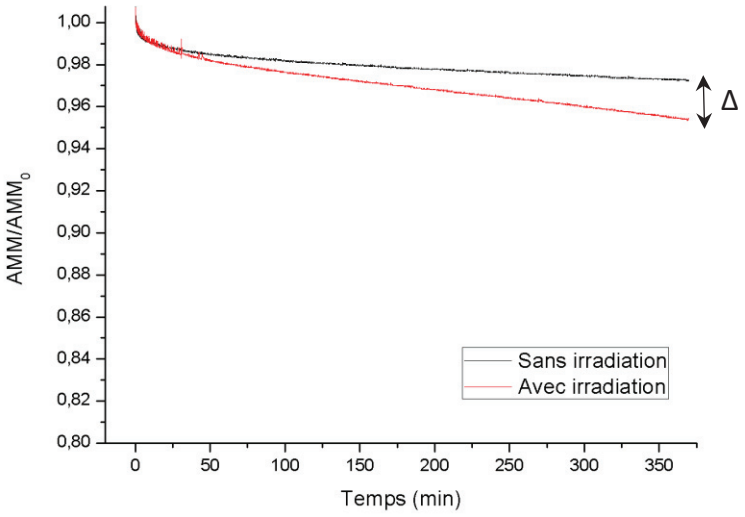


Figure III-26 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 17 mN.m^{-1}

f) A 10 mN.m^{-1}

Sur la figure III-27, la courbe noire représente la relaxation relative de l'acide stéarique sans irradiation et en rouge sous irradiation. Le Δ moyen mesuré sur trois répétitions dans ces conditions est de 0,045 ± 0,025. La décroissance observée est plus importante que pour la pression de surface 15 mN.m^{-1} et ce considérant la valeur la plus basse dans l'intervalle de confiance à 10 mN.m^{-1} et la valeur la plus haute pour 15 mN.m^{-1} (0,045-0,025 =0,020 > 0,010 + 0,001). L'incertitude ici élevée indique très certainement une instabilité de la monocouche à cette valeur de pression de surface. Plus la pression de surface est faible plus les molécules d'acide stéarique sont de plus en plus éloignées. Il est difficile de maintenir une pression de surface sur une monocouche peu dense comme ici et de même pour des valeurs trop élevées (dans la phase solide et dans la partie haute de la phase liquide condensé).

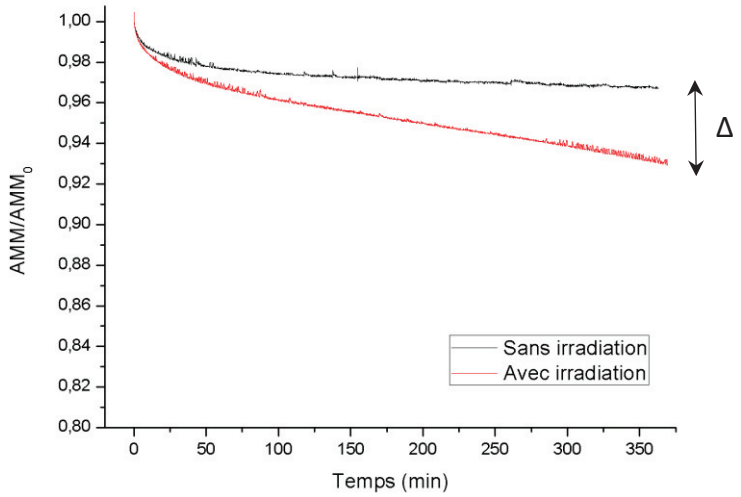


Figure III-27 : Relaxation typique de l'aire moléculaire moyenne relative de l'acide stéarique sous irradiation (rouge) et sans (noir) dans 0,5 M de NaCl à PS= 10 mN.m^{-1}.

III.3.3 Discussion

La stabilité de l'acide stéarique a été suivie pour différentes pressions de surface dans 0,5 M de NaCl pour permettre une meilleure stabilité pendant 6 h pour chaque expérience. La stabilité de l'acide est mesurée par le calcul de la décroissance de l'aire moléculaire moyenne relative. Les résultats des expériences dans la phase solide et dans la phase liquide condensé ont été reportés sur la figure III-28.

Pour les expériences dans la phase solide (à 30 et 40 mN.m^{-1}), les molécules sont très proches et cela crée des répulsions entre elles ; les molécules ne sont pas dans une configuration thermodynamiquement stable et relaxent plus rapidement et ce, même sans irradiation. Dans ces conditions les essais dans cette phase ne nous permettent pas de dire si la photochimie est plus importante pour des valeurs de pressions de plus en plus grandes. L'instabilité de la monocouche dans cette phase implique des incertitudes sur les valeurs très élevées c'est pourquoi nous avons travaillé par la suite dans la phase inférieure, la phase liquide condensé.

A 10 mN.m^{-1} l'importante augmentation du Δ est surprenante ; pour conclure sur la photochimie à cette valeur il faudrait faire des essais à des valeurs plus basses (par exemple 5 mN.m^{-1}) ce qui peut être compliqué si les incertitudes sont aussi importantes. D'autre part, dans nos conditions d'irradiation il n'était pas possible de descendre en dessous de 10 mN.m^{-}

[1]car la surface irradiée aurait été inférieure à la surface entre les barrières, créant un biais sur les résultats. En effet, durant toutes les expériences la surface entre les barrières (donc plus ou moins grande selon les expériences) est restée entièrement irradiée. Pour les valeurs de 22 et 25 mN.m^{-1}, les incertitudes sur les valeurs se recoupent mais la tendance générale des résultats semble montrer une forme d'une cloche, la dégradation de l'acide stéarique n'est pas proportionnelle à la valeur de pression de surface de la monocouche. La valeur de 20 mN.m^{-1} apparait comme la plus favorable pour la dégradation photochimique de l'acide stéarique. Des études précédentes dans un domaine différent, la biologie, sur la vitesse d'absorption d'un lipide sur une membrane selon la pression de surface du lipide ont déjà montré des résultats non linéaires comme ici sous forme de cloche (Sarkis et al., 2014).

Pour finir, la comparaison globale des moyennes (en vert et en bleu sur la figure III-28) entre la phase solide et la phase liquide condensé semble montrer un effet de compressibilité similaire à un effet de concentration qui augmenterait la réactivité de l'acide stéarique du fait de la proximité des molécules.

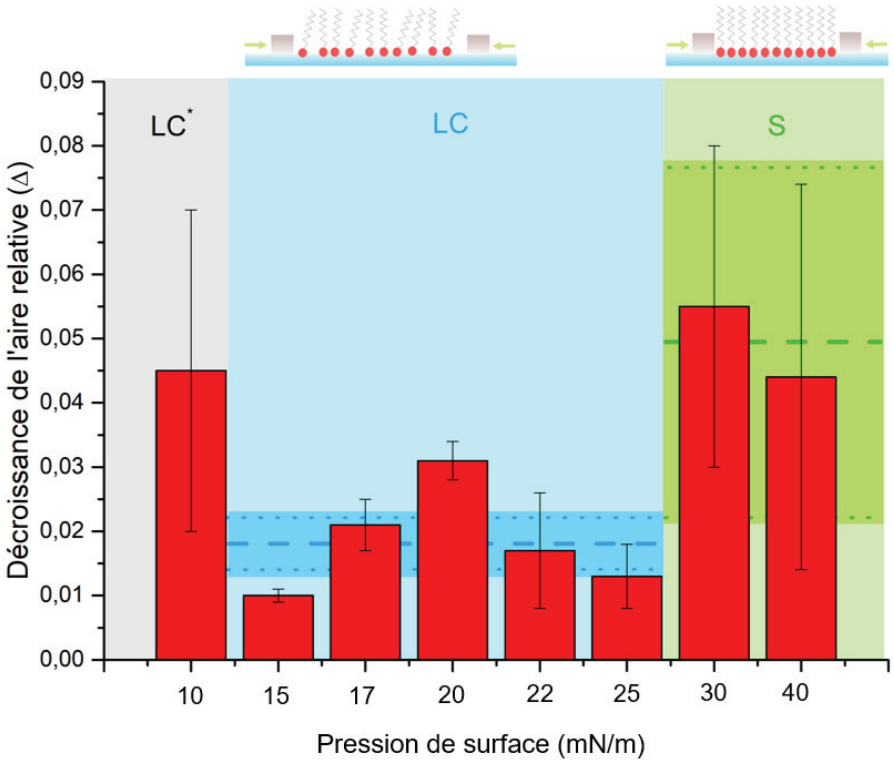


Figure III-28 : Diminution de l'aire moléculaire relative dans 0,5 M de NaCl en fonction des différentes pressions de surface (PS) ; moyenne et incertitude sur la phase liquide condensé (en bleu), sur la phase solide (en vert). La valeur à PS= 10 mN.m^{-1} a été exclue (en gris) de la moyenne LC du fait de sa trop grande incertitude par rapport aux autres valeurs de cette phase.

III.4 Création de monocouches à partir de polymères

Les nanoparticules et microparticules sont devenus un enjeu environnemental majeur ; cette pollution touche l'océan, la pluie et la neige (Allen et al., 2019), modifiant probablement les mécanismes atmosphériques. De récentes études relèvent la présence de microparticules et de nanoparticules comme une pollution persistante dans les milieux marins (Da Costa et al., 2016; Lattin et al., 2004). De plus, de hautes concentrations ont été mesurées dans la SML par rapport aux eaux profondes (Anderson et al., 2018). L'omniprésence des plastiques peut impacter les échanges entre la SML et l'atmosphère et plus particulièrement les processus photochimiques, c'est pourquoi l'étude de ces matières plastiques à l'aide de la balance de Langmuir peut se révéler d'une grande aide pour mieux comprendre leurs effets. Ces essais ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec le docteur Monica Passanti (université de Turin) sur le sujet de la photoréactivité de nanoparticules dans l'environnement aquatique.

III.4.1 Isotherme d'un copolymère de polyméthacrylate de méthyle et de polystyrène

Ici, nous avons souhaité explorer l'utilisation de la balance de Langmuir pour des études potentielles sur les nanoplastiques. Les essais ont été réalisés avec des nanoparticules de copolymères de polystyrène et de polyméthacrylate (PSMMA) de taille 200 nm. La première étape est de trouver un solvant qui permette l'étalement des nanoparticules, qui soit très volatil pour réaliser la monocouche mais qui ne dégrade pas le polymère. Après plusieurs tests avec différents solvants, le chloroforme a été retenu. Puis afin de vérifier qu'il est possible de travailler avec ce type de plastique, plusieurs essais d'isothermes ont été produits avec différentes concentrations et différents volumes de dépôts. L'isotherme n'est pas visible entièrement sur la figure III-29 pour un volume de 12 µL et une concentration de 2 $mg.mL^{-1}$; en effet pour un volume plus grand et/ou une concentration plus grande, le début de l'isotherme (avant 50 cm^2) n'est pas visible à cause de la petite taille de la cuve. Cependant, nous avons pu réaliser une monocouche de PSMMA, puisque la matière a été comprimée jusqu'à 40 $mN.m^{-1}$ sur l'exemple en figure III-29 mais aussi jusqu'à un maximum de 60 $mN.m^{-1}$ (dépôt de 12 µL à 2,5 $mg.mL^{-1}$). Ces premiers résultats sont encourageants et montrent qu'il est possible de créer une monocouche de nanoplastiques.

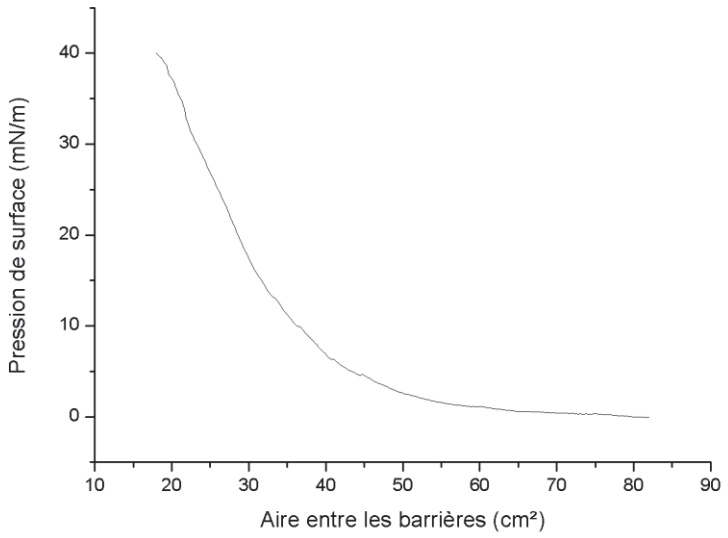


Figure III-29 : Isotherme de nanoparticules de PSMMA dans de l'eau pure à 25°C avec 12 µL à 2 mg.mL^{-1}.

III.4.2 Essais de relaxation sous irradiation

Des tests de relaxation de l'aire relative moyenne à pression de surface constante ont été effectués. Une pression de surface de 20 mN.m^{-1} a été choisie initialement en imaginant que cette valeur soit suffisamment élevée pour permettre une compression de surface dans le temps et une répétabilité acceptable. Dans la sous-phase 0,5 M de NaCl ont été ajoutés afin de stabiliser la monocouche.

Le maintien de la pression de surface pendant 6 h a été possible mais la répétabilité des essais n'a pas permis de conclure à un effet de dégradation sous irradiation. Dans la perspective de continuer l'étude sur ce type de polymères avec ce système il faudrait tester différentes pressions de surface comme cela a été réalisé pour l'acide stéarique. L'étude de l'acide stéarique a montré que selon la pression de surface le maintien de celle-ci et la répétabilité n'étaient pas identiques rendant impossible dans ces conditions l'étude de l'effet de l'irradiation sur la stabilité de la couche créée.

III.5 Développement de protocoles pour caractériser les produits formés en phase liquide

Afin de comprendre et caractériser la photochimie de l'acide stéarique à l'interface air/eau, la sous-phase présente dans la cuve de Langmuir a été analysée par HPLC-MS. Les échantillons

contenant beaucoup de sels et étant très dilués, une préparation d'échantillons adaptés est indispensable. En effet, la concentration d'acide stéarique atteint environ 1 nM, (masse déposée par rapport aux 40 mL de la cuve), c'est une concentration très faible et la conversion de l'acide stéarique n'atteint pas 100% ce qui signifie que les composés émis dans la phase liquide sont à des concentrations très faibles également. L'extraction par solvant et l'extraction sur phase solide ont donc été testées pour extraire les composés.

III.5.1 Extraction par solvant

Tout d'abord, l'extraction liquide-liquide par solvant a été testée avec de l'hexane et du dichlorométhane suivant le protocole indiqué section II.2.1. Ensuite, le volume de solvant récolté est évaporé à sec puis reconstitué dans un faible volume de mélange d'ACN et d'eau (50/50 v : v). Différents essais avec 500 µL, 300 µl et 150 µL ont été testés afin d'améliorer la sensibilité des mesures.

La comparaison des résultats obtenus après analyse HPLC-MS entre les échantillons irradiés et non irradiés n'a présenté aucune différence. D'une part, les produits issus de l'acide stéarique sont extrêmement dilués et d'autre part l'hexane et le dichlorométhane ne sont peut-être pas des solvants qui permettent l'extraction de tous les composés formés.

III.5.2 Extraction sur phase solide

L'extraction sur phase solide a été réalisée sur des cartouches en phase inverse sur deux marques différentes suivant le protocole décrit section II.2.1. Les ions inorganiques ne sont pas retenus sur les cartouches ce qui permet de retirer les sels des échantillons à analyser. De plus, les composés organiques présents dans les 40 mL récoltés de la cuve de la balance sont retenus sur la phase stationnaire. L'élution des composés avec 1 mL de solvant puis l'évaporation jusqu'à 300 µL-150 µL permet de gagner un facteur 133 à 266 par rapport à l'échantillon initial.

Ici encore, la comparaison des résultats obtenus après analyse HPLC-MS entre les échantillons irradiés et non irradiés n'a présenté aucune différence. Les mêmes essais ont été conduits sur les échantillons de PSMMA irradiés et non irradiés pour identifier un effet de l'irradiation non visible avec la balance de Langmuir. De la même manière que pour l'acide

stéarique, aucune différence n'a pu être montrée entre ces échantillons. Nous supposons que les produits formés sont beaucoup trop dilués et/ou les composés sont émis plutôt dans la phase gazeuse.

III.6 Développement du système pour analyser la phase gazeuse

Afin de suivre l'émission potentielle de composés dans la phase gazeuse au-dessus de l'interface, nous avons connecté un PTR-MS à la chambre qui entoure la balance comme expliqué dans la partie II.2.3. Le volume de la chambre étant beaucoup trop important pour détecter un signal, le tube de prélèvement en PEEK est rapproché au maximum près de la surface afin de détecter les molécules émises (figure II-15). Aucun composé différent n'a pu être détecté sous irradiation par rapport aux expériences « non irradiés ». La concentration d'acide stéarique étant d'environ 1 nM, la concentration de composés émis dans la phase gazeuse est elle-aussi très faible ce qui rend difficile l'analyse de ces composés.

Une des perspectives pourrait être de préconcentrer sur une cartouche type SPE l'air de la chambre grâce à une pompe. Par la suite, les composés retenus sur la cartouche pourraient être élués classiquement grâce à un solvant et analysés par HPLC-MS.

III.7 Conclusions

La stabilité de l'acide stéarique sur une solution aqueuse saline avec et sans photosensibilisateur pendant des expériences d'irradiation a été étudiée grâce un outil très sensible, la balance de Langmuir. Les résultats obtenus ont montré que les monocouches irradiées en présence d'acides humiques sont définitivement moins stables que les monocouches irradiées sans acides humiques. L'addition d'ions chlorure à un milieu contenant des acides humiques a montré une dégradation de l'acide stéarique plus importante que sans ions chlorure, grâce à l'activation de ces ions par l'état triplet des acides humiques. De plus, un effet des nitrates est fortement supposé au regard des diverses expériences. L'influence de la pression de surface sur la réactivité de l'acide stéarique constatée au cours des différentes expériences pourrait impacter directement la taille, la durée de vie des aérosols tout comme l'émission de composés volatils à l'interface air/mer. L'identification de produits de formation pourrait aider à mieux comprendre les mécanismes impliqués et permettre de suivre qualitativement la cinétique de dégradation. De même, le

travail sur un mélange d'acide gras pourrait être une des perspectives pour continuer à développer cette thématique de manière à se rapprocher des conditions environnementales. Pour finir, les premiers essais sur les nanoparticules de PSMMA montrent que la balance de Langmuir rend possible l'étude sur des monocouches de matières plastiques et permet d'envisager l'étude de leur réactivité qui est encore mal connue.

III.8 Références

Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Roux, G. L., Jiménez, P. D., Simonneau, A., Binet, S. and Galop, D.: Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, Nat. Geosci., 12(5), 339–344, doi:10.1038/s41561-019-0335-5, 2019.

Alves, C., Carvalho, A. and Pio, C.: Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, ICC 7-1-ICC 7-9, doi:10.1029/2001JD000616@10.1002/(ISSN)2169-8996.ICCPA1, 2002.

Anderson, Z. T., Cundy, A. B., Croudace, I. W., Warwick, P. E., Celis-Hernandez, O. and Stead, J. L.: A rapid method for assessing the accumulation of microplastics in the sea surface microlayer (SML) of estuarine systems, Scientific Reports, 8(1), 9428, doi:10.1038/s41598-018-27612-w, 2018.

Barger, W. R. and Garrett, W. D.: Surface active organic material in air over the Mediterranean and over the eastern equatorial Pacific, Journal of Geophysical Research (1896-1977), 81(18), 3151–3157, doi:10.1029/JC081i018p03151, 1976.

Brzozowska, A. M., Duits, M. H. G. and Mugele, F.: Stability of stearic acid monolayers on Artificial Sea Water, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 407, 38–48, doi:10.1016/j.colsurfa.2012.04.055, 2012.

Canonica, Silvio., Jans, Urs., Stemmler, Konrad. and Hoigne, Jurg.: Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones, Environ. Sci. Technol., 29(7), 1822–1831, doi:10.1021/es00007a020, 1995.

Clark, C. D. and Zika, R. G.: Marine Organic Photochemistry: From the Sea Surface to Marine Aerosols, in Marine Chemistry, pp. 1–33, Springer, Berlin, Heidelberg., 2000.

Da Costa, J. P., Santos, P. S. M., Duarte, A. C. and Rocha-Santos, T.: (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects, Science of The Total Environment, 566–567, 15–26, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.041, 2016.

Duce, R. A., Mohnen, V. A., Zimmerman, P. R., Grosjean, D., Cautreels, W., Chatfield, R., Jaenicke, R., Ogren, J. A., Pellizzari, E. D. and Wallace, G. T.: Organic material in the global troposphere, Reviews of Geophysics, 21(4), 921–952, doi:10.1029/RG021i004p00921, 1983.

Fraser, M. P., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 6. C3−C24 Organic Acids, Environ. Sci. Technol., 37(3), 446–453, doi:10.1021/es0209262, 2003.

Gilman, J. B., Eliason, T. L., Fast, A. and Vaida, V.: Selectivity and stability of organic films at the air–aqueous interface, Journal of Colloid and Interface Science, 280(1), 234–243, doi:10.1016/j.jcis.2004.07.019, 2004.

Goldstein, S. and Rabani, J.: Mechanism of Nitrite Formation by Nitrate Photolysis in Aqueous Solutions: The Role of Peroxynitrite, Nitrogen Dioxide, and Hydroxyl Radical, J. Am. Chem. Soc., 129(34), 10597–10601, doi:10.1021/ja073609+, 2007.

Jammoul, A., Dumas, S., D'Anna, B. and George, C.: Photoinduced oxidation of sea salt halides by aromatic ketones: a source of halogenated radicals, Atmos. Chem. Phys., 9(13), 4229–4237, doi:10.5194/acp-9-4229-2009, 2009.

Lattin, G. L., Moore, C. J., Zellers, A. F., Moore, S. L. and Weisberg, S. B.: A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore, Marine Pollution Bulletin, 49(4), 291–294, doi:10.1016/j.marpolbul.2004.01.020, 2004.

Meyers, P. A. and Kawka, O. E.: Fractionation of Hydrophobic Organic Materials in Surface Microlayers, Journal of Great Lakes Research, 8(2), 288–298, doi:10.1016/S0380-1330(82)71967-7, 1982.

Rodríguez Niño, M. R., Lucero, A. and Rodríguez Patino, J. M.: Relaxation phenomena in phospholipid monolayers at the air–water interface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 320(1–3), 260–270, doi:10.1016/j.colsurfa.2008.02.008, 2008.

Rossignol, S., Tinel, L., Bianco, A., Passananti, M., Brigante, M., Donaldson, D. J. and George, C.: Atmospheric photochemistry at a fatty acid–coated air-water interface, Science, 353(6300), 699–702, doi:10.1126/science.aaf3617, 2016.

Sarkis, J., Rocha, J., Maniti, O., Jouhet, J., Vié, V., Block, M. A., Breton, C., Maréchal, E. and Girard-Egrot, A.: The influence of lipids on MGD1 membrane binding highlights novel mechanisms for galactolipid biosynthesis regulation in chloroplasts, The FASEB Journal, 28(7), 3114–3123, doi:10.1096/fj.14-250415, 2014.

Shrestha, M., Luo, M., Li, Y., Xiang, B., Xiong, W. and Grassian, V. H.: Let there be light: stability of palmitic acid monolayers at the air/salt water interface in the presence and absence of simulated solar light and a photosensitizer, Chem. Sci., doi:10.1039/C8SC01957F, 2018.

Slowey, J. F., Jeffrey, L. M. and Hood, D. W.: The fatty-acid content of ocean water, Geochimica et Cosmochimica Acta, 26(6), 607–616, doi:10.1016/0016-7037(62)90041-8, 1962.

Tinel, L., Dumas, S. and George, C.: A time-resolved study of the multiphase chemistry of excited carbonyls: Imidazole-2-carboxaldehyde and halides, Comptes Rendus Chimie, 17(7–8), 801–807, doi:10.1016/j.crci.2014.03.008, 2014.

Chapitre IV

Chapitre IV : Détection de composés organo-halogénés en phase gazeuse issus de réactions photochimiques à l'interface air/eau par couplage APCI-Orbitrap

Ce chapitre est consacré à la détection de composés organiques halogénés dans la phase gazeuse par spectrométrie de masse à haute résolution, plus exactement grâce à un nouveau couplage avec une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et un spectromètre de masse de type Orbitrap. Une première partie décrira l'étude de l'ionisation de composés halogénés à l'aide de l'analyse de standards. Ensuite, les composés organiques halogénés obtenus et détectés en phase gazeuse sous irradiation solaire simulée seront exposés. Ils sont issus de réactions à partir de l'état du triplet d'un photosensibilisateur, l'acide 4-benzoylbenzoïque (4-BBA). Un mécanisme réactionnel expliquant la formation de certains produits est proposé dans ce chapitre. Ces réactions photochimiques se produisent à l'interface air/mer et sont, par conséquent, une source potentielle de composés halogénés à durée de vie courte dans l'atmosphère, pouvant participer aux cycles troposphériques des halogènes.

IV.1 Etude de l'ionisation de composés halogénés avec le couplage APCI-Orbitrap

Afin de réaliser le couplage APCI-Orbitrap, la source APCI commerciale a été modifiée afin de pouvoir échantillonner directement la phase gazeuse. Les paramètres de la source ont été optimisés pour atteindre la meilleure détection possible et une stabilité du signal suffisante pour l'analyse. Le développement de ce couplage est décrit plus en détail dans la partie II.2.2.

Tout d'abord nous avons utilisé des composés organiques volatils halogénés comme standards pour examiner l'ionisation de tels composés. Le 1-bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$), le chlorure de benzoyle (C_7H_5ClO) et le 1,5-diiodopentane ($C_5H_{10}I_2$) ont été vaporisés et analysés avec les conditions décrites dans la section II.2.2. par analyse APCI-Orbitrap.

IV.1.1 Analyse des standards en mode négatif

En mode négatif, les fragments d'ions Br^- et I^- sont détectés durant l'analyse du 1-bromopinacolone et du 1,5-diiodopentane, respectivement. Les spectres de masse correspondant sont représentés ci-dessous sur les figures IV-1 et IV-2.

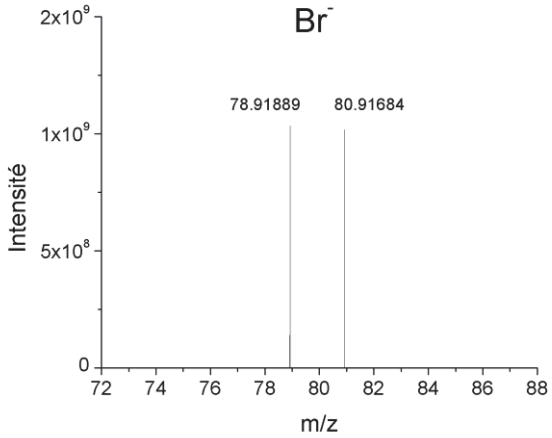


Figure IV-1 : Spectre de masse de l'analyse du 1-bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$) en mode négatif.

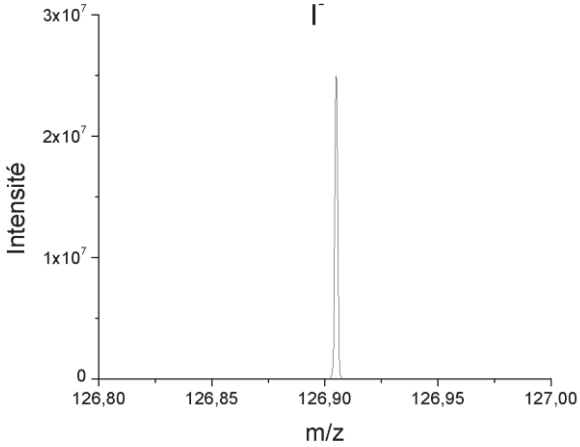


Figure IV-2 : Spectre de masse de l'analyse du 1,5-diiodonpentane ($C_5H_{10}I_2$) en mode négatif.

Le signal du fragment Cl^- (m/z 34,9694) n'est pas détectable pendant l'analyse du chlorure de benzoyle à cause de la gamme de masse du spectromètre de masse qui commence à partir de m/z 50. Par ailleurs, durant l'analyse du bromopinacolone, le signal correspondant à l'ion moléculaire déprotoné ($C_6H_{10}{}^{79}BrO$, m/z 176,9920) et son isotope sont observés (figure IV-3). Cependant les intensités du signal pour les ions moléculaires en mode négatif, $[M-H]^-$, sont généralement plus faibles d'un facteur $\sim 10^4$ comparé au signal des ions moléculaires en mode positif $[M+H]^+$. Les composés

organiques halogénés ont apparemment une meilleure ionisation en mode positif comparé au mode négatif dans les conditions d'analyse utilisées avec la source APCI.

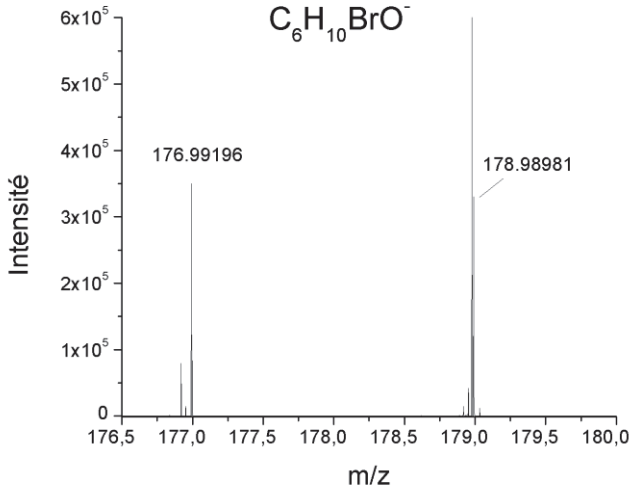


Figure IV-3 : Spectre de masse de l'analyse du 1-bromopinacolone ($C_6H_{10}BrO$) en mode négatif.

IV.1.2 Analyse des standards en mode positif

Les analyses des trois standards ont été réalisées également en mode positif obtenant un signal plus important à m/z 179,0066 pour le bromopinacolone ($[C_6H_{11}{}^{79}BrO + H^+]$; figure IV-4), à m/z 141,0102 pour le chlorure de benzoyle ($[C_7H_5{}^{35}ClO + H^+]$; figure IV-5) et à m/z 192,9821 pour le diiodopentane ($C_5H_{10}I^+$; figure IV-6).

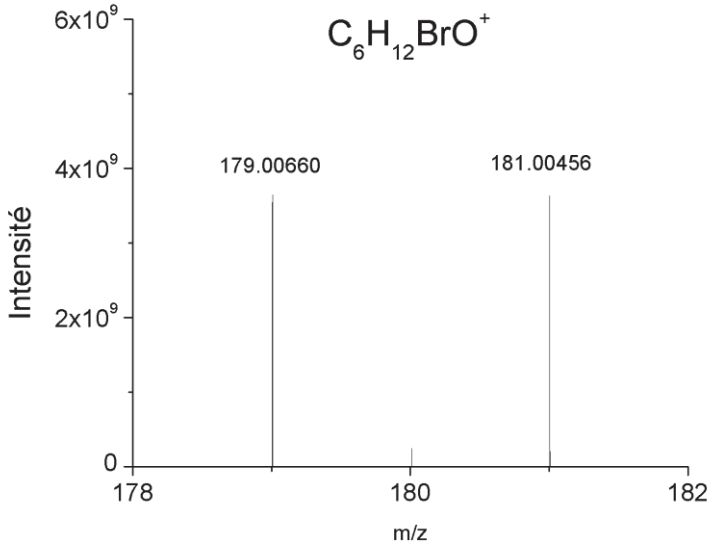


Figure IV-4 : Spectre de masse de l'analyse du 1-bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$) en mode positif.

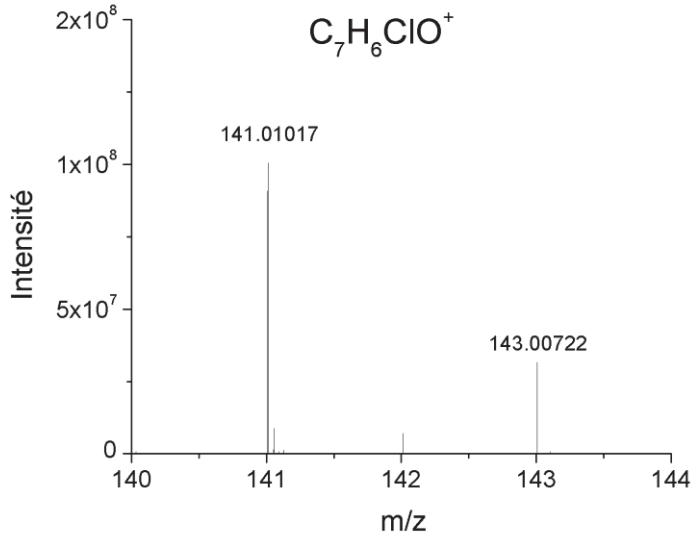


Figure IV-5 : Spectre de masse de l'analyse du chlorure de benzoyle (C_7H_5ClO) en mode positif.

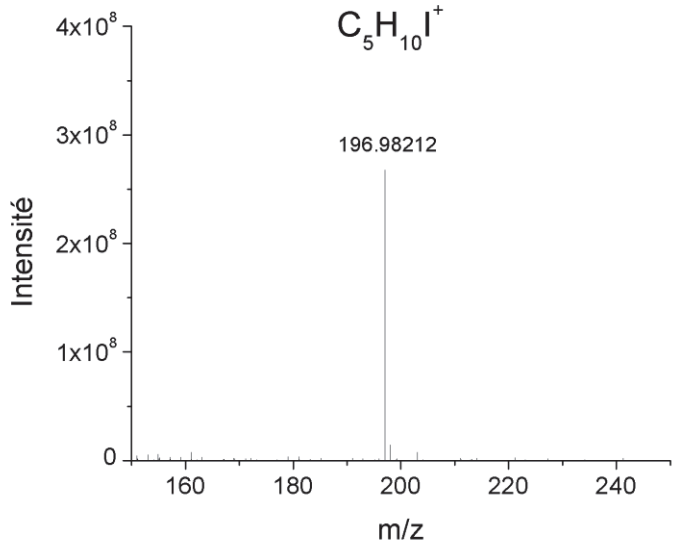


Figure IV-6 : Spectre de masse de l'analyse du diiodopentane ($C_5H_{10}I_2$) en mode positif.

Comme indiqué sur les spectres les isotopes des molécules contenant un atome de brome ou de chlore sont observés selon leur abondance naturelle ce qui permet de confirmer l'identification des signaux détectés.

Les différents essais sur les standards ont également permis d'optimiser les différents paramètres de la source, décrit précédemment dans la partie II.2.2.

IV.2 Détection de composés organiques halogénés produits sous irradiation

Après validation de la méthode d'analyse en ligne APCI-Orbitrap pour la détection d'espèces volatiles organohalogénées, nous l'avons appliquée à des expériences photochimiques. Ces expériences sont dédiées à la détection et à l'identification des composés organiques halogénés produits par des processus photosensibilisés en présence d'acide 4-benzoylbenzoïque, d'ions halogénures (et aussi d'octanol). Les expériences d'irradiation sont réalisées avec le montage décrit en II.2.2 suivant le mode d'ionisation négatif et positif. Les résultats en mode négatif sont représentés en figures IV-7, IV-8 et IV-9 ; en positif en figures IV-10, IV-11 et IV-12.

IV.2.1 En mode négatif

La figure IV-7 représente un chronogramme typique du signal du fragment I^- issu des composés organiques volatils halogénés provenant de la phase gazeuse, pendant une expérience d'irradiation de la solution contenant des halogénures (Cl^-, Br^- et I^-) et de l'acide 4-benzoylbenzoïque en l'absence de tout surfactant. La production d'ions I^- augmente rapidement dès que la lumière est allumée, atteint un maximum après 40 min d'irradiation, puis après décroît doucement. Cependant, aussitôt l'irradiation arrêtée, la décroissance accélère et le signal atteint rapidement le niveau de bruit initial. En plus du signal d'ions I^-, un signal correspondant au fragment Br^- a également été observé ($^{79}Br^-$ à m/z 78,9189 et $^{81}Br^-$ à m/z 80,9168 ; Figure IV-8) au moment de l'irradiation de la solution, généralement avec la même tendance (augmentation rapide puis décroissance lente puis décroissante rapide). Ces ions sont directement corrélés à la fragmentation de composés organiques volatils halogénés dans la source d'ionisation APCI comme l'analyse des standards 1,5-diiodonpentane ($C_5H_{10}I_2$) et 1-bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$) l'a mis en évidence.

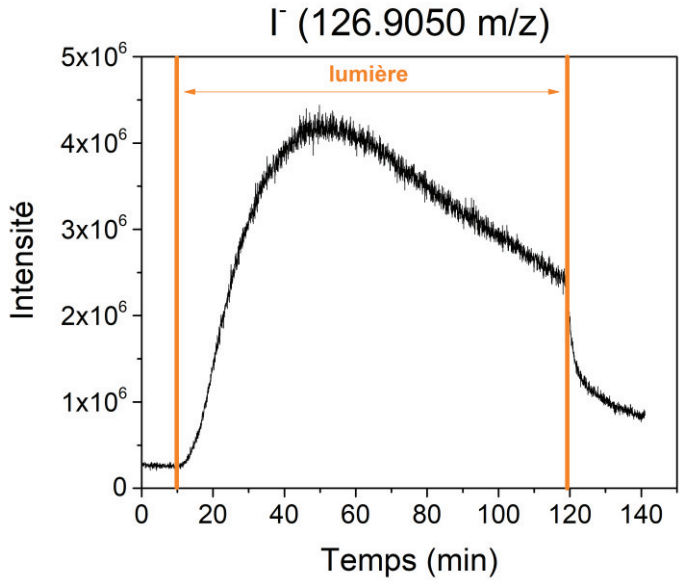


Figure IV-7 : Signal de l'ion I^- en mode négatif pendant une expérience typique d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure.

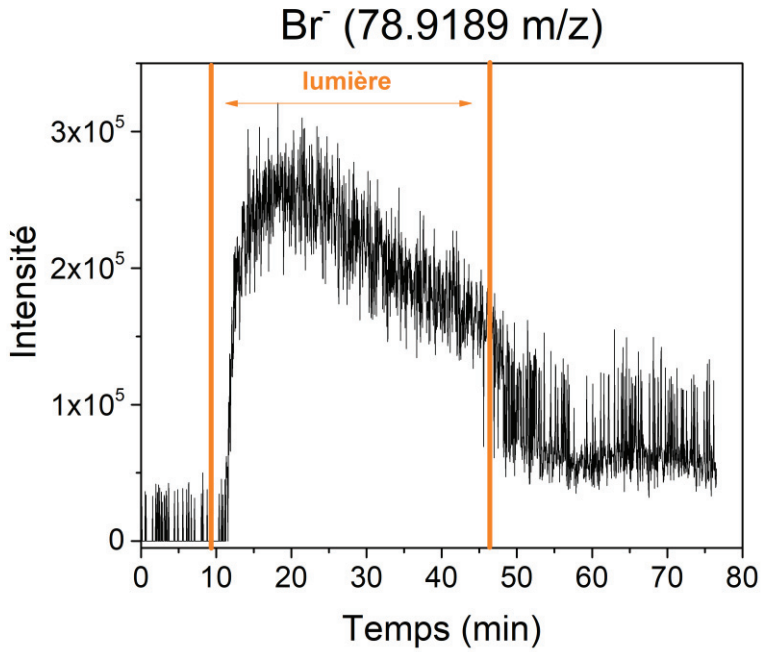


Figure IV-8 : Signal de l'ion Br^- en mode négatif pendant une expérience typique d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure.

La figure IV-9 compare la production initiale de fragments I^- provenant des composés organiques volatils halogénés de la phase gazeuse en mode négatif, avec (en noir) et sans oxygène (en rouge). La production de tels composés se produit donc également sous des conditions sans oxygène mais de manière plus lente. Jammoul et al. ont montré que

l'oxydation photo-induite des halogénures (Cl^-, Br^- et I^-) par des cétones aromatiques (par exemple la benzophénone) est une source de radicaux halogénés dans des solutions désoxygénées (Jammoul et al., 2009). Ils ont observé la production de radicaux anioniques $I_2^{-\cdot}$ et suggéré un mécanisme réactionnel dans lequel l'oxydation est initiée par un transfert d'électron de l'halogénure X^- à l'état triplet excité de la cétone aromatique conduisant à la formation de radicaux halogénés $X^\bullet$ et de radicaux cétyles déprotonés. Sous des conditions anoxiques, ces radicaux peuvent entreprendre une série de réactions de recombinaison produisant une variété de composés halogénés. Au contraire, avec l'oxygène, les radicaux cétyles peuvent produire de nombreux radicaux peroxydes qui favorisent des processus de réactions en chaîne et expliquent potentiellement la production plus rapide des produits observés (Figure IV-8).

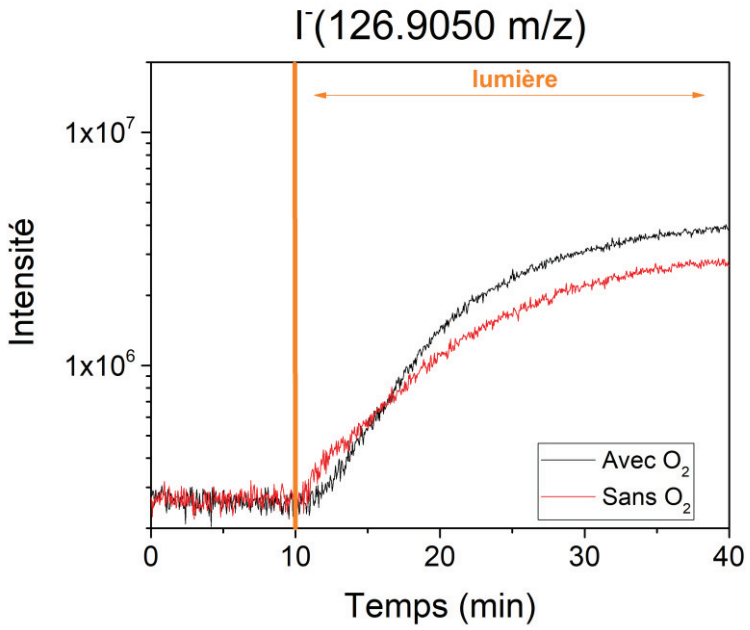


Figure IV-9 : Signal pour I^- en mode négatif pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap sous air synthétique (noir) et sous azote (rouge) en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure.

IV.2.2 En mode positif

Des informations complémentaires sur la production de composés halogénés ont été obtenues en analysant en mode positif la phase gazeuse du réacteur. L'émission de composés organiques chlorés, bromés et iodés a été détectée sous irradiation et les formules des molécules correspondantes ont été identifiées grâce à l'analyse des spectres de masse haute résolution (figure IV-10, figure IV-11 et figure IV-12). Tous les composés détectés en mode

positif montrent au moins une insaturation et la plupart d'entre eux sont oxygénés, ils sont présentés dans le tableau IV-1.

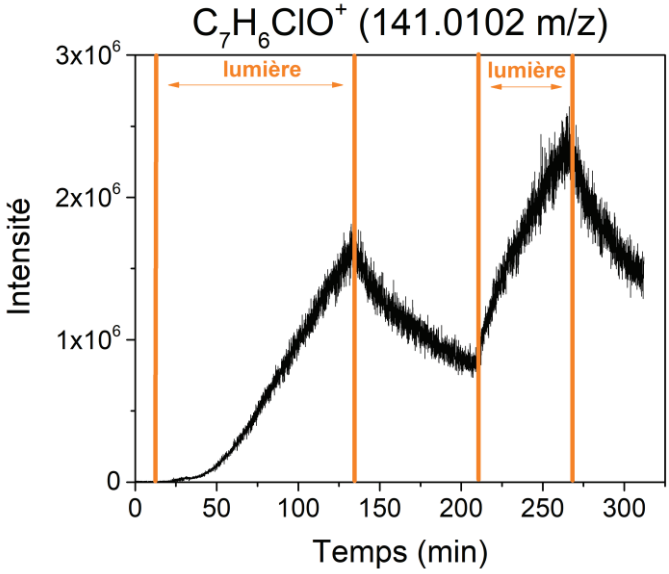


Figure IV-10 : Signal de l'ion $C_7H_6ClO^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure.

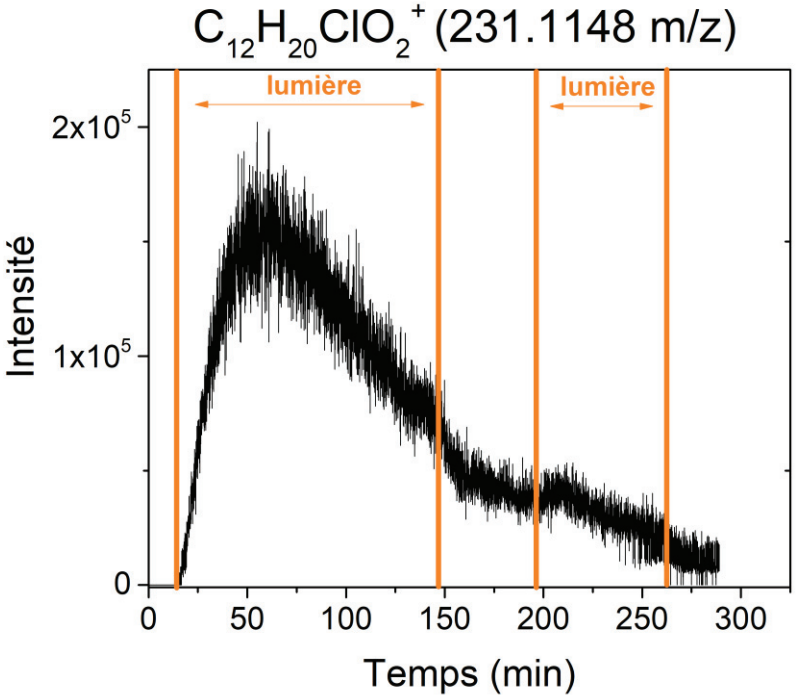


Figure IV-11 : Signal de l'ion $C_{12}H_{20}ClO_2^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1 mM) et sels d'halogénure.

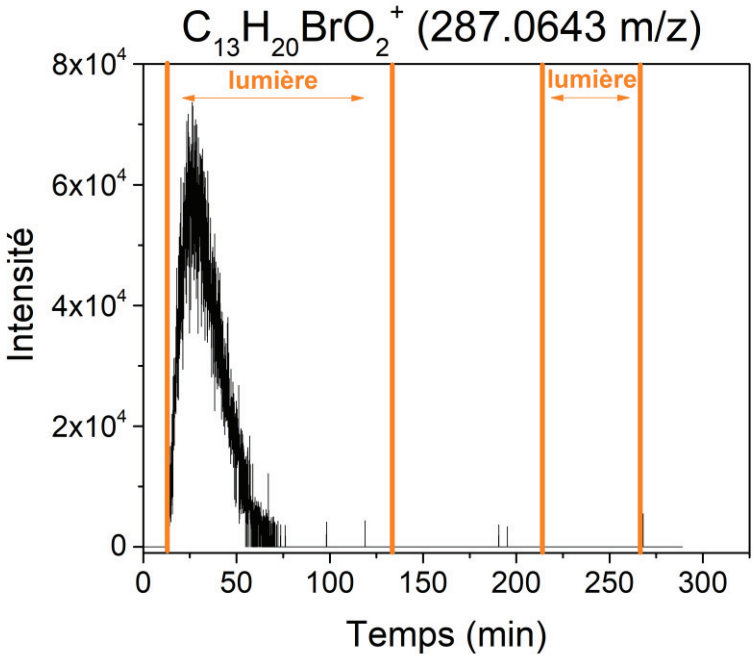


Figure IV-12 : Signal de l'ion $C_{13}H_{20}BrO_2^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1mM) et sels d'halogénure.

Les trois exemples de composés ci-dessus (figures IV-10-11-12) ont des profils cinétiques qui diffèrent significativement ; ce qui indique l'émission de multiples générations de produits. Relier les profils cinétiques à des familles de molécules ou des mécanismes particuliers de formation n'a pas été possible ; pour une partie seulement des composés détectés (en gras dans le tableau IV-1) un mécanisme a été proposé pour expliquer ces formations. Ce mécanisme sera détaillé et exposé dans la partie suivante IV.3.

Tableau IV-1 : Composés détectés en mode positif par analyse APCI-Orbitrap ; ND : non détecté ; D : détecté.

Masse détectée (m/z)	***Formule des composés neutres****	***Degré d'insaturation***	***Avec octanol***	***Sans octanol***
134.9441	**C_3H_3BrO**	2	ND	D
141.0102	**C_7H_5ClO**	5	ND	D
155.0259	**C_8H_7ClO**	5	ND	D
167.0259	**C_9H_7ClO**	6	ND	D
181.0416	**$C_{10}H_9ClO$**	6	ND	D
182.9667	C_4H_7I	1	ND	D
184.9459	**C_3H_5IO**	1	ND	D
194.9667	C_5H_7I	2	D	ND
198.9614	C_4H_7IO	1	ND	D
198.9752	**C_8H_7BrO**	5	ND	D
212.9771	C_5H_9IO	1	D	D
226.9928	$C_6H_{11}IO$	1	D	D
231.1148	$C_{12}H_{19}ClO_2$	3	ND	D
241.0085	$C_7H_{13}IO$	1	ND	D
243.1148	$C_{13}H_{19}ClO_2$	4	ND	D
255.0241	$C_8H_{15}IO$	1	D	D
259.1097	$C_{13}H_{19}ClO_3$	4	ND	D
287.0643	$C_{13}H_{19}BrO_2$	4	ND	D

*un mécanisme est proposé pour les formules en gras sur la figure IV-13

IV.3 Proposition d'un mécanisme pour certains composés formés

Les informations obtenues par ce nouveau couplage APCI-Orbitrap est riche en termes d'identification de produits (halogénés) et de profil de production dans le temps permis par l'analyse en ligne. Cependant, ces données sont compliquées à interpréter sous un aspect quantitatif à cause du grand nombre de molécules détectées et du fait de la non-disponibilité de standards commerciaux. C'est pourquoi nous pouvons ici, pour le moment, que spéculer sur les mécanismes chimiques mis en œuvre dans cette production. Sur la base d'observations antérieures (Canonica et al., 1995; Kaur and Anastasio, 2018; McNeill and Canonica, 2016), la première étape connue est la formation de l'état triplet du photosensibilisateur sous irradiation. A partir de cet état énergétique, le photosensibilisateur peut initier des réactions d'échanges de charge avec les ions halogénures et plus spécialement, avec le plus réactif d'entre eux, l'iodure (Glover and Rosario-Ortiz, 2013; Jammoul et al., 2009; Tinel et al., 2014). Ces réactions conduisent à la formation d'iode atomique, qui à leur tour, initient de nombreuses réactions en chaîne connues produisant un mix de radicaux halogénés et halogènes atomiques (Jammoul et al., 2009; Tinel et al., 2014). En présence de large excès de X^-, comme dans l'eau de mer, les atomes d'halogènes correspondants peuvent réagir avec les halogénures pour produire les radicaux anions ${X_2}^{-\bullet}$.

Naturellement, des réactions croisées peuvent se produire et former ainsi un mixe de radicaux anioniques dihalogénés. Ces radicaux halogénés sont de forts oxydants et réagissent avec la plupart des composés organiques environnants (incluant les photosensibilisateurs), par transfert d'électrons et des réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène. Cela peut produire une variété de radicaux organiques (radicaux alkyles, alcoxyles, et peroxydes en présence d'oxygène) selon le mécanisme réactionnel simplifié (où T est le photosensibilisateur, représentant l'acide 4-benzoylbenzoïque ici dans ces travaux et les DOM dans l'environnement) suivant :

$$T + hv \rightarrow T^* \qquad \text{R.4.1 ;}$$

$$T^* + X^- \rightarrow X^\bullet + T \qquad \text{R.4.2 ;}$$

$$X^- + X^\bullet\ (ou\ Y^\bullet) \rightarrow {X_2}^{-\bullet}\ (ou\ XY^{-\bullet}) \qquad \text{R.4.3 ;}$$

$${X_2}^{-\bullet} + RH \rightarrow R^\bullet + H{X_2}^- \qquad \text{R.4.4 ;}$$

$$X^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + HX \qquad \text{R.4.5 ;}$$

$$(RH\ est\ un\ composé\ \ organique\ environnant)$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R_2 \qquad \text{R.4.6 ;}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2 \qquad \text{R.4.7 ;}$$

$$RO_2 + X^{\bullet} \rightarrow produits \qquad \text{R.4.8.}$$

La production de radicaux organiques et halogénés est induite par une chimie complexe et riche, où une multitude de recombinaisons radicalaires peuvent prendre place. Ces réactions correspondraient à des réactions halogène-halogène ou des réactions de recombinaison avec des radicaux organiques. Dans ce cas spécifique de l'acide 4-benzoylbenzoïque, un clivage de la liaison C-C adjacente à la fonction carbonyle est possible, conduisant à la formation d'une variété de radicaux (par exemple, radical OH, et radical phénylique 1 et 2 sur le schéma figure IV-13). A partir de ces nombreux radicaux, des réactions radical-radical peuvent avoir lieu. Par exemple, la réaction entre l'atome de chlore et le radical benzenylique **1** peut expliquer la formation de C_7H_5ClO. Les atomes de chlore, qui sont nécessaires pour cette réaction d'halogénation, sont produits à partir des réactions de transfert de charge de l'état triplet des molécules d'acide 4-benzoylbenzoïque aux ions chlorure en solution. D'autres espèces sont plutôt produites par le radical intermédiaire phénylique, formant ainsi le radical alkoxy **3** après réaction avec H_2O (Mardyukov et al., 2010). L'ouverture de cycle de la molécule **3** se déroule en présence d'O_2 et conduit à la formation de la molécule intermédiaire **4** puis $O^{\cdot}$ est arraché grâce à la présence de radicaux (par exemple, radicaux halogénés, radicaux OH). Finalement, le butène-1,4-dial et un aldéhyde radicalaire sont formés à partir de ce dernier radical **4** (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Plusieurs molécules sont produites à partir du **5** (butene-1,4-dial) après décarboxylation par le mécanisme de photo-Kolbe, réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène et additions radicalaires, telles que : $C_{10}H_9ClO$, C_3H_3BrO, C_3H_5IO et C_9H_7ClO. Le radical **6** conduit à la formation de C_8H_7ClO et C_8H_7BrO après addition de radicaux halogénés (Wardle, 2009). Le mécanisme propose une explication à nos observations, il est très spéculatif mais explique une partie des composés détectés et identifiés listés dans le tableau IV-1, à travers une chimie radicalaire dans la sous-phase aqueuse initiée par l'acide 4-benzoylbenzoïque sous irradiation.

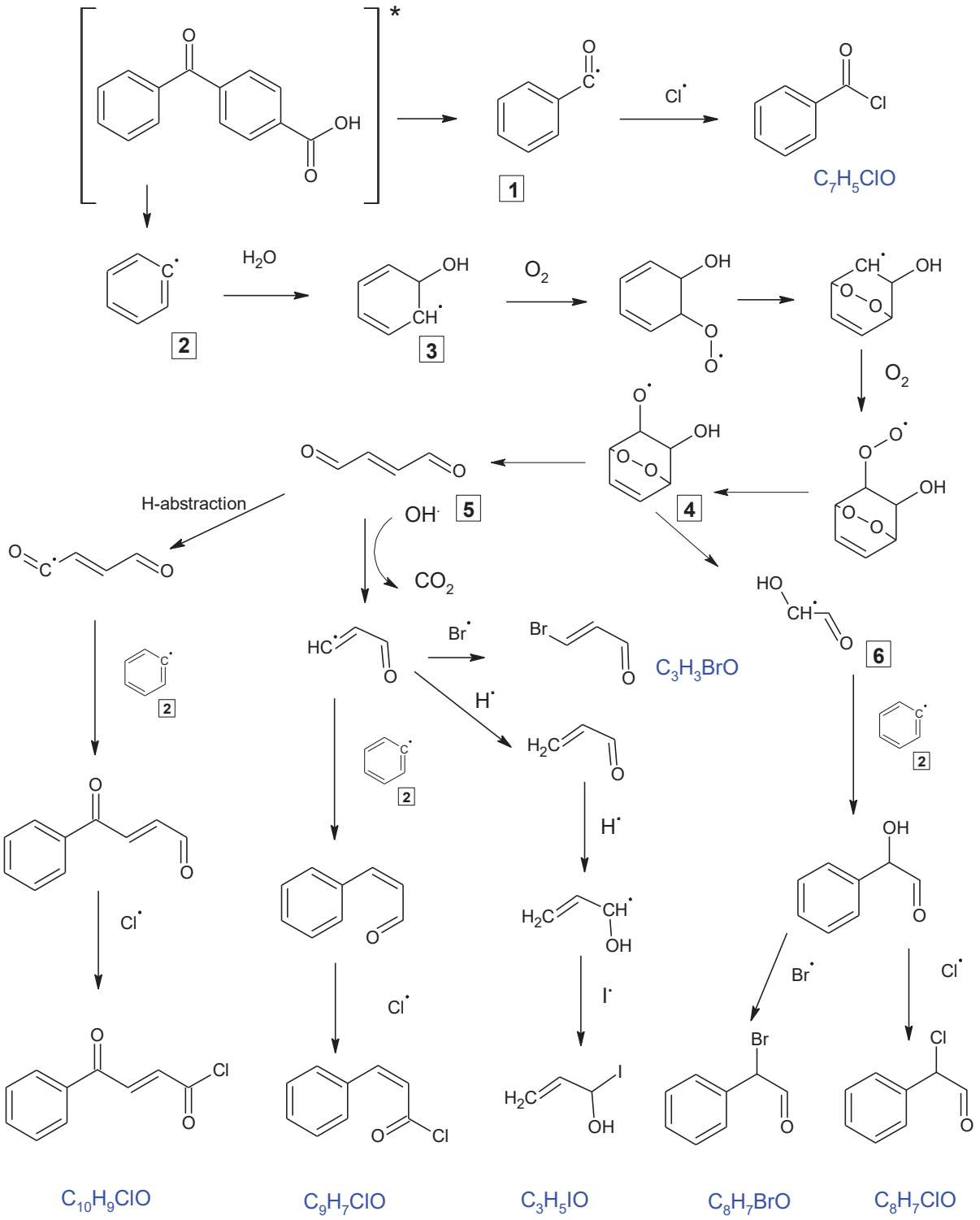


Figure IV-13 : Proposition de mécanisme pour des réactions photochimiques en présence d'acide 4-benzoylbenzoïque et d'halogénures conduisant à la formation de composés organo-halogénés.

IV.4 Influence de l'acide citrique sur l'émission de composés halogénés

De l'acide citrique a également été ajouté au mélange (ions halogénures, 4-BBA et eau) avec une concentration finale dans le réacteur de 1 mM. L'ajout d'acide citrique n'a pas impacté de manière significative les émissions de composés organiques volatils reportés dans le tableau IV-1, cependant en mode négatif une cinétique différente a été observée. En effet une forte production d'ions I^- (reliée à la fragmentation de composés volatils iodés) est visible sur la figure IV-14, et ce dès que la solution est irradiée. L'acide citrique est un donneur de protons qui permet de favoriser les réactions photo-sensibilisées (Corral Arroyo et al., 2018; González Palacios et al., 2016). Afin de comprendre l'influence de l'acide citrique dans ce milieu, des essais complémentaires avec la photolyse laser ont été réalisés (système décrit en II.4). Ces essais ont permis de montrer que l'état triplet de l'acide 4-benzoylbenzoïque se désactive plus rapidement au contact d'iodure en présence d'acide citrique que sans acide (figure IV-15). Différentes concentrations d'acide citrique ont été ajoutées (1, 5 et 10 mM) mais la cinétique ne change pas en fonction de ces ajouts. Cet effet n'est pas proportionnel à la concentration d'acide citrique ajoutée dans la gamme considérée. Des essais en présence de l'acide 4-benzoylbenzoïque seulement et avec et sans acide citrique n'ont montré aucune différence de cinétique sur la désactivation de l'acide 4-benzoylbenzoïque. La constante de réaction entre l'état triplet de l'acide 4-benzoylbenzoïque et l'acide citrique est très faible (Corral Arroyo et al., 2018), l'acide citrique ne réagit pas directement avec l'acide 4-benzoylbenzoïque. Les constantes de vitesse de désactivation (k_q) de l'état triplet par les ions iodure ont été calculés en utilisant l'équation I.4.1 où k_{obs} est la constante de vitesse de décroissance du pseudo premier ordre et [Q] la concentration de l'inhibiteur (ici I^-) :

$$k_{obs} = k_q[Q] + cte \quad \text{(I.4.1).}$$

L'acide citrique a un effet seulement en présence d'iodure, il peut favoriser la réaction de l'acide 4-benzoylbenzoïque avec l'iodure. Ces résultats sont cohérents avec l'observation faite avec nos mesures APCI-Orbitrap puisque l'acide citrique favorise certaines réactions conduisant à la formation de composés iodés (figure IV-14).

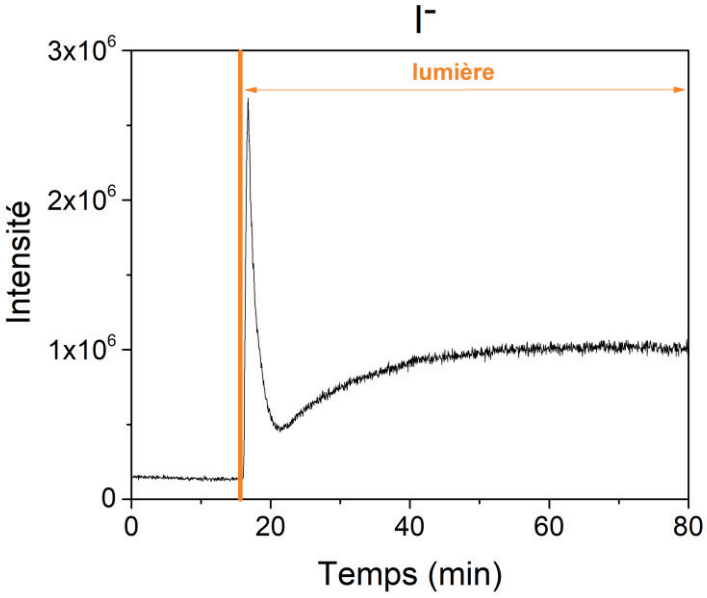


Figure IV-14 : Signal de l'ion I^- en mode négatif pendant une expérience typique d'irradiation par analyse APCI-MS en présence de 4-BBA, de sels (Cl^-, Br^- et I^-) et 1 mM d'acide citrique.

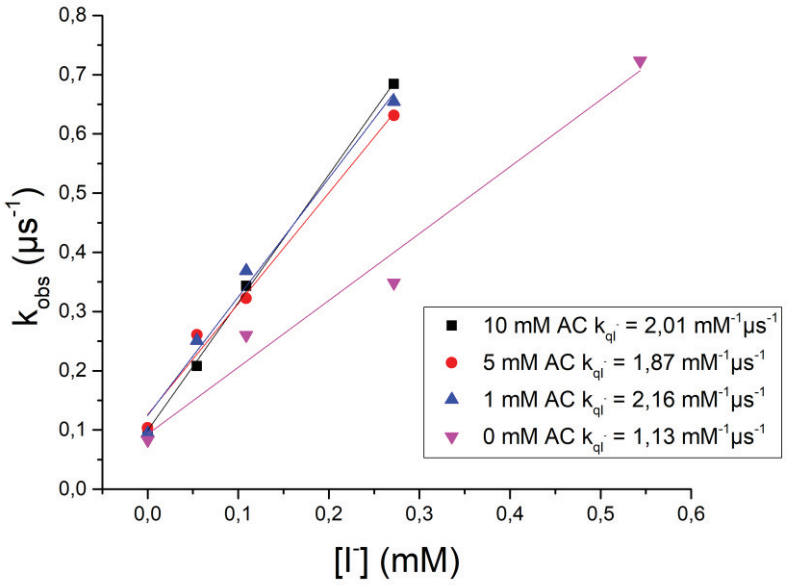


Figure IV-15 : Mesure de la constante de vitesse de désactivation de l'état triplet du 4-BBA en présence de NaI avec différentes concentrations d'acide citrique (AC).

IV.5 Influence de l'octanol sur l'émission de composés halogénés

Dans des conditions naturelles, des ions halogénures marins, de la matière organique dissoute et des surfactants coexistent à la surface des océans (Liss and Duce, 2005). Pour comprendre l'impact des surfactants sur la production des composés organiques volatils halogénés nous

avons utilisé de l'octanol comme un marqueur de surfactant et répété les expériences dans les mêmes conditions. Généralement, en présence d'octanol à la surface de la solution, un petit nombre de composés halogénés a été détectés en comparaison des expériences sans octanol (tableau IV-1), alors que comme attendu, des composés organiques oxygénés ont été observés (Ciuraru et al., 2015; Fu et al., 2015). En présence d'un surfactant organique, il a été montré que le 4-BBA migre de la sous-phase vers l'interface air/eau, vers la phase plutôt organique contenant les surfactant comme l'octanol (Tinel et al., 2016). Par conséquent, la sous-phase se retrouve appauvrie en photosensibilisateur, ce qui explique en partie la réduction d'émission de composés halogénés, parce que le mécanisme proposé (figure IV-13) n'est pas spécifique à l'interface. Evidemment, l'addition d'un second composé organique, comme l'octanol, initie une compétition entre le photosensibilisateur et les radicaux halogénés ce qui altère la distribution des composés observables. De plus, les produits d'oxydation de l'octanol pourraient être plus solubles, ce qui pourrait changer la composition des émissions de composés organiques volatils observés.

Fait intéressant, quelques réactions semblent favorisées par l'addition de surfactant. En particulier, les composés iodés avec plusieurs atomes de carbone présentent de plus grandes émissions en présence d'octanol. Par exemple, pour les composés tels que C_5H_9IO, $C_6H_{11}IO$ et $C_8H_{15}IO$ une augmentation d'un facteur 10 à 100 a été remarquée pour les ions correspondants (exemple pour $C_8H_{15}IO$ sur la figure IV-16). De plus, le signal pour le composé C_5H_7I a été détecté seulement en présence d'octanol. A cause de la substitution du chlore par l'iode la solubilité de la phase aqueuse s'accroît légèrement mais cela ne peut expliquer le changement drastique d'émission (Sander, 2015). Cela pointe certains processus spécifiques de surface. Les atomes d'iode ne vont pas entreprendre des réactions d'arrachement d'atomes d'hydrogène comparé au chlore et au brome mais pourraient être engagés dans des réactions de recombinaison radicalaire, produisant des produits polaires enrichis à l'interface (cela a été observé pour l'acide 4-benzoylbenzoïque (Tinel et al., 2016)).

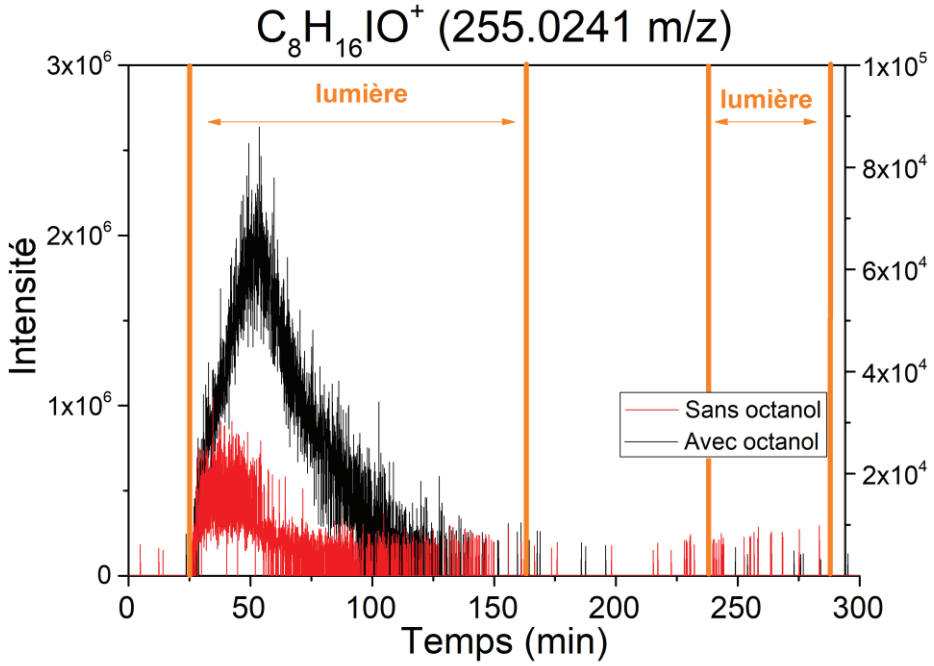


Figure IV-16 : Signal de l'ion $C_8H_{16}IO^+$ en mode positif dans la phase gazeuse pendant une expérience d'irradiation par analyse APCI-Orbitrap au cours du temps en présence de 4-BBA (0,1mM) ; de sels d'halogénure avec ou sans octanol.

IV.6 Conclusions

En résumé, des composés halogénés provenant de multiples générations ont été produits à partir d'une solution irradiée, mimant l'eau de mer et contenant un photosensibilisateur, l'acide 4-benzoylbenzoïque. La production photoinduite de radicaux halogénés conduit à une chimie complexe qui entraîne le dégazage de composés organiques volatils et en particulier des COVs iodés en présence de surfactant. Cela est intéressant puisque de tels composés halogénés pourraient avoir un impact sur la qualité de l'air et la formation de particules (Bernard et al., 2016; Heald Colette L. et al., 2005; Tsigaridis et al., 2014). La formation de tous les composés n'a pas pu être expliquée, néanmoins ces résultats participent à l'amélioration de la connaissance des processus photosensibilisés à l'interface air/mer. La spectrométrie de masse haute résolution a permis d'obtenir des masses exactes, indispensables pour l'identification de ces composés. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans le journal *Earth, and Space Chemistry* en février 2019.

Real-time detection of gas-phase organohalogens from aqueous photochemistry using Orbitrap Mass Spectrometry

*Marie Roveretto[†], Mingchan Li[†], Nathalie Hayeck[†, ‡], Martin Brüggemann[†, &], Corinne Emmelin[†], Sébastien Perrier[†], Christian George[†]**

[†]Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

[‡]Now at the Chemistry Department, Faculty of Arts and Sciences, American University of Beirut, Beirut, Lebanon

[&]Now at the Leibniz Institute for Tropospheric Research (TROPOS), Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany

ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 3, 329-334

KEYWORDS

Sea surface microlayer-halide - 4-benzoylbenzoic acid -halogenated organic compounds - APCI Orbitrap - online mass spectrometry

ABSTRACT

Marine short-lived halogenated compounds, emitted from algae, phytoplankton and other marine biota, affect significantly both the troposphere and the stratosphere. Here we show that such compounds might also be photochemically produced through photosensitized reactions in surface water. Gas-phase products were detected and identified by high-resolution mass spectrometry, more particularly by means of an atmospheric pressure chemical ionization (APCI) source coupled to an Orbitrap mass spectrometer. Under simulated solar irradiation, halogenated organic compounds were produced and detected in the gas phase when a proxy of dissolved organic matter, i.e., 4-benzoylbenzoic acid, was excited into its triplet state. We present a mechanism explaining the formation of a variety of such halogenated compounds. These photochemical reactions take place at the air/sea interface and are, therefore, a potential source of short-lived halogenated compounds in the atmosphere, participating in the tropospheric halogen cycle.

Aerosols, cloud droplets, lakes, rivers, and oceans offer a vast surface area for the exchange of chemical species between the aqueous phase and the atmosphere. Oceans, covering about 70% of the Earth's surface, are among the most important surfaces for such exchanges. The top 1 to 1000 µm of the sea surface, called sea surface microlayer (SML), concentrates many chemical compounds compared to the sub-surface water.[1] Amino acids, proteins, fatty acids, lipids, phenols, humic substances, and microorganisms accumulate in the SML, leading to distinct physical, chemical and biological properties that are quite different from the underlying bulk water. These compounds are typically released from natural sources, such a cell lysis, and are transferred to the surface by diffusion and rising bubbles.[2–4] Besides the ocean surface, sea spray aerosols (SSA), with an emission estimate of 2-100 Pg per year, offer another large active surface area in the marine environment.[5,6] They are produced directly at the sea surface by bubble bursting and breaking waves, containing a large fraction of the organic compounds found in the SML.[7,8] These interfaces are clearly enriched in dissolved organic matter (DOM) with some of these compounds, called chromophoric dissolved organic matter (CDOM), containing carbonyl functions, some aromatics with multiple double bonds which is conferring them the capacity of absorbing light.[9–11] Such compounds will act as photosensitizers by absorbing irradiation and transferring this energy to other compounds, which are photochemically inactive.[7,12] Previous studies have shown that such photosensitized processes can lead to the production and emission of volatile organic compounds (VOCs) from the air-sea interface,[13–17] which are potential precursors for secondary organic aerosol (SOA) formation.

Halide anions (Cl^-, Br^-, I^-) are present in seawater,[18] in the SML and in marine aerosols.[19,20] Previous studies have shown that the aqueous phase oxidation of halides can take place through an electron transfer from the halide anion to the excited state of a photosensitizer (e.g., aromatic ketones), but never reported the production of gas phase products. The formation of reactive halogen atoms will have an important role for the aqueous phase reactivity, and one could speculate that they may lead to the formation of halogenated compounds that may partially degas in the air aloft.[21–23] Such halogen-containing compounds play an important role in both tropospheric and stratospheric chemistry, destroying ozone through catalytic cycles, influencing hydroxyl radical chemistry, and affecting NOx concentrations.[24] Moreover, they can trigger new particle formation,[25,26] potentially affecting the evolution of cloud condensation nuclei (CCN),[19] and thus, indirectly climate processes. In addition, some of these halogenated products might also be toxic, impacting human health. It is therefore important to characterize the chemistry leading to their production in the marine environment.

It is believed that a large number of these short-lived brominated and iodinated organic substances are produced by algae[27,28] in response to various environmental stresses. However, here we explore another chemical route in which those gaseous molecules are efficiently produced from photosensitized reactions at the ocean surface involving proxies of natural CDOM. Gaseous products were monitored by a novel online high-resolution mass spectrometry approach.

For the detection of halogenated VOCs an Orbitrap mass spectrometer (Q-exactive, Thermo Scientific) was equipped with a modified atmospheric pressure chemical ionization (APCI) source, using a corona discharge for the production of primary reagent ions. This technique combines the advantages of online measurements and the high mass resolution (R=140k at m/z 200) and high mass accuracy (<3 ppm) of Orbitrap MS. The online analysis avoids potential sampling artifacts common to offline methods, such as evaporation, reaction during sample collection and analysis times. Moreover, since gas–phase compounds are analyzed in or close to real time by this method, it is possible to obtain time profiles with a high time resolution for a variety of halogenated compounds in parallel, which is in particular crucial for the detection of rather short-lived compounds. We note that, so far, only few techniques are available offering online analysis of gas-phase organohalogens with such high accuracy.

Since the original ion source is designed for the analysis of liquid samples, the probe was modified according to Hoffmann and co-workers[29], i.e., the sampling tube was removed (Figure S1). The ion source parameters were optimized for improved detection of VOCs and more especially halogenated VOCs while obtaining the best stability and sensitivity. For measurements in positive and negative modes the following settings were used, respectively: discharge voltage +/-5kV, capillary temperature 300/250°C, sheath gas 1/0 a.u., auxiliary gas 1/0 a.u., maximum spray current 1/3.5 µA, and probe heater temperature 100/200°C. The Q exactive Orbitrap mass spectrometer was mass calibrated before each analysis using a 2mM solution of sodium acetate. Analysis were conducted within a range of 50-750 m/z and a resolution equal at 140 000 at m/z 200.

First, halogenated VOC standards were used to investigate the ionization behavior of such compounds. 1-bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$), benzoyl chloride (C_7H_5ClO) and 1,5-diiodopentane ($C_5H_{10}I_2$) were vaporized and analyzed under the conditions described above. In negative mode, clear signals for Br^- and I^- fragment ions were observed during the analysis of 1-bromopinacolone and 1,5-diiodopentane, respectively (Figure S2 & Figure S3). Signals for Cl^- ions (m/z 34.9694) were not detectable during the analysis of benzoyl chloride because of the lower mass range limit of the Orbitrap mass spectrometer (i.e., m/z 50). Additionally, during the analysis of bromopinacolone signals according to the deprotonated molecular ion ($C_6H_{10}{}^{79}BrO^-$, m/z 176.9920) including its isotopic pattern

were observed (Figure 1). Nonetheless, signal intensities for molecular ions (i.e., $[M-H]^-$) in negative mode were generally lower by a factor of ~10^4 compared to corresponding $[M+H]^+$ signals in positive ion mode. Halogenated organic compounds have apparently a best ionization in positive mode compare to negative mode in these conditions of APCI ionization.

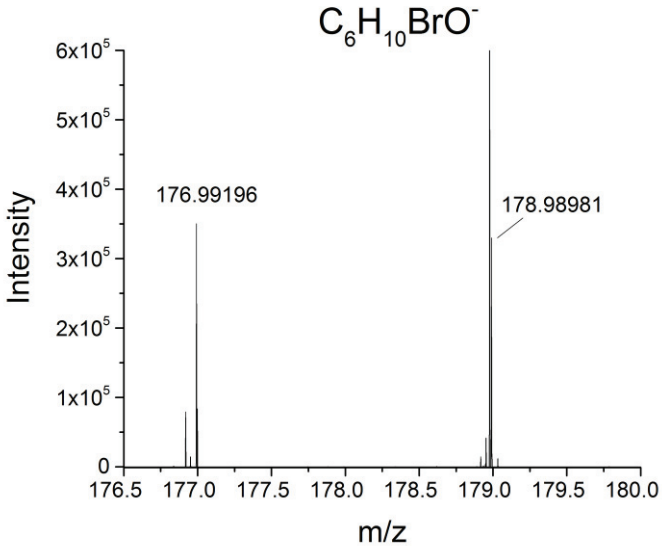


Figure 1**.** Mass spectrum of the analysis of 1-Bromopinacolone ($C_6H_{11}BrO$) in negative mode.

Analysis of the three standard compounds in positive mode yielded major signals at m/z 179.0066 for bromopinacolone ($[C_6H_{11}{}^{79}BrO+H]^+$, Figure S4), at m/z 141.0102 for benzoyl chloride ($[C_7H_5{}^{35}ClO+H]^+$, Figure 2) and at m/z 196.9821 for diiodopentane ($C_5H_{10}I^+$, Figure S5). As shown in these figures, isotopic patterns of chlorine and bromine were observed according to their natural abundance, further supporting the signal assignments.

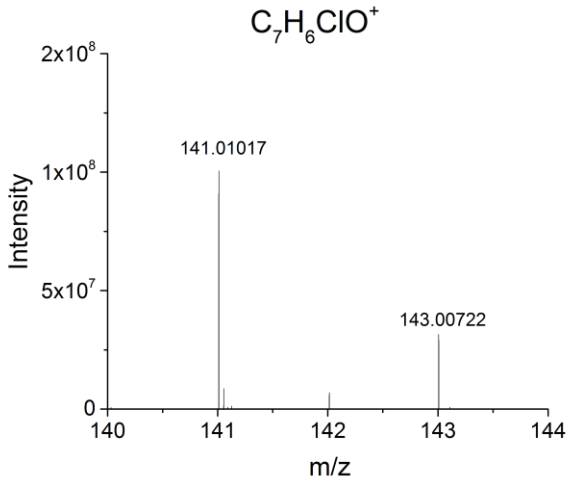


Figure 2**.** Mass spectrum of the analysis of benzoyl chloride (C_7H_5ClO) in positive mode. The isotopic pattern of chlorine is clearly visible for the signals at m/z 141.0102 ($[C_7H_5{}^{35}ClO+H]^+$) and m/z 143.0072 ($[C_7H_5{}^{37}ClO+H]^+$).

After validation of the developed online method for detection of volatile organohalogens, we applied it in photochemical experiments focusing on the detection and identification of halogenated organic compounds produced by photosensitized process. The irradiation experiments were performed using a quartz reactor (2 cm diameter and 10 cm path length), half-filled with 14 mL of a synthetic sea-microlayer mixture. The final solution was composed of 1 M NaCl, 1 mM NaBr, 1 µM NaI in 18 MΩ deionized water. A photosensitizer, 4-benzoylbenzoic acid (4-BBA), was added to simulate CDOM under realistic conditions; 4-BBA was therefore mixed with the previous solution to reach 0.1 mM. Depending on the actual experiments, 1-octanol was deposited on the surface of the solution to mimic the presence of a surfactant film (i.e., a final concentration of ~2 mM). A Xenon arc lamp (150 W Xe, LOT-QuantumDesign France) was placed at a distance of 13 cm from the reactor to simulate actinic irradiation. A water filter was mounted in front of the lamp to remove infrared light to avoid heating. In addition, a Pyrex filter was added between the reactor and the lamp to remove short wavelengths (< 290 nm) to be close to actinic conditions (Figure S6 and S7). A flow of 100 $mL.min^{-1}$ of synthetic air was passed through this reactor and its composition was analyzed by APCI-Orbitrap-MS (Figure S7).

4-benzoylbenzoic acid (4-BBA), was chosen as a proxy for CDOM under realistic conditions, as we show in our previous investigations that such aromatic ketones, authentic sea-surface biofilms[13] and products arising for the cell lysis[15] do exhibit similar photochemical behavior. Also, Canonica et al.[12] compared the relative behavior of aromatic ketones and various (commercial and standard) DOM

material, and showed that overall that the DOM solutions have very similar kinetic selectivity as compared to the aromatic ketones, with almost identical rate constants. Therefore, 4-BBA is a reasonable proxy for DOM especially in the context of this investigation, which aims at highlighting the usefulness of the novel APCI Orbitrap MS.

Figure 3a. shows typical chronograms of signals for I^- fragment ions from gas-phase halogenated VOCs, in negative mode, during the irradiation of a solution containing the halides and 4-BBA in absence of any surfactant under synthetic air and nitrogen.

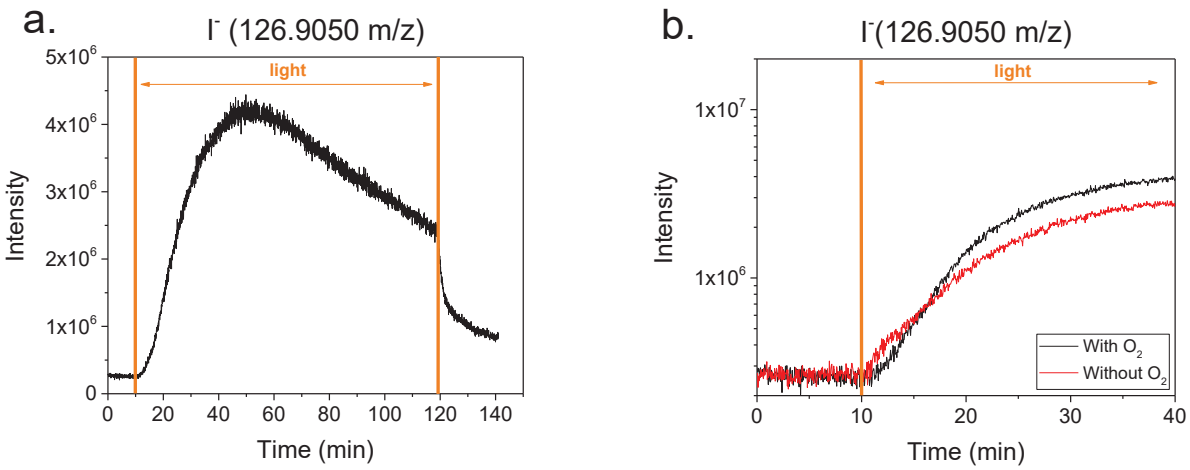


Figure 3. APCI-HRMS signals for I^- in negative ion mode from a typical irradiation experiment under synthetic air (a) and under nitrogen (b.red line).

The production of I^- is quickly increasing as soon as the light was turned on and reaching a maximum after about 40 min, before slowly decaying again. However, as soon as the irradiation was turned off, the decrease accelerated and the ion signals for I^- quickly dropped to background levels. Besides signals for I^-, clear signals were also observed for Br^- ($^{79}Br^-$ at m/z 78.9189 m/z; $^{81}Br^-$ at m/z 80.9168, Figure S8) upon irradiation of the solution, generally exhibiting the same trends. These ion signals are clearly related to the fragmentation of halogenated VOCs in the ionization source. Figures 3b. compares the initial growth rates of the I^- fragment ions from gas-phase halogenated VOCs, in negative mode, with (black line) and without oxygen (red line). It can clearly be seen that i) the production of halogenated VOCs as seen by the I^- fragment is also taken place under oxygen free conditions, but ii) at significantly slower rate. Jammoul et al[21] investigated the photoinduced oxidation of sea salt halides by aromatic ketones (i.e., benzophenone) as a source of halogenated radicals in deoxygenated solutions. They observed the production of the I_2^- radical anion, and suggested a reaction mechanism in which the oxidation is initiated by an electron transfer from the halogenide anion X^- to the excited

triplet state of the aromatic ketone, yielding a halogen radical $X^{\bullet}$ and a deprotonated ketyl radical. Under oxygen free conditions, those radicals may undergo a series of recombination reactions yielding various halogenated products, whereas with oxygen the ketyl radical may produce various peroxy radicals boosting radical chains processes and potentially explaining the faster growth of products observed in Figure 3b.

In addition, complementary information on the production of halogenated organic compounds was obtained from positive mode analysis. Emission of chlorine-, bromine- and iodine-containing organic compounds was observed upon irradiation and molecular formulas were assigned to the compounds from the high-resolution mass spectra (Figure 4). All detected compounds exhibit at least one unsaturation and most of them are oxygenated (Table 1). Interestingly, the time behavior of these compounds differs significantly from each other, indicating the emission of multiple generation products (Figure S9 a-b).

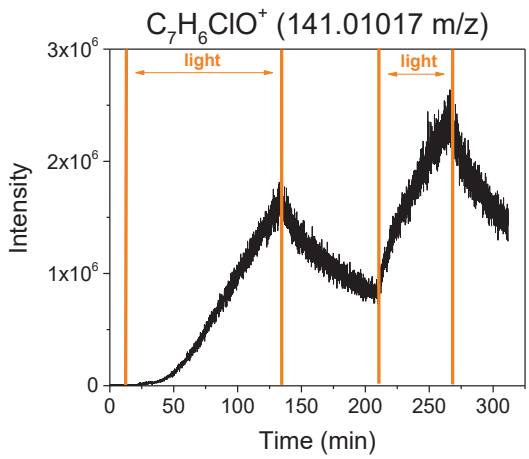


Figure 4. APCI-HRMS results from a typical irradiation experiment. The intensities of $C_7H_6ClO^+$ in positive mode in the gas phase are plotted as a function of time.

Table 1. Compounds identified (detected D or not-detected ND) upon irradiation in presence of 4-BBA, sea-salt halides with and without octanol by (+) APCI-HRMS: detected mass, formula and degree of unsaturation.

Detected mass (m/z)	Formula of neutral compound*	Degree of unsaturation	With octanol	Without octanol
134.9441	**C_3H_3BrO**	2	ND	D

141.0102	**C_7H_5ClO**	5	ND	D
155.0259	**C_8H_7ClO**	5	ND	D
167.0259	**C_9H_7ClO**	6	ND	D
181.0416	**$C_{10}H_9ClO$**	6	ND	D
182.9667	C_4H_7I	1	ND	D
184.9459	**C_3H_5IO**	1	ND	D
194.9667	C_5H_7I	2	D	ND
198.9614	C_4H_7IO	1	ND	D
198.9752	**C_8H_7BrO**	5	ND	D
212.9771	C_5H_9IO	1	D	D
226.9928	$C_6H_{11}IO$	1	D	D
231.1148	$C_{12}H_{19}ClO_2$	3	ND	D
241.0085	$C_7H_{13}IO$	1	ND	D
243.1148	$C_{13}H_{19}ClO_2$	4	ND	D
255.0241	$C_8H_{15}IO$	1	D	D
259.1097	$C_{13}H_{19}ClO_3$	4	ND	D
287.0643	$C_{13}H_{19}BrO_2$	4	ND	D

*a mechanism is proposed for compounds in bold

Clearly, the information gathered by this novel APCI Orbitrap MS is rich in terms of (halogenated) product identification, and their changing time profiles. But, these data are also difficult to interpret in a quantitative manner as for most of the masses detected, there is a clear lack available commercial standards. Therefore, we can only, at this stage, speculate about the chemistry underlying our observations. Based, on previous observations,[9,12,16] the initiation step is the known formation of the photosensitizer triplet state under irradiation. From this energetic state, the photosensitizer can then initiate charge exchange reactions with the halides, and especially with the most reactive one i.e., iodide.[21,22,30] This will produce atomic iodine, which in turn will initiate various known chain reactions

producing mixed halogenated radical anions and atomic halogens[21,22]. In the presence of a large excess of X^-, as in seawater, the corresponding halogen atom may react with the halogenide anion to produce the corresponding $X^{\bullet-}_2$ radical anions. Naturally, cross-reactions may take place producing the mixed dihalogen radical anion. Those halogenated radicals are strong oxidants and will react with most of the neighboring organic compounds (including the photosensitizing molecule), either by electron transfer and H-abstraction reactions. This would then produce a variety of organic radicals (alkyl, alkoxy, peroxy radicals in presence of oxygen), according to the following simplified reaction mechanism (where T is a given photosensitizer, 4BBA in this study and DOM in the real environment):

$$T + hv \rightarrow T^* \qquad \text{R.1}$$

$$T^* + X^- \rightarrow X + T \qquad \text{R.2}$$

$$X^- + X\ (or\ Y) \rightarrow X_2{}^-\ (or\ XY^-) \qquad \text{R.3}$$

$$X + RH \rightarrow R + HX \qquad \text{R.4}$$

$$(RH\ is\ any\ neighboring\ organic\ compounds)$$

$$R + R \rightarrow R_2 \qquad \text{R.5}$$

$$R + O_2 \rightarrow RO_2 \qquad \text{R.6}$$

$$RO_2 + X \rightarrow products \qquad \text{R.7}$$

The production of halogenated and organic radicals is inducing a rich and complex chemistry where a multitude of radical recombination reactions may take place. These reactions would correspond to the halogen-halogen or organic radicals recombination reactions. In the specific case of 4BBA, a cleavage of a C-C bond adjacent to the carbonyl function is possible, leading to the formation of various radicals (e.g., radical, phenylic radicals **1** and **2** in Scheme S1). Scheme S1, which tends to explain our observations, is still very speculative at this stage but it explains most of the products listed in Table 1, through a complex free-radical chemistry in the bulk solution, which is readily initiated by CDOM proxies upon irradiation.

Under natural conditions, sea salt halides, DOM, and surfactants coexist at the sea surface.[1] To understand the impact of surfactants on the production of halogenated VOCs, we used 1-octanol as a surfactant proxy and repeated the photochemical experiments under the same conditions.

Generally, in presence of octanol on the surface of the solution, a smaller number of halogenated compounds was detected compared to experiments without the surfactant (Table 1), while as expected oxygenated organic products were observed.[13,14] In presence of an organic surfactant, 4-BBA

has been shown to migrate from the bulk aqueous phase to the interfacial rather organic-like phase.[31] Thus, the bulk water is impoverished in the photosensitizer, explaining partly the reduced emission of halogenated products, as Scheme S1 is not specific to the interface. Obviously, the addition of a second organic reactant, i.e., 1-octanol, initiates a competition between the photosensitizer and the halogenated radicals that will alter the distribution of observable products. In addition, the oxidation products of 1-octanol might be more soluble, further changing the emission pattern of volatile compounds.

Interestingly, some of the reactions are clearly favored by the addition of the surfactant. In particular, iodine-containing VOCs with several carbon atoms exhibit much stronger emissions upon octanol addition. For example, for compounds such as C_5H_9IO, $C_6H_{11}IO$, and $C_8H_{15}IO$, enhancement factors of 10 to 100 were observed in the corresponding ion signals. Moreover, signals for the iodine-containing compound C_5H_7I were solely observed in presence of octanol. As substitution of Cl by I is typically slightly increasing aqueous solubility, this cannot explain this drastic change in emission.[32] This points to some surface specific process. Iodine atoms will not undergo H-abstraction reactions, as compared to Cl and to some extent to Br atoms, but might be engaged into radical recombination reactions producing less polar products enriched at the interface (this has been observed for 4-BBA[31]), enhancing their emission into the gas phase.

In summary, multiple generations halogenated VOCs are produced upon irradiation of mimics of seawater containing CDOM. The triplet state induced production of halogenated radicals leads to complex chemistry that enhances the degassing of iodine-containing VOCs in presence of a surfactant. This is especially interesting as such short-lived halogenated substances might have an impact on the air quality and particle formation[33–35].

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information.

Experimental details, supplementary graphics from APCI-Orbitrap analysis, mechanism. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: christian.george@ircelyon.univ-lyon1.fr

Notes

The authors declare no competing financial interests.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Program (FP/2007-2013) / ERC Grant Agreement 290852 – AIRSEA, and the Marie Curie International Research Staff Exchange project MARSU (Grant 690958), and the Region Auvergne Rhone Alpes.

REFERENCES

(1) Liss, P. S.; Duce, R. A. *The Sea Surface and Global Change*; Cambridge University Press, 1-4, 2005.

(2) Wurl, O.; Wurl, E.; Miller, L.; Johnson, K.; Vagle, S. Formation and Global Distribution of Sea-Surface Microlayers. *Biogeosciences* **2011**, *8* (1), 121–135. https://doi.org/10.5194/bg-8-121-2011.

(3) Cunliffe, M.; Engel, A.; Frka, S.; Gašparović, B.; Guitart, C.; Murrell, J. C.; Salter, M.; Stolle, C.; Upstill-Goddard, R.; Wurl, O. Sea Surface Microlayers: A Unified Physicochemical and Biological Perspective of the Air–ocean Interface. *Prog. Oceanogr.* **2013**, *109*, 104–116. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2012.08.004.

(4) Wurl, O.; Ekau, W.; Landing, W. M.; Zappa, C. J. Sea Surface Microlayer in a Changing Ocean – A Perspective. *Elem Sci Anth* **2017**, *5* (0). https://doi.org/10.1525/elementa.228.

(5) de Leeuw Gerrit; Andreas Edgar L; Anguelova Magdalena D.; Fairall C. W.; Lewis Ernie R.; O'Dowd Colin; Schulz Michael; Schwartz Stephen E. Production Flux of Sea Spray Aerosol. *Rev. Geophys.* **2011**, *49* (2). https://doi.org/10.1029/2010RG000349.

(6) Jayarathne, T.; Sultana, C. M.; Lee, C.; Malfatti, F.; Cox, J. L.; Pendergraft, M. A.; Moore, K. A.; Azam, F.; Tivanski, A. V.; Cappa, C. D.; et al. Enrichment of Saccharides and Divalent Cations in Sea Spray Aerosol During Two Phytoplankton Blooms. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (21), 11511–11520. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02988.

(7) Clark, C. D.; Zika, R. G. Marine Organic Photochemistry: From the Sea Surface to Marine Aerosols. In *Marine Chemistry*; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer, Berlin, Heidelberg, 2000; pp 1–33. https://doi.org/10.1007/10683826_1.

(8) Blanchard, D. C. Jet Drop Enrichment of Bacteria, Virus, and Dissolved Organic Material. *Pure Appl. Geophys.* **1978**, *116* (2–3), 302–308. https://doi.org/10.1007/BF01636887.

(9) McNeill, K.; Canonica, S. Triplet State Dissolved Organic Matter in Aquatic Photochemistry: Reaction Mechanisms, Substrate Scope, and Photophysical Properties. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2016**, *18* (11), 1381–1399. https://doi.org/10.1039/C6EM00408C.

(10) Sharpless, C. M.; Aeschbacher, M.; Page, S. E.; Wenk, J.; Sander, M.; McNeill, K. Photooxidation-Induced Changes in Optical, Electrochemical, and Photochemical Properties of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (5), 2688–2696. https://doi.org/10.1021/es403925g.

(11) Cory, R. M.; McNeill, K.; Cotner, J. P.; Amado, A.; Purcell, J. M.; Marshall, A. G. Singlet Oxygen in the Coupled Photochemical and Biochemical Oxidation of Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (10), 3683–3689. https://doi.org/10.1021/es902989y.

(12) Canonica, S.; Jans, U.; Stemmler, K.; Hoigne, J. Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29* (7), 1822–1831. https://doi.org/10.1021/es00007a020.

(13) Ciuraru, R.; Fine, L.; Pinxteren, M. van; D'Anna, B.; Herrmann, H.; George, C. Photosensitized Production of Functionalized and Unsaturated Organic Compounds at the Air-Sea Interface. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12741. https://doi.org/10.1038/srep12741.

(14) Fu, H.; Ciuraru, R.; Dupart, Y.; Passananti, M.; Tinel, L.; Rossignol, S.; Perrier, S.; Donaldson, D. J.; Chen, J.; George, C. Photosensitized Production of Atmospherically Reactive Organic Compounds at the Air/Aqueous Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (26), 8348–8351. https://doi.org/10.1021/jacs.5b04051.

(15) Brüggemann, M.; Hayeck, N.; Bonnineau, C.; Pesce, S.; A. Alpert, P.; Perrier, S.; Zuth, C.; Hoffmann, T.; Chen, J.; George, C. Interfacial Photochemistry of Biogenic Surfactants: A Major Source of Abiotic Volatile Organic Compounds. *Faraday Discuss.* **2017**, *200* (0), 59–74. https://doi.org/10.1039/C7FD00022G.

(16) Kaur, R.; Anastasio, C. First Measurements of Organic Triplet Excited States in Atmospheric Waters. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (9), 5218–5226. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06699.

(17) Mungall, E. L.; Abbatt, J. P. D.; Wentzell, J. J. B.; Lee, A. K. Y.; Thomas, J. L.; Blais, M.; Gosselin, M.; Miller, L. A.; Papakyriakou, T.; Willis, M. D.; et al. Microlayer Source of Oxygenated Volatile Organic Compounds in the Summertime Marine Arctic Boundary Layer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114* (24), 6203–6208. https://doi.org/10.1073/pnas.1620571114.

(18) Carpenter, L. J.; Nightingale, P. D. Chemistry and Release of Gases from the Surface Ocean. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (10), 4015–4034. https://doi.org/10.1021/cr5007123.

(19) Finlayson-Pitts, B. J. The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (12), 4801–4822. https://doi.org/10.1021/cr020653t.

(20) Simpson, W. R.; Brown, S. S.; Saiz-Lopez, A.; Thornton, J. A.; Glasow, R. von. Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (10), 4035–4062. https://doi.org/10.1021/cr5006638.

(21) Jammoul, A.; Dumas, S.; D'Anna, B.; George, C. Photoinduced Oxidation of Sea Salt Halides by Aromatic Ketones: A Source of Halogenated Radicals. *Atmos Chem Phys* **2009**, *9* (13), 4229–4237. https://doi.org/10.5194/acp-9-4229-2009.

(22) Tinel, L.; Dumas, S.; George, C. A Time-Resolved Study of the Multiphase Chemistry of Excited Carbonyls: Imidazole-2-Carboxaldehyde and Halides. *Comptes Rendus Chim.* **2014**, *17* (7–8), 801–807. https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.03.008.

(23) Parker, K. M.; Mitch, W. A. Halogen Radicals Contribute to Photooxidation in Coastal and Estuarine Waters. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113* (21), 5868–5873. https://doi.org/10.1073/pnas.1602595113.

(24) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; John Wiley & Sons, 317-323, 2016.

(25) Ofner, J.; Kamilli, K. A.; Held, A.; Lendl, B.; Zetzsch, C. Halogen-Induced Organic Aerosol (XOA): A Study on Ultra-Fine Particle Formation and Time-Resolved Chemical Characterization. *Faraday Discuss.* **2013**, *165* (0), 135–149. https://doi.org/10.1039/C3FD00093A.

(26) Tsui, W. G.; Rao, Y.; Dai, H.-L.; McNeill, V. F. Modeling Photosensitized Secondary Organic Aerosol Formation in Laboratory and Ambient Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (13), 7496–7501. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01416.

(27) Laturnus, F.; Svensson, T.; Wiencke, C. Release of Reactive Organic Halogens by the Brown Macroalga Saccharina Latissima after Exposure to Ultraviolet Radiation. *Polar Res.* **2010**, *29* (3), 379–384. https://doi.org/10.3402/polar.v29i3.6075.

(28) Lim, Y.-K.; Phang, S.-M.; Sturges, W. T.; Malin, G.; Rahman, N. B. A. Emission of Short-Lived Halocarbons by Three Common Tropical Marine Microalgae during Batch Culture. *J. Appl. Phycol.* **2018**, *30* (1), 341–353. https://doi.org/10.1007/s10811-017-1250-z.

(29) Zuth, C.; Vogel, A. L.; Ockenfeld, S.; Huesmann, R.; Hoffmann, T. Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry in Real Time: Atmospheric Pressure Chemical Ionization Orbitrap Mass Spectrometry of Atmospheric Organic Aerosol. *Anal. Chem.* **2018**, *90* (15), 8816–8823. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00671.

(30) Glover, C. M.; Rosario-Ortiz, F. L. Impact of Halides on the Photoproduction of Reactive Intermediates from Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (24), 13949–13956. https://doi.org/10.1021/es4026886.

(31) Tinel, L.; Rossignol, S.; Bianco, A.; Passananti, M.; Perrier, S.; Wang, X.; Brigante, M.; Donaldson, D. J.; George, C. Mechanistic Insights on the Photosensitized Chemistry of a Fatty Acid at the Air/Water Interface. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (20), 11041–11048. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03165.

(32) Sander, R. Compilation of Henry's Law Constants (Version 4.0) for Water as Solvent. *Atmospheric Chem. Phys.* **2015**, *15* (8), 4399–4981. https://doi.org/https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015.

(33) Heald Colette L.; Jacob Daniel J.; Park Rokjin J.; Russell Lynn M.; Huebert Barry J.; Seinfeld John H.; Liao Hong; Weber Rodney J. A Large Organic Aerosol Source in the Free Troposphere Missing from Current Models. *Geophys. Res. Lett.* **2005**, *32* (18). https://doi.org/10.1029/2005GL023831.

(34) Tsigaridis, K.; Daskalakis, N.; Kanakidou, M.; Adams, P. J.; Artaxo, P.; Bahadur, R.; Balkanski, Y.; Bauer, S. E.; Bellouin, N.; Benedetti, A.; et al. The AeroCom Evaluation and Intercomparison of Organic Aerosol in Global Models. *Atmos Chem Phys* **2014**, *14* (19), 10845–10895. https://doi.org/10.5194/acp-14-10845-2014.

(35) Bernard, F.; Ciuraru, R.; Boréave, A.; George, C. Photosensitized Formation of Secondary Organic Aerosols above the Air/Water Interface. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (16), 8678–8686. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03520.

IV.7 Références

Bernard, F., Ciuraru, R., Boréave, A. and George, C.: Photosensitized Formation of Secondary Organic Aerosols above the Air/Water Interface, Environ. Sci. Technol., 50(16), 8678–8686, doi:10.1021/acs.est.6b03520, 2016.

Canonica, Silvio., Jans, Urs., Stemmler, Konrad. and Hoigne, Jurg.: Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones, Environ. Sci. Technol., 29(7), 1822–1831, doi:10.1021/es00007a020, 1995.

Ciuraru, R., Fine, L., Pinxteren, M. van, D'Anna, B., Herrmann, H. and George, C.: Photosensitized production of functionalized and unsaturated organic compounds at the air-sea interface, Scientific Reports, 5, 12741, doi:10.1038/srep12741, 2015.

Corral Arroyo, P., Bartels-Rausch, T., Alpert, P. A., Dumas, S., Perrier, S., George, C. and Ammann, M.: Particle-Phase Photosensitized Radical Production and Aerosol Aging, Environ. Sci. Technol., 52(14), 7680–7688, doi:10.1021/acs.est.8b00329, 2018.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques, Wiley., 1986.

Fu, H., Ciuraru, R., Dupart, Y., Passananti, M., Tinel, L., Rossignol, S., Perrier, S., Donaldson, D. J., Chen, J. and George, C.: Photosensitized Production of Atmospherically Reactive Organic Compounds at the Air/Aqueous Interface, J. Am. Chem. Soc., 137(26), 8348–8351, doi:10.1021/jacs.5b04051, 2015.

Glover, C. M. and Rosario-Ortiz, F. L.: Impact of Halides on the Photoproduction of Reactive Intermediates from Organic Matter, Environ. Sci. Technol., 47(24), 13949–13956, doi:10.1021/es4026886, 2013.

González Palacios, L., Corral Arroyo, P., Aregahegn, K. Z., Steimer, S. S., Bartels-Rausch, T., Nozière, B., George, C., Ammann, M. and Volkamer, R.: Heterogeneous photochemistry of imidazole-2-carboxaldehyde: HO_2 radical formation and aerosol growth, Atmospheric Chemistry and Physics, 16(18), 11823–11836, doi:https://doi.org/10.5194/acp-16-11823-2016, 2016.

Heald Colette L., Jacob Daniel J., Park Rokjin J., Russell Lynn M., Huebert Barry J., Seinfeld John H., Liao Hong and Weber Rodney J.: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, Geophysical Research Letters, 32(18), doi:10.1029/2005GL023831, 2005.

Jammoul, A., Dumas, S., D'Anna, B. and George, C.: Photoinduced oxidation of sea salt halides by aromatic ketones: a source of halogenated radicals, Atmos. Chem. Phys., 9(13), 4229–4237, doi:10.5194/acp-9-4229-2009, 2009.

Kaur, R. and Anastasio, C.: First Measurements of Organic Triplet Excited States in Atmospheric Waters, Environ. Sci. Technol., 52(9), 5218–5226, doi:10.1021/acs.est.7b06699, 2018.

Liss, P. S. and Duce, R. A.: The Sea Surface and Global Change, Cambridge University Press., 2005.

Mardyukov, A., Crespo-Otero, R., Sanchez-Garcia, E. and Sander, W.: Photochemistry and Reactivity of the Phenyl Radical–Water System: A Matrix Isolation and Computational Study, Chemistry – A European Journal, 16(29), 8679–8689, doi:10.1002/chem.200903362, 2010.

McNeill, K. and Canonica, S.: Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties, Environ. Sci.: Processes Impacts, 18(11), 1381–1399, doi:10.1039/C6EM00408C, 2016.

Sander, R.: Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, Atmospheric Chemistry and Physics, 15(8), 4399–4981, doi:https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015, 2015.

Tinel, L., Dumas, S. and George, C.: A time-resolved study of the multiphase chemistry of excited carbonyls: Imidazole-2-carboxaldehyde and halides, Comptes Rendus Chimie, 17(7–8), 801–807, doi:10.1016/j.crci.2014.03.008, 2014.

Tinel, L., Rossignol, S., Bianco, A., Passananti, M., Perrier, S., Wang, X., Brigante, M., Donaldson, D. J. and George, C.: Mechanistic Insights on the Photosensitized Chemistry of a Fatty Acid at the Air/Water Interface, Environ. Sci. Technol., 50(20), 11041–11048, doi:10.1021/acs.est.6b03165, 2016.

Tsigaridis, K., Daskalakis, N., Kanakidou, M., Adams, P. J., Artaxo, P., Bahadur, R., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Bellouin, N., Benedetti, A., Bergman, T., Berntsen, T. K., Beukes, J. P., Bian, H., Carslaw, K. S., Chin, M., Curci, G., Diehl, T., Easter, R. C., Ghan, S. J., Gong, S. L., Hodzic, A., Hoyle, C. R., Iversen, T., Jathar, S., Jimenez, J. L., Kaiser, J. W., Kirkevåg, A., Koch, D., Kokkola, H., Lee, Y. H., Lin, G., Liu, X., Luo, G., Ma, X., Mann, G. W., Mihalopoulos, N., Morcrette, J.-J., Müller, J.-F., Myhre, G., Myriokefalitakis, S., Ng, N. L., O'Donnell, D., Penner, J. E., Pozzoli, L., Pringle, K. J., Russell, L. M., Schulz, M., Sciare, J., Seland, Ø., Shindell, D. T., Sillman, S., Skeie, R. B., Spracklen, D., Stavrakou, T., Steenrod, S. D., Takemura, T., Tiitta, P., Tilmes, S., Tost, H., van Noije, T., van Zyl, P. G., von Salzen, K., Yu, F., Wang, Z., Wang, Z., Zaveri, R. A., Zhang, H., Zhang, K., Zhang, Q. and Zhang, X.: The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models, Atmos. Chem. Phys., 14(19), 10845–10895, doi:10.5194/acp-14-10845-2014, 2014.

Wardle, B.: Principles and Applications of Photochemistry, John Wiley & Sons., 2009.

Chapitre V

Chapitre V : Etude de la formation et du vieillissement d'aérosols en milieu marin

Ce chapitre présente deux projets auxquels j'ai contribué : une campagne de mesures au Cap-Vert (avec le docteur Chunlin Li, post-doctorant au laboratoire) et une campagne de mesures en laboratoire à l'IRCELYON en collaboration avec l'institut Ruđer Bošković (Zagreb). Durant la campagne au Cap-Vert, la formation d'aérosols secondaires en milieu marin a été étudiée à partir de l'air marin, à partir d'émissions issues de la photochimie au niveau de la microcouche de surface (SML, sea surface microlayer) ou au niveau d'eaux de mer plus profondes (BLW, bulk low water). Le vieillissement d'aérosols marins simulés par la dispersion de SML récoltée in situ, a également été suivi. Le second projet porte sur la photochimie de la matière organique produite par les espèces de phytoplancton marin à l'interface air/eau ; qui a pour conséquences la production de composés organiques volatils et la formation d'aérosols dans l'atmosphère. Dans cette seconde partie seuls les résultats sur la phase liquide sont présentés.

V.1 Formation d'aérosols secondaires et photochimie à l'interface air/mer au Cap-Vert

V.1.1 Informations sur le lieu de la campagne de mesures au Cap-Vert

La campagne de mesures s'est tenue à la station CVAO (Cape Verde Atmopheric Observatory, figure V-1). Cet observatoire a été construit sur l'île de Sao Vincente (16°51'49 N, 24°52'02 W, figure V-2), à 50 m de la côte et à 10 m au-dessus du niveau de la mer, le côté nord-est face à l'océan atlantique. La localisation géographique unique et les caractéristiques topographiques du lieu permettent à l'observatoire de recevoir une masse d'air sans aucune influence artificielle (Carpenter et al., 2010a).

Figure V-1 : Photographie de l'observatoire atmosphérique du Cap-Vert (CVAO) (https://www.ncas.ac.uk/en/cvao-home).

Les conditions météorologiques de CVAO ont été très stables pendant la période de campagne (du 22 septembre au 12 octobre 2017) ; les tendances diurnes de la température au sol, de l'humidité, de l'irradiation solaire et des vents ont été analysées de manière statistique (figure C.1 annexe). Le climat tropical est notable avec une humidité relative moyenne de 82 ± 5%, une température de 27,0 ± 0,5 C° et un fort rayonnement solaire pendant la journée. La température et l'humidité au sol présentaient une variance diurne légère, allant généralement de 26,5 C° tôt le matin à un maximum de 27,3 C° vers 1:00 PM en journée. Durant cette période, les radiations totales présentaient peu de variabilité au jour le jour. La vitesse du vent à la surface était généralement élevée entre 4 et 8 $m.s^{-1}$, impliquant une forte advection dans la SML (Lee et al., 2010). L'air arrive sur le site de CVAO en provenance du nord-est (NE) et du nord-nord-est (NNE), de la côte atlantique de l'Atlantique Nord et du continent africain. Du fait de sa localisation le site de CVAO présente une qualité d'air élevée et une sensibilité élevée aux changements météorologiques et climatiques globaux. Les vapeurs organiques détectables sont limitées et certaines espèces organiques à l'état de traces étaient présentes à des concentrations assez faibles. La série de données et les variations diurnes de ces vapeurs organiques ont été représentées sur la figure C.2 en annexe. Les concentrations moyennes des traces de gaz mesurées et collectées à partir de la littérature sont énumérées dans le tableau C.1 en annexe. Nous avons observé une variance diurne

significative pour la plupart des composés organiques volatils détectés. En particulier, les concentrations d'éthane, de propane et de toluène qui ont augmenté parallèlement au rayonnement solaire du début de matinée jusqu'à midi, et ont diminué en conséquence des modifications du rayonnement solaire l'après-midi. La corrélation entre les émissions de composés organiques volatils et le rayonnement solaire démontre des sources photochimiques évidentes de ces vapeurs organiques provenant de l'océan (Lee et al., 2010).

Figure V-2 : Localisation de la station CVAO, au Cap-Vert sur l'île de São Vicente (d'après Google Maps).

Dans cette zone géographique, nous avons mesuré deux types différents de distribution granulométrique et les avons classés en fonction de l'origine de la masse d'air : aérosols marins et aérosols influencés par le transfert continental ; les résultats sont présentés sur la figure V-3. Les aérosols présentent principalement une structure bimodale avec un mode vers 70 nm et l'autre mode vers 150 nm ; cette distribution de taille est proche de celle des aérosols marins dans la plage de détection en question. Ce n'est que le 30 septembre que les courants aériens ont pris naissance sur le continent africain et ont entraîné une distribution unimodale des particules mesurées au CVAO. Le diamètre médian étant d'environ 100 nm, il est probable que des poussières minérales ont légèrement influencé la répartition des aérosols. Les particules dans la plage de détection de 10 à 500 nm ont des concentrations numériques faibles et constantes, inférieures à 1000 particules.cm^{-3} et leurs concentrations

massiques inférieures à 2 µg.m^{-3}, en supposant une densité de particules de 1,5 g.cm^{-3}. Les travaux de campagne précédents signalaient un léger troisième mode autour de 700 nm pour les particules de poussière transportées par voie maritime et à longue distance. Cependant, le nombre et la contribution en masse des particules de plus de 500 nm peuvent être négligés les jours sans événement avec poussières (Müller et al., 2010). Les aérosols collectés au Cap-Vert ont une composition simple et relative constante. En général, les aérosols marins comprennent des fractions dominantes de matière organique dans la gamme des tailles inférieures au micromètre, tandis que celles supérieures au micromètre sont principalement constituées de sel marin inorganique. L'influence des autres continents (par exemple, l'Afrique et l'Europe) via le transport à grande distance était généralement faible (Carpenter et al., 2010a; Müller et al., 2010).

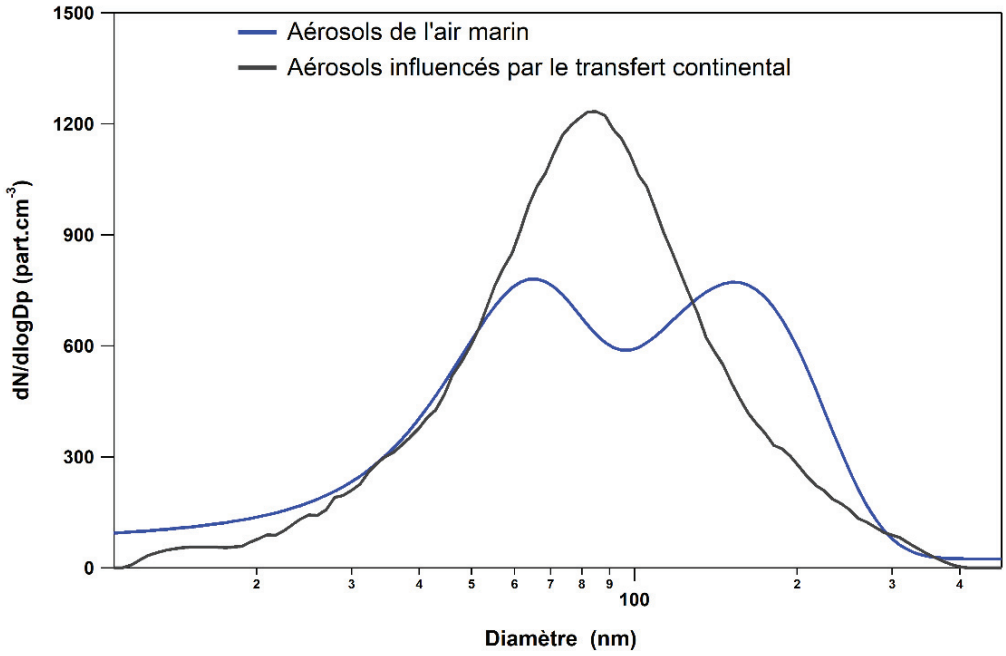


Figure V-3 : Distribution moyenne en taille des aérosols provenant de l'océan Atlantique (en bleu) et continent africain (en noir).

V.1.2 Formation d'aérosols secondaires à partir d'air marin in situ

La photochimie, initiée par les radicaux OH en journée, est le principal puits pour les espèces gazeuses atmosphériques et représente une importante source pour de nombreux aérosols secondaires. Ici, la puissance de formation de particules de l'air marin pur en journée au CVAO a été étudiée en utilisant la chambre PAM (système décrit en II.3.3). La réactivité externe des radicaux OH (OHR) est un paramètre vital pour déterminer le degré d'oxydation des

précurseurs. La OHR totale à l'égard des composés organiques volatils biogéniques et des polluants anthropogéniques est donnée par l'équation suivante :

$$OHR = \sum k_{OH-G_i}[G_i] \qquad \text{(E.5.1) ;}$$

où k_{OH-G_i} est la constante cinétique de réaction du second ordre entre les précurseurs G_i et le radical OH (en s^{-1} $molécules^{-1}$ cm^3), $[G_i]$ est la concentration du précurseur dans l'air (en $molécules.cm^{-3}$).

Durant la campagne de terrain, afin d'introduire seulement les composés gazeux à l'intérieur de la chambre sans interférence, il a fallu éliminer les particules dans l'air ce qui s'est avéré difficile Des filtres à air « HEPA » (*High Efficiency Particulate Air*), des filtres à membrane ou des classificateurs d'aérosols peuvent supprimer les particules mais aussi adsorber ou diluer les composés gazeux. Dans le cas de cette campagne, des échantillons de gaz et de particules atmosphériques ont été introduits dans la chambre PAM en tant que matrice ; cela est différent des expériences typiques en laboratoire où de tels réacteurs sont utilisés pour étudier l'oxydation de produits chimiques prédéfinis. C'est pourquoi, la OHR doit être réécrit pour inclure l'absorption des radicaux OH en surface des particules par l'équation suivante :

$$OHR = \sum_i \; k_{OH-G_i}\,[G_i] + \frac{1}{4} S\omega\gamma_{OH} \quad \text{(E.5.2) ;}$$

où S est la densité de surface des particules ($\mu m^2.m^{-3}$), ω est la vitesse thermique moléculaire pour le radical OH ($m.s^{-1}$), γ_{OH} est le coefficient de capture des radicaux OH par les particules maritimes. Pour les particules de taille inférieure au micromètre, la limite de diffusion des radicaux OH par rapport à la surface des particules peut être négligée (Tang et al., 2014). Le coefficient de capture des radicaux OH (γ_{OH}) étant spécifique à l'humidité, le γ_{OH} rapporté à la surface de sels de mer a une valeur maximale de 0,2 dans un environnement déshydraté et cette valeur diminue fortement lorsque l'humidité augmente. A 75% d'humidité et à température ambiante, la valeur théorique de γ_{OH} pour les particules marines est d'environ 0,105 (Bedjanian et al., 2013; Cooper and Abbatt, 1996). Comme les mesures SMPS peuvent difficilement couvrir une large distribution de taille de particules, dans ce travail les densités de surface des particules ont été estimées d'après des études précédentes en moyennant les densités de surface d'aérosols marins et d'aérosols contenant des poussières. Les particules

du CVAO ont une densité de surface de 75 ± 30 µm². m^{-3} (Carpenter et al., 2010b; Lee et al., 2010). Ainsi, nous obtenons une OHR de (1,2 ± 0,5)×10^{-3} s^{-1}, ce qui est beaucoup plus faible que la OHR pour les réactions homogènes entres espèces gazeuses de 1,48 ± 0,35 s^{-1}. Dans un premier temps, les variations diurnes de la OHR au CVAO ont été estimées et tracées sur la figure V-4 à partir de la figure C.2 et du tableau C.1 en annexe.

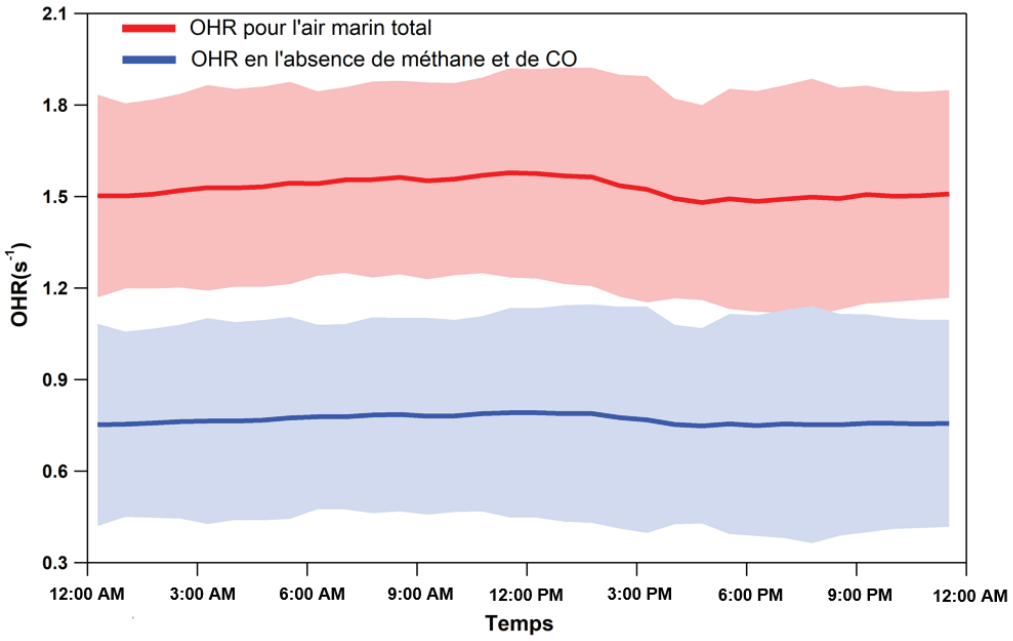


Figure V-4 : Tendances diurnes de la OHR, pour l'air marin total (rouge), en l'absence de méthane et de CO (bleu) en moyenne pour la période de campagne.

Bien que la plupart des espèces halogénées (I_2, IO_2, etc…) aient une cinétique de réaction avec les radicaux OH élevée, leurs concentrations très faibles neutralisent leurs contributions à la consommation de radicaux OH (Lee et al., 2010). Le Cap-Vert a une OHR faible et relativement stable (figure V-4), la OHR total augmente légèrement à partir de minuit et atteint un maximum autour de midi, puis décroît rapidement jusqu'à 6 PM. Après le coucher du soleil, les radicaux OH sont rapidement épuisés et les composés susceptibles de réagir avec eux augmentent (la OHR commence à augmenter). Au début de journée, la photochimie au niveau de l'air marin contribue davantage à la production qu'à la consommation de précurseurs gazeux, augmentant ainsi la OHR. Avec l'accumulation de radicaux OH au fur et à mesure des cycles photochimiques et avec la diminution de l'irradiation solaire après le maximum à midi, la photochimie agit comme un puits pour les précurseurs et l'OHR commence à diminuer.

Avec la OHR externe totale connue introduite dans la chambre PAM et les conditions de la chambre prédéfinies (concentration d'ozone initiale, humidité relative et irradiation), l'exposition aux radicaux OH dans chaque expérience peut être obtenue sur la base d'équations selon les travaux de (Li et al., 2015; Peng et al., 2015). Un profil de tendance diurne pour le potentiel de formation de particules secondaires à partir d'air marin et de radicaux OH est présenté en figure V-5. Avec une alimentation externe en ozone, une irradiation d'UV et peu de variation de la OHR dans la chambre PAM, l'exposition aux radicaux OH a été stabilisée à environ $1{,}7\times10^{12}$molécules.cm^{-3}.s, l'équivalent de 13 jours d'oxydation photochimique ambiante. Les aérosols marins seuls ou mélangés à de l'ozone dans le noir à travers la chambre ont été périodiquement mesurés comme bruit de fond. Aucun changement de distribution n'a été remarqué pour l'air marin après mélange avec de l'ozone à haute concentration (15,0 ± 0,3 ppmv), ce qui indique une contribution insignifiante de l'ozonation dans le nombre d'aérosols et l'altération de leurs masses. Avec les lampes UV allumées, les particules de mode Aitken inférieures à 100 nm se sont formées. Leur concentration en nombre est supérieure à 10^4 cm^{-3}, entraînant une augmentation de la masse d'aérosols de 0,5 à 1,5 µg.m^{-3}, démontrant ainsi le haut potentiel de l'air marin à la formation de particules. La haute fréquence de pics pour la concentration en particules secondaires survient fréquemment lors des vagues de vent. Des distributions bimodales en nombre ont communément été observées pour les particules nouvellement formées, le mode de nucléation hors de la plage de détection dans les 10 nm peut être déduit du résultat SMPS, l'autre pic est apparu aux alentours de 35 nm.

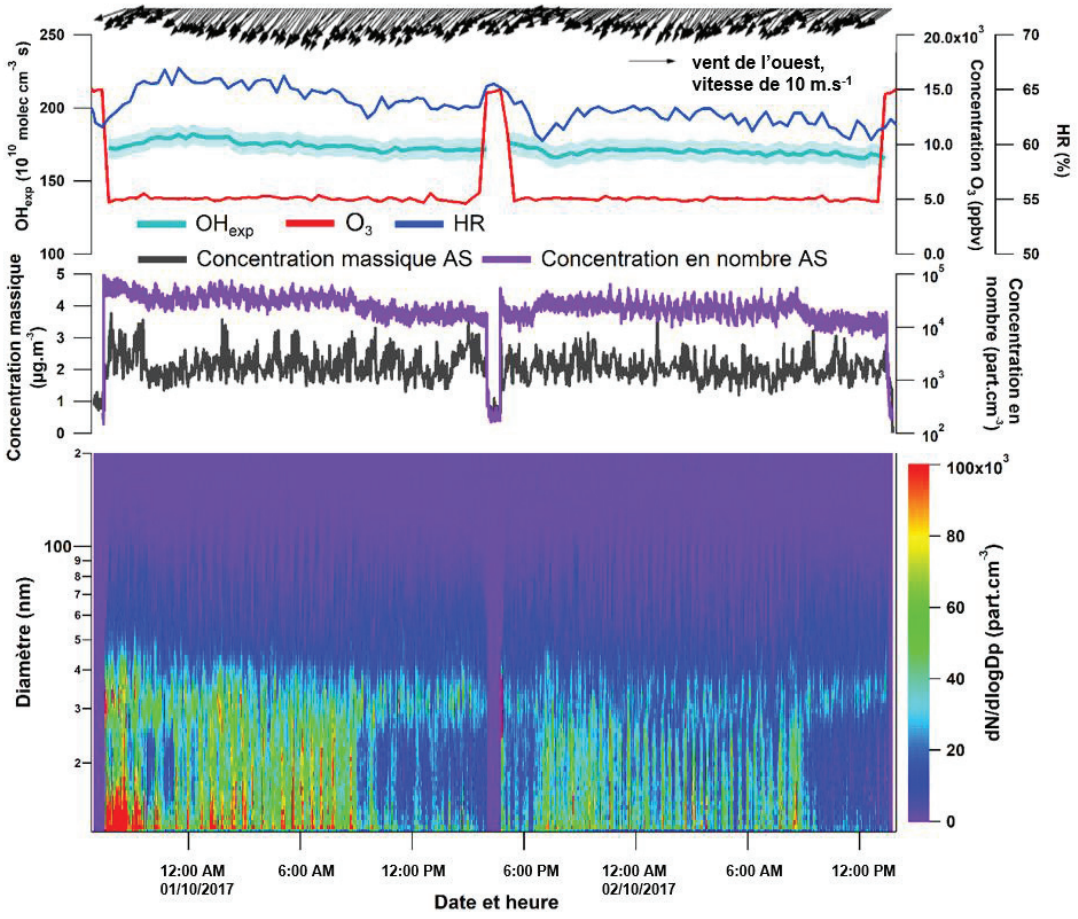


Figure V-5 : Tendances diurnes du potentiel de formation de particules secondaires à partir de l'air marin par photooxydation radicalaire (OH).

Sur la figure V-5, les particules secondaires issues du processus d'oxydation photochimique à l'intérieur de la chambre PAM présentent une variation diurne significative en concentration et en distribution. Durant la nuit, l'air marin a produit des aérosols secondaires avec de hautes concentrations, $(3,7 \pm 0,8)\times10^4$ cm^{-3} en moyenne contre $(2,0 \pm 0,6)\times10^4$ cm^{-3} pendant le jour. Les aérosols secondaires générés pendant la nuit ressemblent davantage à une distribution unimodale qu'à un mode Aitken fusionné avec le mode nucléation. Le matin à partir de 9:00 AM la concentration en nombre d'aérosols secondaires après la chambre PAM décroît de moitié par rapport à la nuit et diminue graduellement jusqu'à 7:00 PM environ, pendant ce temps la distribution bimodale devient prédominante. Ensuite, une nette augmentation du nombre d'aérosols secondaires et une transformation en distribution de taille ont été détectées.

Pour révéler le caractère diurne de la puissance de formation d'aérosols secondaires de l'air marin, nous avons divisé la journée en quatre parties et les aérosols ont été

statistiquement moyennés sur chaque partie : 8:00 AM-2:00 PM, après-midi 2:00 PM-8:00 PM, avant minuit 8:00 PM—2:00 AM et après minuit 2:00 AM-8:00 AM. Les résultats de distribution en taille des aérosols secondaires sont exposés sur la figure V-6. Comme discuté précédemment, les aérosols secondaires générés par oxydation pendant la journée présentent une distribution bimodale et une faible concentration en nombre par rapports aux résultats obtenus durant la nuit. En passant du jour à la nuit, la formation de particules de nucléation s'intensifie, et par conséquent le second pic, (le mode Aitken) fusionne et devient une distribution unimodale. Bien que la nuit l'air marin ait tendance à produire plus de particules en nombre, la photochimie radicalaire de OH pendant la journée contribue à augmenter la masse des particules. Comme montré sur la figure V-6.(B) pour la distribution en volume des particules, les aérosols secondaires présentent trois pics compris entre 10 et 500 nm, les pics à 40 et 80 nm sont distincts pour les aérosols secondaires alors que le troisième pic à 250 nm chevauche le bruit de fond d'aérosols marins. Les aérosols secondaires au pic à 80 nm pourraient être formés à partir de composés faiblement volatils condensés sur des aérosols marins à 70 nm préexistants et le pic à 40 nm pourrait correspondre à la nucléation et au grossissement de produits photochimiques gazeux. Globalement, les aérosols secondaires produits par l'oxydation photochimique des aérosols marins avec une OH_{exp} de $1,7\times 10^{12}$ molécule.cm^{-3}.s présentent des tendances diurnes opposées en concentration massique ; la concentration en masse des aérosols secondaires a augmenté de 1,0 µg.m^{-3} (pendant la nuit) à 1,4 µg.m^{-3} (le jour), la variation de concentration des aérosols secondaires est très corrélée avec les changements d'irradiations solaires (figure C.1 en annexe).

Pour conclure, l'air marin a un grand potentiel pour générer des particules. L'oxydation réalisée dans la chambre PAM pendant la nuit produit plus de particules en nombre (par nucléation et par le mode Aitken <30 nm) alors que la journée la photochimie radicalaire d'OH génère plus de particules en masse en mode Aitken (> 40 nm). La direction quotidienne du vent du nord-est indiquant une brise de la terre à l'océan est négligeable la nuit ; ainsi, les caractéristiques diurnes de la formation de particules secondaires ne peuvent être expliquées que par des différences chimiques ou des différences de masse des précurseurs dans l'air marin le jour et la nuit. Les précurseurs présents dans l'air marin pur pendant la journée au CVAO représentent des composés issus de la photochimie air-mer et l'air marin nocturne comprend davantage de composés air-mer issus de l'ozonolyse.

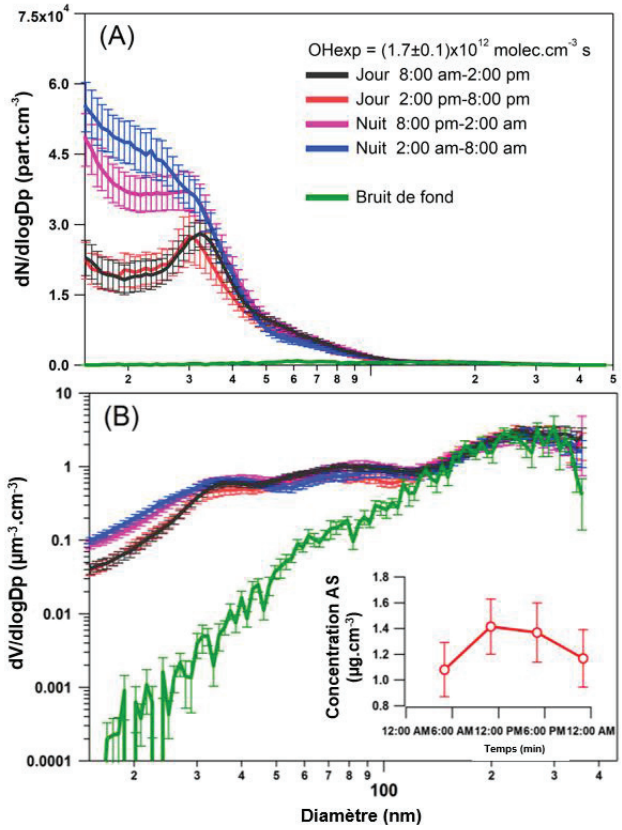


Figure V-6 : Les tendances diurnes de la distribution granulométrique des aérosols secondaires (AS) sont formées à partir de l'oxydation de l'air marin par les radicaux OH. (A) Distributions granulométriques en nombre pour les AS générés avec OH_{exp} de 1,7 × 10^{12} molécule.cm^{-3}.s en comparaison avec le bruit de fond d'aérosols marins. (B) Distributions granulométriques en volume pour les AS en comparaison avec le bruit de fond d'aérosols marins.

V.1.3 Influence de l'exposition aux radiaux OH et de la source d'air dans la formation d'aérosols secondaires à partir d'air marin

L'oxydation photochimique de l'air ambiant marin a été conduite de manière continue pendant plusieurs jours pour illustrer la formation de particules secondaires selon les conditions environnementales (diurne/nocturne, air pur/tempête de sable).

Des études précédentes incluant des études en laboratoire mais aussi des campagnes de terrain ont confirmé que la formation d'aérosols secondaires dépend de la nature des précurseurs, de l'existence de particules d'ensemencement et du degré de vieillissement (Kleindienst et al., 1999; Liu et al., 2018; Ortega et al., 2016). Dans le cas d'oxydation photochimique de composés organiques gazeux, les composés peu volatils condensent pour produire des aérosols organiques secondaires et cette production augmente avec l'augmentation de l'oxydation jusqu'à atteindre un niveau de vieillissement critique. Les

réactions supplémentaires avec OH fragmentent des produits organiques pour générer des espèces à haute pression de vapeur saturante, diminuant ainsi la production d'aérosols organiques secondaires. Au contraire, les particules d'ensemencement comme $(NH_4)_2SO_4$ et les poussières peuvent accroître la condensation de composés organiques peu volatils, faciliter les réactions hétérogènes et donc augmenter la production d'aérosols organiques secondaires. Ici la relation entre la formation de particules à partir d'air marin et le degré d'oxydation a été étudiée. Un essai a été conduit avec de l'air marin pur où la masse d'air provenait de l'océan Atlantique, un autre essai a été réalisé un jour durant lequel l'air venait du continent africain (le 30/09/2017) ; il y avait en ce jour beaucoup plus de poussières. Les deux tests ont été effectués dans des conditions d'air stables. L'exposition aux radicaux OH dans la chambre PAM a été contrôlée par la concentration en ozone et l'intensité des lampes UV ; les lampes UV ont été périodiquement éteintes pour mesurer le bruit de fond de la distribution des particules et la concentration en ozone.

La formation d'aérosols secondaires avec différentes concentrations de radicaux OH (OH_{exp}) pour l'air marin est présentée en annexe sur les figures D.1 et D.2, les résultats globaux sont résumés en figure V-7.

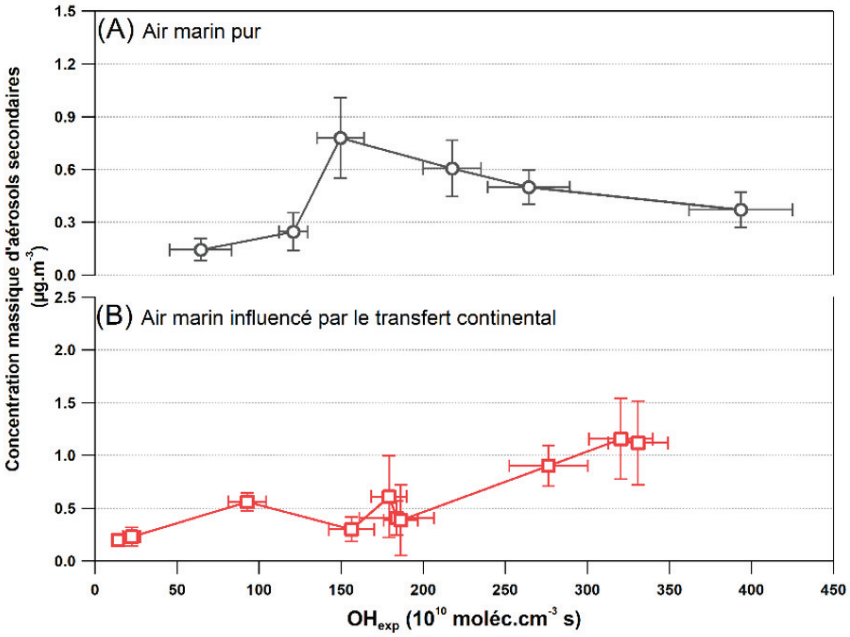


Figure V-7 : Formation d'aérosols secondaires en fonction de l'exposition aux radicaux OH à partir d'air marin pur (A) et d'air marin influencé par le transfert de continent (poussières) (B). Les concentrations en masse des aérosols secondaires ont été corrigées en éliminant les aérosols de fond et en supposant une densité de particules de 1,5 g.cm^{-3}.

Pour l'air marin pur sur la figure V-7 (A), la concentration en masse des aérosols secondaires augmente rapidement avec l'augmentation de l'exposition aux radicaux OH dans des conditions de faible oxydation ; en effet quand OH_{exp} dépasse $1,5\times10^{12}$ molécules.cm^{-3} s, la formation d'aérosols secondaires décroît graduellement au fur et à mesure que l'oxydation augmente. Cependant, nous n'avons pas observé une tendance similaire pour les aérosols secondaires produits à partir d'air pollué aux poussières. Sur la figure V-6 (B), la formation d'aérosols secondaires reste liée à l'augmentation de l'exposition de radicaux OH. Cela pourrait être expliqué par la complexité de la nature chimique de l'air transféré du continent africain.

V.1.4 Formation d'aérosols secondaires à partir de composés organiques volatils issus des processus photochimiques à l'interface air/mer

Ces expériences ont pour but de reproduire les échanges air/mer dans des conditions calmes et d'étudier la formation de particules à partir des composés gazeux émis par la SML/BLW sous irradiation. Des expériences avec de l'eau MiliQ (18.2 MΩ à 25°C) ont été réalisées puis comparées aux expériences avec la SML/BLW.

La SML contient une matrice de matières organiques dissoutes, de microorganismes et de leurs métabolites (amides, lipides, acides organiques). En tant qu'interface omniprésente entre l'océan et l'air, la SML est impliquée dans de nombreux processus physiques et photochimiques, engageant l'énergie solaire incidente et les échanges air/mer et influençant l'environnement atmosphérique sur la vaste couche limite de l'océan. De récents travaux ont confirmé de multiples émissions de composés organiques volatils (oxygénés et insaturés) et d'espèces halogénés réactives provenant de processus photochimiques à l'interface air/mer (Carpenter and Nightingale, 2015; Lee et al., 2010; Mungall et al., 2017). Cela souligne l'importance de la SML comme source de précurseurs organiques dans l'air marin et potentiellement sa contribution aux aérosols marins. L'estimation globale des émissions de composés organiques volatils précurseurs (par exemple, l'isoprène) atteint près de 129 TgC.an^{-1} et pourrait contribuer à plus de 60 % en masse des aérosols organiques dans les zones maritimes isolées (Brüggemann et al., 2017). Ici nous simulons la photochimie se produisant à l'interface air/SML authentique et air/eau de mer grâce à un réacteur en quartz. La puissance de formation de particules à partir de ces espèces gazeuses est étudiée avec la chambre PAM.

Une expérience typique d'irradiation de la SML et de formation d'aérosols secondaires à partir de la photochimie de l'interface est présentée en figure V-8. Quand la SML n'est pas irradiée (avant P1), l'air du réacteur ne produit aucune particule dans la chambre PAM préconditionnée (concentration d'ozone : 5 ppmv et intensité des lampes à la moitié). Pendant l'irradiation actinique (entre P1 et P4), le débit d'air provenant du réacteur provoque la formation de particules secondaires. Cela illustre la production de composés par des réactions photochimiques au niveau de la SML ainsi que la capacité de ces espèces à contribuer à la formation d'aérosols secondaires pendant la journée. A cause de difficultés pour mesurer la OHR de l'air provenant de la cellule quartz ou de calculer l'exposition aux radicaux OH pour chaque période, nous avons qualitativement testé le taux de génération de particules en fonction de différents degrés d'oxydation en changeant l'intensité de l'irradiation et la concentration en ozone dans la chambre PAM. En supposant qu'une photochimie stable se produise à l'interface de la SML ainsi qu'une production constante de composés dans ces conditions, l'exposition aux radicaux OH estimée pour chaque période pourrait suivre cette tendance : P1<P4<P2<P3.

Pendant la période P1 (réacteur irradié et une lampe pour la chambre PAM), la concentration d'aérosols secondaires augmente graduellement avec l'irradiation et finalement la concentration dépasse $8\times10^{3}cm^{-3}$. Les aérosols secondaires sont tellement petits (diamètre de quelques nanomètres) que le SMPS ne permet pas de détecter toute leur distribution en taille (environ de 10 nm). A partir de P2, l'intensité des lumières UV est doublée dans la chambre PAM, une quantité importante de particules est détectée par l'UCPC et elles sont décalées vers de plus grande taille. La capacité oxydante dans la chambre a été intensifiée pendant la période P3 par l'augmentation de la concentration en ozone (concentration initiale 7,0 ppmv), aboutissant à une diminution de la concentration totale en particules alors que la taille des particules formées est plus importante. Pendant la période P4, une lampe de la chambre est éteinte, une rapide diminution de la concentration des particules est observée mais la concentration finale reste toujours supérieure à la concentration observée dans la période P1. Nous avons mesuré une légère diminution de l'acidité et une augmentation de la conductivité de la SML (tableau E.1 en annexe) après les expériences d'irradiation de cette dernière, ce qui pourrait être dû à la décomposition d'acides organiques et à la production de composés plus solubles dans l'eau résultant des processus photochimiques à l'interface.

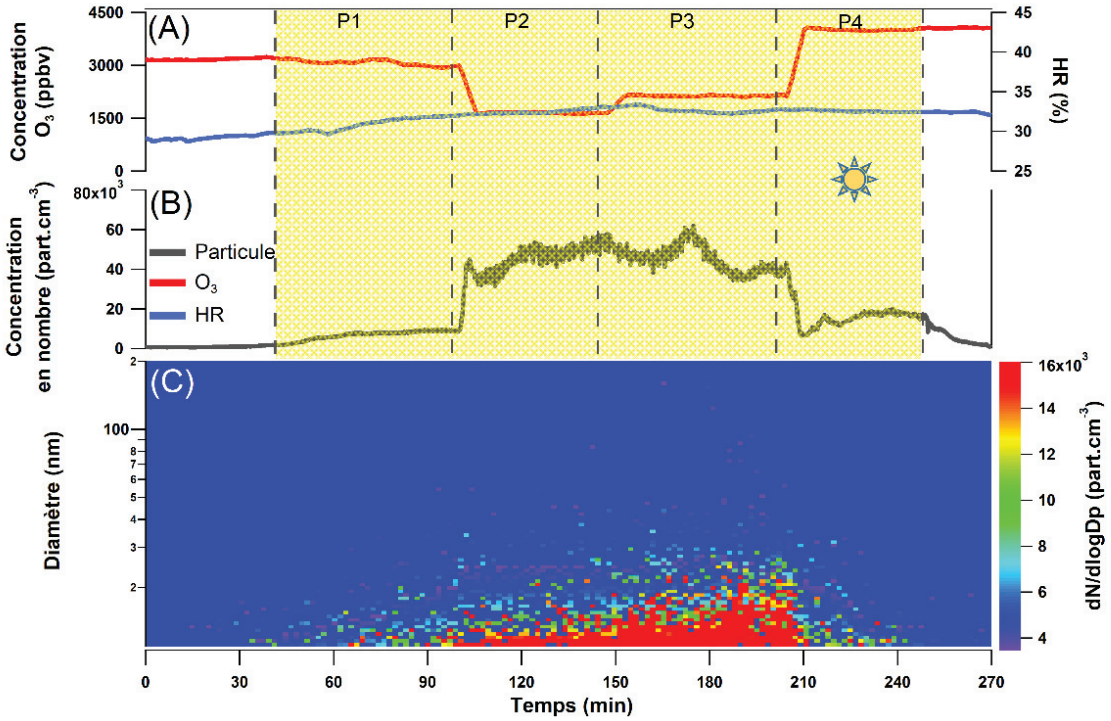


Figure V-8 : Expérience d'irradiation de la SML dans une cellule de quartz et formation ultérieure de particules à partir des produits gazeux interfaciaux de la SML via la photochimie des radicaux OH dans la chambre PAM. (A) Ratio d'ozone et humidité dans la chambre. (B) Concentration des particules mesurée par le CPC et (C) Profils de distribution granulométrique analysés par SMPS en aval de la chambre. La zone en jaune représente la période au cours de laquelle la cellule de quartz contenant l'échantillon de SML concentré a été illuminée. P1-P4 correspondent à différentes opérations sur la chambre en variant l'oxydation.

De l'eau de mer authentique (BLW) a été également irradiée suivant la même procédure pour étudier la formation de particules secondaires à partir des produits issus de la photochimie à l'interface air/mer. Les différentes expériences ainsi que les résultats sont représentés en figure V-9. Pendant les expériences, la chambre PAM est alimentée avec 5,0 ± 0,1 ppm d'ozone, 76,2 ± 1,1 % d'humidité relative et une lampe UV est allumée. Avant la période P1, en l'absence d'irradiation du réacteur en quartz, l'air provenant de ce dernier ne provoque pas la formation de particules (concentration détectée similaire au bruit de fond de la chambre PAM). Une fois que l'eau de mer est irradiée avec une lumière à 350 nm pendant la période P1, une augmentation rapide de la concentration de particules en nombre est mesurée en sortie de la chambre PAM, vérifiant à nouveau que la photochimie à l'interface air/mer est une source d'aérosols secondaires. Pendant la période P2, à l'air du réacteur en quartz est ajoutée de l'ozone à une concentration atmosphérique de 50 ppbv. Bien qu'une faible concentration d'ozone comme celle-ci n'ait pas d'influence sur le degré d'oxydation dans la chambre, la concentration de particules s'intensifie impliquant une photochimie

présente à la surface air/mer plus forte. Cela signifie que l'ozone impliqué dans la photochimie d'interface air-mer a produit plus de précurseurs ou que les produits ont un potentiel de formation de particules plus élevé.

Quand la lumière est éteinte dans le réacteur en quartz pour simuler les processus pendant la nuit en présence d'ozone, une augmentation brutale du nombre de particules est constatée, correspondant à la période P3. Puis, le nombre de particules décroît graduellement, ce qui pourrait être dû à la consommation de certains réactifs dans l'eau de mer. Pour vérifier l'effet de l'irradiation sur l'ozone impliqué dans les processus photochimiques d'interface, les lampes sont à nouveau allumées sur le réacteur en quartz pendant la période P4 ; la concentration de particules chute immédiatement. En résumé, la formation de particules en nombre à partir de la production gazeuse chimique à l'interface air/mer sous différentes conditions atmosphériques suit cette tendance : ozone > ozone + irradiation> irradiation.

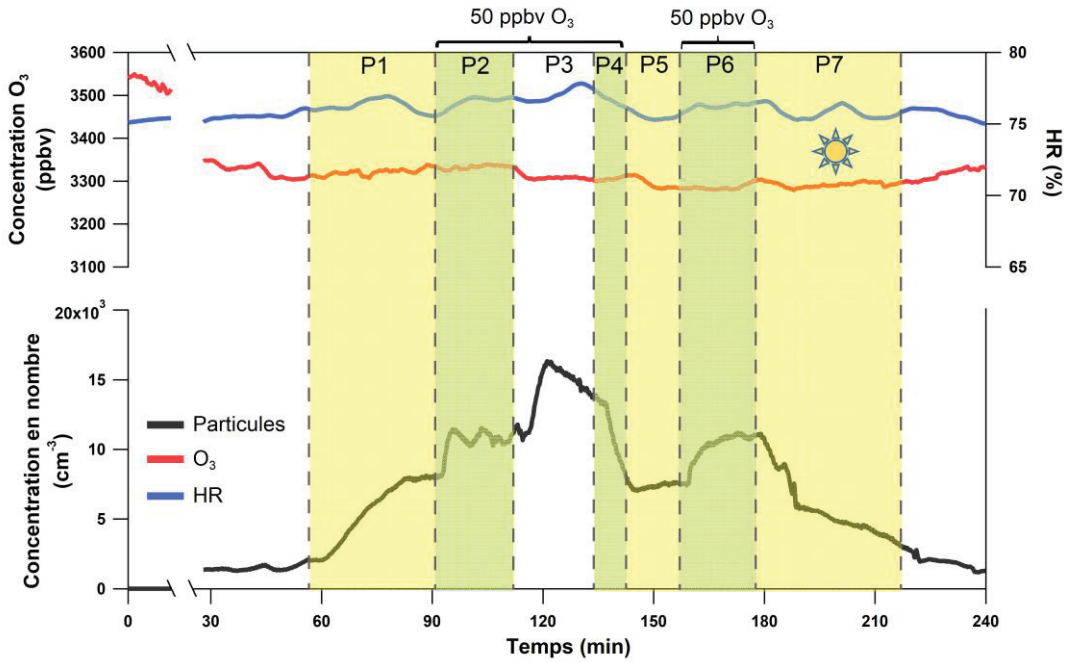


Figure V-9 : Expérience d'irradiation typique d'eau de mer (BLW) dans la cellule en quartz et formation de particules à partir de leurs produits gazeux interfaciaux via une réaction photochimique radicalaire OH dans la chambre PAM. Le panneau supérieur indique le profil temporel du ratio d'ozone et de l'humidité dans la chambre. Le graphique du bas présente le profil temporel de la concentration en nombre de particules mesurée par la CPC en aval de la chambre. Les zones en jaune et vert clair représentent la période d'irradiation de la cellule en quartz contenant de l'eau de mer. P1-P7 correspondait à diverses opérations au niveau de la chambre et de la cellule en quartz.

En conséquence, nous pouvons en déduire que, par rapport à la chimie photosensibilisée sans ozone à l'interface air/mer, l'ozone impliqué dans la photochimie interfaciale peut contribuer à davantage de formation de particules. Cependant, lorsque l'ozone est présent, l'irradiation elle-même inhibe la formation de particules à partir de produits issus de la chimie de l'interface air/mer. Ces résultats concordent bien avec les tendances diurnes ci-dessus des potentiels de formation de particules dans l'air marin illustrées sur les figures V-5 et V-6, selon lesquelles, par oxydation photochimique radicalaire OH, l'air marin nocturne produit moins de particules en nombre que l'air marin diurne. En réalité, P2 et P3 représentent différents processus chimiques d'interface air-mer distincts, P3 simule de simples processus interfaciaux nocturnes comprenant la réaction de l'ozone avec des composés organiques et des sels marins dans l'interface air/eau et dans l'eau de mer, tandis que P2 peut être traité comme une physico-chimie plus complexe de jour se produisant dans un système air/mer. S'attaquer aux mécanismes chimiques interfaciaux diurnes est l'étape cruciale pour expliquer les différences de potentiel de formation de particules qui y sont associées.

Aux périodes P5-P7, l'augmentation du nombre de particules correspond à l'alimentation en ozone du réacteur, ce qui a permis de vérifier le rôle de l'ozone dans la photochimie à l'interface air/mer et dans l'amélioration du potentiel de formation de particules pour les précurseurs gazeux échangés.

V.1.5 Oxydation photochimique des aérosols marins

Une série de processus photochimiques a été réalisée sur des particules de SML comme l'effet de l'irradiation UV à 254 nm, de l'oxydation avec l'ozone et les radicaux OH.

Le rôle des aérosols marins dans la formation des aérosols secondaires peut difficilement être distingué de l'oxydation photochimique de l'air marin, du fait des difficultés techniques pour éliminer les composés gazeux de manière efficace et aussi à cause des faibles concentrations d'aérosols marins ambiants. Dans les études récentes, personne n'a jamais généré des particules naturelles d'eau de mer en tant que modèle pour les aérosols marins afin d'évaluer le rôle de la SML dans la détermination de la composition et des propriétés associées à ces aérosols fraîchement émis. Ici, nous diffusons la SML en aérosol pour générer des SSA, qui sont majoritairement composés de sels inorganiques (NaCl en majorité) et d'une

importante fraction de matière organique. Des analyses d'aérosols ont montré la présence d'une couche d'organique sur les aérosols marins (Tervahattu et al., 2002). Ensuite, il est raisonnable de s'assurer que les particules de SML dispersées en aérosols ont une structure de sels marins incorporée dans les couches organiques. Le comportement des SSA dans des réactions photochimiques a été examiné, les résultats sont en figure E.1 en annexe et résumés sur la figure V-10.

Sur la figure V-10, la distribution en taille des particules de SML ressemblent aux études précédentes. Sous irradiation à 254 nm et avec un temps de résidence de 135 s à travers la chambre PAM, la photolyse se produit sur les particules de SML et il s'ensuit une légère diminution de particules en masse et une très petite diminution en taille. Quand les particules de SML sont mélangées avec une grande concentration d'ozone (9,4 ± 0,2 ppmv) dans le noir, une importante augmentation de masse, de 20 % environ, des particules issues de l'oxydation par l'ozone est notée. Quand les lampes de la chambre sont allumées, la photochimie radicalaire OH initiée compense l'augmentation de masse par l'oxydation de l'ozone pour finalement diminuer la masse des particules ; en résumé les radicaux OH réagissent avec les particules. Selon l'équation (E.5.2), nous avons estimé la OHR à environ $2,5\times10^{-2}$ s^{-1} pour les particules de SML par l'adsorption des radicaux OH en surface. Pour des OHR faibles comme celle-ci, la quantité de radicaux OH (OH_{exp}) n'est pas sensible à la concentration initiale en ozone ou aux changements de la OHR à cause de la densité de surface des particules au cours des réactions. Ensuite, OH_{exp} a été calculée et les valeurs sont respectivement de $6,1\times10^{11}$ et $1,1\times10^{12}$ molécules.cm^{-3} correspondant à la moitié de l'irradiation et à l'irradiation complète (figure V-10 (B)). La relation positive entre l'exposition aux radicaux OH et la décomposition des SSA est notable. Les caractéristiques de vulnérabilité des SSA (particules de SML) face à l'irradiation, à l'ozone et aux radicaux OH impliquent des processus chimiques importants à l'interface air/mer et dans la SML.

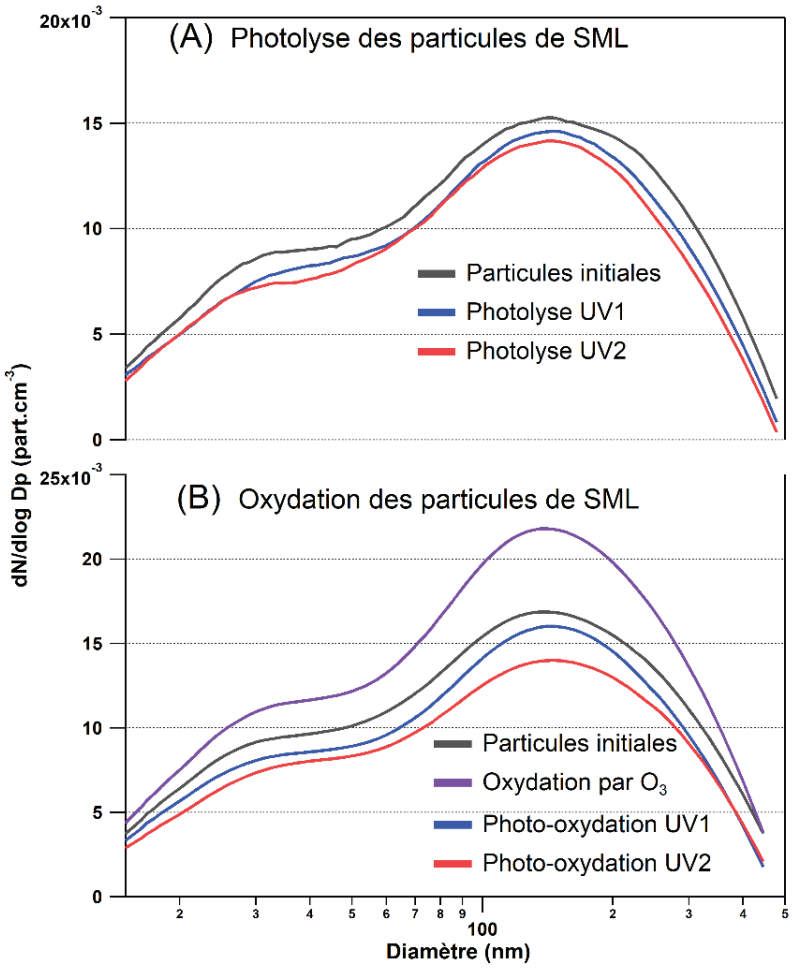


Figure V-10 : Distribution normalisée en taille et changements de concentration pour les particules de SML dans les processus photochimiques. (A) photolyse de particules de SML dans la chambre. (B) Oxydation photochimique des particules de SML par l'ozone (concentration initiale de 9,0 ppmv, temps de résidence = 135 s) et les radicaux OH. UV1 et UV2 correspondent aux sources de rayons UV à puissance modérée (50%) et à pleine puissance (100%) à 254 nm dans la chambre.

V.2 Etude de la photochimie à l'interface air/mer à partir d'espèces de phytoplancton marin

La SML est une interface naturelle au niveau de laquelle des réactions photochimiques peuvent conduire à une production abiotique importante de composés organiques volatils, agissant comme des précurseurs pour la formation d'aérosols organiques secondaires. Ce projet vise à faire les premiers pas dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes photochimiques de la matière organique produite par les espèces de phytoplancton marin à l'interface air/eau, d'identifier les constituants les plus importants responsables de la production de composés organiques volatils et d'évaluer la photochimie interfaciale et la potentielle formation d'aérosols à partir de ces composés émis.

V.2.1 Informations sur l'étude et les échantillons

Une monoculture *Chaetoceros pseudocurvisetus* (diatomée marine) a été réalisée, analysée et fractionnée. Directement après la culture, une partie de l'échantillon est conservée sans filtration, il s'agit de la solution de phytoplancton authentique (SPA). Elle contient des cellules ainsi que l'exsudat de matière organique dissoute. Ensuite, une solution de phytoplancton dissous (SPD) est obtenue après filtration de la SPA. Pour finir, une solution d'extrait de lipides (SEL) a été obtenue par extraction liquide-liquide à partir de la SPD contenant un mélange de matière organique incluant polysaccharides, protéines et lipides. Tous les échantillons ont été congelés immédiatement après les procédés à -20°C jusqu'aux expériences. Les solutions SPA et SPD sont relativement diluées au niveau des lipides (masse de lipides dissous entre 2 et 6 $\mu g.L^{-1}$) par rapport à la solution SEL qui elle est concentrée (masse de lipides dissous environ de 11 $mg.L^{-1}$).

Ces différentes fractions d'échantillon dérivées du phytoplancton ont été traitées photochimiquement dans un réacteur en quartz (similaire au réacteur décrit en II.) et introduites dans une chambre de simulation (avec un pouvoir oxydant afin de simuler un vieillissement de l'air) afin d'étudier la formation éventuelle d'aérosols secondaires. En outre, des analyses en phase gazeuse (à l'aide d'un PTR-MS) et aqueuse ont été effectuées simultanément. Les analyses de la phase gazeuse ont montré un certain nombre de composés organiques volatils émis sous irradiation ainsi qu'une production de particules (seulement pour l'échantillon SEL) lors de l'introduction des émissions dans la chambre de simulation. Les résultats d'analyses de la phase liquide par HPLCS-MS sont présentés dans cette partie pour compléter les observations qui ont été faites dans la phase gazeuse et pour obtenir une meilleure connaissance des molécules réactives dans ce milieu.

V.2.2 Résultats des analyses HPLC-MS selon les différents types d'échantillons irradiés

Les analyses ont été conduites selon la méthode décrite en II.2.1 après une extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane et une dissolution dans un mélange acétonitrile/eau 1 : 1. Les échantillons irradiés ont été comparés aux échantillons non irradiés en s'affranchissant des éventuels artéfacts des différents blancs (blancs d'extraction, blancs analyses).

a) Solution de phytoplancton authentique (SPA)

Pour cet échantillon de solution de phytoplancton authentique (SPA)**,** les résultats sont présentés dans le tableau IV-1 ; aucune formation n'a été détectée dans la phase liquide au contraire de phase gazeuse (par PTR-MS). Cependant, après une heure d'irradiation de cet échantillon un certain nombre de dégradations et d'isomérisations ont été constatées. En effet, l'irradiation provoque la formation d'isomères soit en dégradant complètement le premier isomère (par exemple, $C_{15}H_{22}O_3$) soit en créant un ou des isomères supplémentaires en plus de celui existant (par exemple, $C_{18}H_{28}O_3$, $C_{18}H_{32}O_3$). De plus, certaines molécules comportant plusieurs insaturations et un grand nombre de carbones (17 à 20), se dégradent sous irradiation (par exemple, $C_{20}H_{35}NO_3$, $C_{20}H_{28}O_5$). Ces molécules sont constituées d'atomes de C, H, O et N et le nombre d'insaturation varie de 3 à 8. La plupart des molécules identifiées sont des produits marins connus, ce qui renforce les identifications réalisées et apporte une connaissance des structures des molécules qui sont essentielles pour comprendre les mécanismes de dégradation de ces dernières. Les résultats obtenus par PTR-MS montrent une formation de molécules volatiles (alcènes, molécules carbonylées), comportant 3 à 10 carbones ; ces molécules peuvent provenir des dégradations des molécules constatées en phase liquide ainsi que d'une partie des isomères. La formation d'isomères est intéressante puisque les propriétés des molécules diffèrent d'un isomère à l'autre et pouvant dans ce cas impacter la réactivité du composé, sa solubilité et par conséquent les émissions potentielles de composés qui en découlent.

b) Solution de phytoplancton dissous (SPD)

Pour l'analyse de la solution de phytoplancton dissous (SPD), seules des dégradations sous irradiation ont été observées. Les composés sont constitués de C, H, O et N, un grand nombre de carbones (14 à 25) et de 3 à 9 insaturations. Toutes ces molécules sont répertoriées dans le tableau V-2, la plupart sont également des produits marins connus. Les molécules détectées dans la phase gazeuse contiennent 3 à 5 carbones ; elles peuvent être des produits et sous-produits des molécules présentées ici.

En comparant les résultats pour la SPD et la SPA, certains composés sont présents dans les deux échantillons mais l'effet de l'irradiation n'est pas forcément le même. Pour les composés en jaune dans le tableau (par exemple, $C_{15}H_{22}O_3$, $C_{16}H_{26}O_2$, et $C_{16}H_{26}O_3$), un effet

d'isomérisation a été relevé pour la SPA et une dégradation dans la SPD. Une hypothèse est de penser qu'en présence de cellules de phytoplanctons (SPA), l'effet de la lumière sur les constituants de ces cellules conduit à la formation d'isomères supplémentaires (non visibles sans irradiation) et que dans le même temps une partie de ces isomères peut être dégradée. Dans le cas de solution sans cellules de phytoplancton mais seulement avec la matière organique issue de cette culture (SPD), les molécules ne sont plus produites, les cellules ne sont pas présentes pour former d'autres isomères et seul l'effet de l'irradiation sur les molécules déjà présentes l'emporte provoquant la dégradation de ces molécules.

Par ailleurs, un grand nombre de composés (en vert) présents dans le tableau IV-2 ne le sont pas dans le tableau IV-1 pourtant alors qu'ils étaient présents dans les échantillons SPA ; mais ils n'ont présenté que peu d'effets sous irradiation. Soit une légère production, soit une légère dégradation a été observée. Ici encore, l'hypothèse du rôle des cellules de phytoplancton peut expliquer que les composés qui dans la SPD se dégradent ne se dégradent pas aussi rapidement, ou sont encore produits dans la SPA à cause des cellules. La compétition entre l'émission de composés par les cellules et l'irradiation expliquerait ces différences entre la SPA et la SPD au niveau de la composition après irradiation.

Tableau V-1 : Composés détectés par (+/-) HPLC-MS avant et après irradiation de la solution authentique de phytoplancton (SPA) ; Ni : nombre d'insaturation ; tr : temps de rétention.

Masse (m/z)	Ionisation	Mode de détection	Formule brute	Ni	Effet de l'irradiation (1h)
223,2055	$[M+H]^+$	+	$C_{15}H_{26}O^A$	3	isomérisation partielle, second pic à tr = 12,39 min (premier à tr = 11,96 min)
251,1642	$[M+H]^+$	+	$C_{15}H_{22}O_3{}^B$	5	Isomérisation, pic à tr = 11,07 min à la place de tr = 7,69 min
251,2005	$[M+H]^+$	+	$C_{16}H_{26}O_2{}^B$	4	isomérisation partielle, pics à tr = 12,02 et 12,39 min (premier à tr = 11,93 min)
265,1807	$[M-H]^-$	-	$C_{16}H_{26}O_3{}^B$	5	isomérisation partielle, pics à tr = 10,68 et 10,83 min (premiers à tr = 11,64 et tr = 11,40 min)
278,2479	$[M+H]^+$	+	$C_{18}H_{31}NO^B$	4	dégradation
291,1963	$[M-H]^-$	-	$C_{18}H_{28}O_3{}^B$	6	isomérisation partielle, pics à tr= 11,31 et 11,50 min (premier à tr = 12,25 min)
294,2063	$[M+H]^+$	+	$C_{17}H_{27}NO_3{}^B$	5	dégradation
295,2267	$[M+H]^+$	+	$C_{18}H_{30}O_3{}^B$	4	dégradation
297,2424	$[M+H]^+$	+	$C_{18}H_{32}O_3{}^B$	3	isomérisation partielle, second pic à tr = 13,38 min (premier à tr = 12,97 min)
331,1911	$[M-H]^-$	-	$C_{20}H_{28}O_4{}^C$	7	isomérisation partielle, pics à tr = 10,94 et 11,41 min (premier à tr = 10,41 min)
360,2510	$[M+Na]^+$	+	$C_{20}H_{35}NO_3{}^B$	4	dégradation
371,1829	$[M+Na]^+$	+	$C_{20}H_{28}O_5{}^D$	7	dégradation
399,2527	$[M+H]^+$	+	$C_{25}H_{34}O_4{}^B$	9	dégradation
445,306	$[M+H]^+$	+	$C_{26}H_{40}N_2O_4$	8	dégradation

A : (Barnes, 1999) ; B : (Blunt and Munro, 2007) ; C : (Hassan et al., 2019) ; D : (Sun et al., 2012)

Tableau V-2 : Composés détectés par (+/-) HPLC-MS avant et après irradiation de la solution phytoplancton dissous (SPD) ; Ni : nombre d'insaturations ; tr : temps de rétention. ; vert : composés détectés dans SPA mais pas d'effet majeur de l'irradiation ;orange : composés pour lesquels une isomérisation a été détectée dans SPA sous irradiation.

Masse (m/z)	Ionisation	Mode de détection	Formule brute	Ni	Effet de l'irradiation (1h)
223,2055	$[M+H]^+$	+	$C_{15}H_{26}O^A$	3	dégradation
241,1807	$[M-H]^-$	-	$C_{14}H_{26}O_3$	2	dégradation
247,1337	$[M-H]^-$	-	$C_{15}H_{20}O_3{}^B$	6	dégradation
251,1642	$[M+H]^+$	+	$C_{15}H_{22}O_3{}^B$	5	dégradation
251,2005	$[M+H]^+$	+	$C_{16}H_{26}O_2{}^B$	4	dégradation
261,1493	$[M-H]^-$	-	$C_{16}H_{22}O_3{}^B$	6	dégradation
263,165	$[M-H]^-$	-	$C_{16}H_{24}O_3{}^B$	5	dégradation
267,1955/265.1807	$[M+H]^+$ /$[M-H]^-$	+/-	$C_{16}H_{26}O_3{}^B$	5	dégradation
291,19623	$[M-H]^-$	-	$C_{18}H_{28}O_3{}^B$	5	dégradation
294,2063	$[M+H]^+$	+	$C_{17}H_{27}NO_3{}^B$	5	dégradation
301,2162	$[M+H]^+$	+	$C_{20}H_{28}O_2$	6	dégradation
317,2117	$[M-H]^-$	-	$C_{20}H_{30}O_3{}^B$	7	dégradation
331,1911	$[M-H]^-$	-	$C_{20}H_{28}O_4$	6	dégradation
357, 2036/333,2067	$[M+Na]^+$ /$[M-H]^-$	+/-	$C_{20}H_{30}O_4{}^C$	6	dégradation
421,2349	$[M+Na]^+$	+	$C_{25}H_{34}O_4{}^B$	5	dégradation

A : (Barnes, 1999) ; B : (Blunt and Munro, 2007) ; C : (Elsebai et al., 2015)

c) Solution d'extraits de lipides

Pour la solution d'extraits de lipides (SEL), elle a été préconcentrée donc comporte plus de matière organique, comparativement aux solutions précédentes. Les résultats d'analyses de la SEL sont exposés dans le tableau IV-3 ; des formations, des dégradations et une isomérisation ont été détectées après irradiation. Pour cet échantillon, différentes durées d'irradiation ont été testées 3h, 2j et 3j.

Tout d'abord la formation de composés a été identifiée pour des durées d'irradiation allant de 3h à 3j. Pour la grande majorité des composés, 3h d'irradiation ne sont pas suffisantes pour former les composés. A partir de 2 et 3 j, les composés sont détectables. Pour le composé $C_{22}H_{41}NO$ il a été relevé que l'intensité relative était plus faible à 3j qu'à 2j d'irradiation ; il s'agit probablement d'un arrêt de production et/ou une dégradation après le deuxième jour. Ces composés formés se constituent également de C,H,O et N, comportent des instaurations (2 à 6) et un nombre de carbone allant de 9 à 22. Pour deux d'entre eux ($C_{11}H_{18}O_3, C_{14}H_{25}NO_2$), ils ont déjà été identifiés dans des matrices marines. Les composés formés dans la phase liquide n'ont pas été détectés dans la phase gazeuse car ils sont certainement trop lourds, au contraire des composés détectés par le PTRMS (C1 à C10). La figure V-11 présente les composés émis dans la phase gazeuse pour cet échantillon (ces résultats ont été réalisés par le doctorant Xinke Wang qui a étudié les émissions dans la phase gazeuse pour ce projet). Néanmoins, le fait d'avoir un échantillon concentré et des durées d'irradiation très longues a permis de détecter des formations, ce qui n'a pas pu être le cas pour les échantillons précédents.

D'autre part, la dégradation de composés a été observée ainsi que l'isomérisation d'un composé le $C_{13}H_{23}NO_2$. Certains composés étaient déjà présents dans les échantillons précédents (par exemple, $C_{16}H_{22}O_3$, $C_{20}H_{30}O_3$) d'autres comme le $C_{20}H_{30}O_5$ et le $C_{22}H_{37}NO_9$ sont une découverte dans cet échantillon. La concentration plus importante a permis très certainement de pouvoir détecter des composés dont la concentration était trop faible sur les échantillons précédents. Les résultats d'émission dans la phase gazeuse montrent une production de composés organiques formés de 1 à 10 carbones et correspondant à des molécules carbonylées, des alcènes et une amine. La dégradation observée dans cet échantillon peut être à l'origine de mécanismes conduisant à la formation de composés volatils.

Tableau V-3 : Composés détectés par (+/-) HPLC-MS avant et après irradiation de la solution d'extrait de lipides (SEL) ; Ni : nombre d'insaturation ; tr : temps de rétention

Masse (m/z)	Ionisation	Mode de détection	Formue brute	Ni	Effet de l'irradiation (3h, 2j et 3j)
156,1387	$[M+H]^+$	+	$C_9H_{17}NO$	2	formation, sous 2j < 3j
170,1544	$[M+H]^+$	+	$C_{10}H_{20}NO$	2	formation, sous 2j < 3j
197,1183	$[M-H]^-$	-	$C_{11}H_{18}O_3{}^A$	3	formation, sous 3j
226,1806	$[M+H]^+$	+	$C_{13}H_{23}NO_2{}^B$	2	isomérisation partielle, pics à tr = 9,23 min (premier à tr = 8,85 min), sous 3h < 2j < 3j
236,1628	$[M+Na]^+$	+	$C_{12}H_{23}NO_2$	2	formation, sous 2j < 3j
240,1965	$[M+H]^+$	+	$C_{14}H_{25}NO_2{}^C$	3	formation, sous 3h < 2j < 3j
247,1341	$[M-H]^-$	-	$C_{15}H_{20}O_3{}^A$	6	dégradation
261,1498	$[M-H]^-$	-	$C_{16}H_{22}O_3{}^A$	6	dégradation
282,1709	$[M-H]^-$	-	$C_{15}H_{25}NO_4$	4	formation, sous 3 j
317,2121	$[M-H]^-$	-	$C_{20}H_{30}O_3{}^A$	6	dégradation
336,3270	$[M+H]^+$	+	$C_{22}H_{41}NO$	3	formation sous 3h < 3j < 2j
351,2178	$[M-H]^-$	-	$C_{20}H_{30}O_5{}^A$	6	dégradation
458,2395	$[M-H]^-$	-	$C_{22}H_{37}NO_9$	5	dégradation

A : (Blunt and Munro, 2007) ; B : (Chen et al., 2017) ; C : (Aiello et al., 2009)

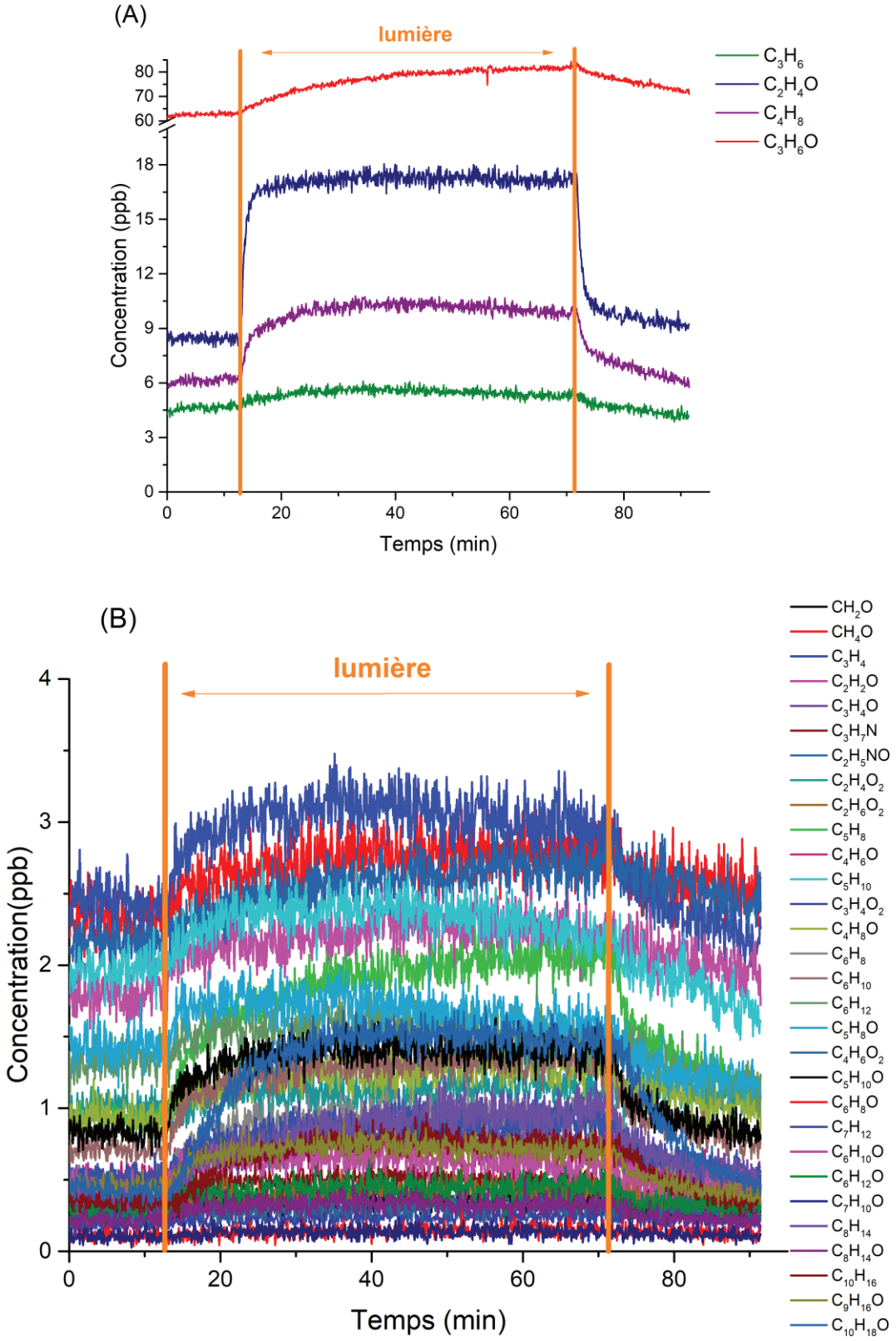


Figure V-11 : Composés détectés par PTR-MS dans la phase gazeuse au cours du temps pendant une expérience d'irradiation de l'échantillon d'extrait de lipides (SEL) ; (A) composés émis les plus concentrés, (B) les moins concentré.

V.2.3 Perspectives

Ce travail complémentaire sur la phase liquide entrouvre la possibilité d'une compréhension de la photochimie à l'origine des émissions observées en phase gazeuse par PTR-MS et donc de la formation de particules associées. L'identification de ces composés détectés et l'analyse de la littérature disponible à leur sujet, sont primordiales pour essayer de proposer des mécanismes réactionnels. Mais ces molécules restent des molécules extrêmement complexes car pour une même formule brute il existe plusieurs isomères qui peuvent potentiellement avoir des propriétés complètement différentes du fait d'un agencement différent des atomes dans la molécule. Par exemple, pour la formule $C_{15}H_{22}O_3$ il existe au minimum 3 isomères avec des groupements fonctionnels différents (figure V-12).

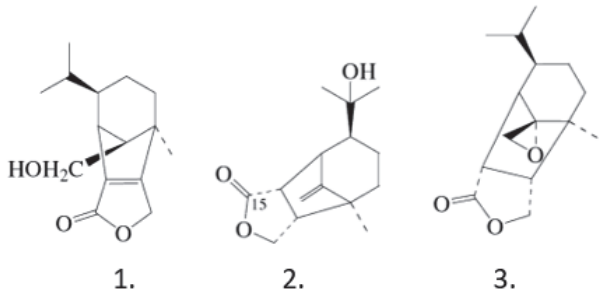


Figure V-12 : Différents isomères de $C_{15}H_{22}O_3$, 1. Drechslerine B ; 2. Drechslerine D ; 3. Drechslerine F (Blunt and Munro, 2007).

V.3 Conclusions

Les différents travaux pendant la campagne de mesures au Cap-Vert ont permis d'étudier sous différents aspects la formation d'aérosols secondaires. Il s'agit de la première mesure visant à évaluer le potentiel de formation d'aérosols secondaires de l'air marin du CVAO. Les expériences d'exposition in situ aux rayons ultraviolets sont complémentaires à de précédentes études de laboratoire (Alpert et al., 2017; Brüggemann et al., 2017), qui démontrent clairement l'existence de processus photosensibilisés à l'interface air/mer en tant que source d'aérosols secondaires marins. Une partie de ces résultats ont été présentés dans deux publications collaboratives en cours de soumission. De plus, l'étude complémentaire dans la phase liquide sur la

photochimie de la matière organique issue de phytoplanctons a permis de récolter des informations sur cette réactivité ; permettant une meilleure compréhension des mécanismes et des molécules responsables des émissions observées en phase gazeuse par PTR-MS et donc de la formation de particules associée. Ces travaux, sur terrain ou à partir d'échantillon semi-naturels (culture de phytoplanctons) complètent les expériences de laboratoire simulant des émissions de composés organiques volatils à partir de solutions synthétiques mimant l'environnement marin et la production de particules associées.

Seawater Analysis by Ambient Mass Spectrometry-Based Seaomics and Implications on Secondary Organic Aerosol Formation

Nicolás Zabalegui,[1,2] Malena Manzi,[1,3] Antoine Depoorter,[4] Nathalie Hayeck,[4&] Marie Roveretto,[4] Chunlin Li,[4#] Manuela van Pinxteren,[5] Hartmut Herrmann,[5] Christian George,[4] and María Eugenia Monge[1*]

[1]Centro de Investigaciones en Bionanociencias (CIBION), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2390, C1425FQD, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

[2]Departamento de Química Inorgánica Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, C1428EGA, Buenos Aires, Argentina.

[3]Departamento de Química Biológica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. Junín 956, C1113AAD, Buenos Aires, Argentina

[4]Université de Lyon 1, Lyon, F-69626, France; CNRS, UMR5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, F-69626, France.

[5]Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. (TROPOS), Atmospheric Chemistry Dept. (ACD), Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany.

[&]Now at the Chemistry Department, Faculty of Arts and Sciences, American University of Beirut, Beirut, Lebanon

[#]Now at the Department of Earth and Planetary Sciences, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel

To be submitted to: *Atmospheric Chemistry and Physics Special Issue: Marine organic matter: from biological production in the ocean to organic aerosol particles and marine clouds (ACP/OS inter-journal SI)*

*Corresponding author.

E-mail: maria.monge@cibion.conicet.gov.ar

Ph: +54 11 4899 5500

Abstract

A transmission mode-direct analysis in real time-quadrupole time of flight-mass spectrometry (TM-DART-QTOF-MS)-based analytical method coupled to multivariate statistical analysis was developed to interrogate lipophilic compounds in seawater samples without the need of desalinization. An untargeted metabolomics approach addressed here as seaomics was successfully implemented to discriminate sea surface microlayer (SML) from underlying water (ULW) samples (n=22, 10 paired samples) collected during a field campaign at the Cape Verde islands in September-October 2017. A panel of 11 ionic species detected in all samples allowed sample class discrimination by means of supervised multivariate statistical models. Tentative identification of these species suggest that saturated fatty acids, peptides, fatty alcohols, halogenated compounds, and oxygenated boron-containing organic compounds may be involved in water-air transfer processes and in photochemical reactions at the water-air interface of the ocean. A subset of SML samples (n=5) were subject to on-site experiments during the campaign using a lab-to-the-field approach to test their secondary organic aerosol (SOA) formation potency. Results from these experiments and the analytical seaomics strategy provide a proof of concept that organic compounds play a key role in aerosol formation processes at the water/air interface.

Keywords: Seaomics, Untargeted Metabolomics, Ambient Mass Spectrometry, DART, Sea Surface Microlayer, Dissolved Organic Matter, Multivariate Statistical Analysis, Secondary Organic Aerosol formation

1 Introduction

Oceans act as sinks and sources for gases and aerosol particles. The ocean surface chemical composition influences physicochemical processes occurring at the air-water interface by connecting the ocean biogeochemistry with the atmospheric chemistry in the marine boundary layer (MBL) (Donaldson and George, 2012). Therefore, understanding how organic compounds of marine origin are influencing the formation of secondary aerosols in the MBL with potential impacts on the radiative fluxes, aerosol hygroscopicity and subsequent cloud condensation nuclei properties is important. It has been suggested that complex photoactive compounds are enhanced at the air-sea interface (Reeser et al., 2009a;Reeser et al., 2009b), inducing abiotic production of volatile organic compounds. For instance, experimental photosensitized reactions at the air-water interface using humic acids as a proxy of dissolved organic matter (DOM), have led to the chemical conversion of linear saturated fatty acids into unsaturated functionalized gas phase products (Ciuraru et al., 2015). Atmospheric photochemistry can even take place in the absence of photosensitizers if the air-water interface is coated with a fatty acid (Rossignol et al., 2016). On a global scale, interfacial photochemistry has recently been proven to serve as an abiotic source of volatile organic compounds comparable to marine biological emissions (Brüggemann et al., 2018).

The sea surface microlayer (SML) covers up to 70% of the Earth's surface and is enriched in DOM, including organic compounds derived from oceanic biota, UV-absorbing humic-like substances, fatty acids, amino acids, proteins, lipids, phenolic compounds, particulate matter, microorganisms (Liss and Duce, 2009;Donaldson and George, 2012), colloids and phytoplankton-exuded aggregates, mainly constituted by lipopolysaccharides (Liss and Duce, 1997;Hunter and Liss, 1977;Bayliss and Bucat, 1975;Liss, 1986;Hardy, 1982;Garabetian et al., 1993;Williams et al., 1986;Schneider and Gagosian, 1985;Gershy, 1983;Guitart et al., 2004;Facchini et al., 2008;Kovac et al., 2002). While the identification of these classes of compounds has been achieved in the past, an improved chemical characterization of the SML and its chemical processing is highly desirable to understand its contribution into atmospheric composition, air quality and climate change (Liss and Duce, 2009).

Metabolomics is the comprehensive analysis and characterization of all small molecules (MW<1500) in a biological system, (Fiehn et al., 2000;Nicholson and Lindon, 2008) such as the marine metabolome. Mass spectrometry (MS) is one of the primary analytical techniques used to explore the metabolome, as it is highly sensitive and versatile for chemical analyses in targeted and untargeted studies (Clendinen et al., 2017;Weckwerth and Morgenthal, 2005). Targeted metabolomics focuses on detecting and quantifying a pre-selected set of metabolites. Conversely, untargeted metabolomics attempts to cover the broadest range of detectable

compounds in a biological system (Viant et al., 2019), to subsequently extract chemical patterns or class fingerprints that can allow sample classification based on metabolite panels without any *a priori* hypotheses. Multivariate statistical techniques compute all compound features (variables) simultaneously with the aim of reducing data dimensionality, finding underlying trends, and isolating feature/metabolite panels relevant to class discrimination (Saccenti et al., 2014). Following compound identification, relative changes of abundances can be analyzed for biological interpretation.

Advancements in new, soft ambient ion generation techniques offer alternative MS-based applications for surface analysis with little to no sample preparation, addressing high-throughput analytical challenges in untargeted metabolomics workflows (Monge et al., 2013;Harris et al., 2011;Clendinen et al., 2017). In particular, direct analysis in real time (DART), (Cody et al., 2005;Gross, 2014;Jones et al., 2014a;Monge and Fernández, 2014) which is a plasma-based ambient ion source, has been successfully applied in untargeted metabolomics studies in different scientific fields (Salter et al., 2011;Ifa et al., 2009;Steiner and Larson, 2009;Fernández et al., 2006;Chernetsova et al., 2010;Hajslova et al., 2011;Cajka et al., 2011;Dove et al., 2012;Jones and Fernández, 2013;Zang et al., 2017), though no studies have been reported up to date exploring oceanic biological systems. In DART-MS, a stream of metastable atomic or molecular species generated within the discharge heated He or N_2, is directed at the sample, and ions are suctioned into the mass spectrometer (Cody et al., 2005). Thermally-desorbed analytes having typically MW<1000, are ionized following atmospheric pressure chemical ionization-like pathways (Cody et al., 2005;Song et al., 2009a;Song et al., 2009b;McEwen and Larsen, 2009). An important advantage of DART compared to electrospray ionization for seawater analysis is that it is less affected by high salt levels (Kaylor et al., 2014;Tang et al., 2004), avoiding desalinization processes that may lead to sample alteration.

In the present work, a transmission mode (TM)-DART-quadrupole time-of-flight (QTOF)-MS-based analytical method was developed to interrogate seawater DOM composition in SML and underlying water (ULW) samples collected during a field campaign at the Cape Verde islands in September-October 2017. An untargeted metabolomics approach, addressed here as seaomics, was implemented to successfully discriminate SML from ULW samples based on a selected panel of 11 ionic species. Tentative identification of the discriminant panel provided insight into the family of compounds that may be involved in water-air transfer processes and photochemical reactions at the water-air interface of the ocean surface. In addition, secondary organic aerosol formation potency from SML interfacial photochemical products was explored during the field campaign using a lab-to-the-field approach. To our knowledge, this is the first

study applying an untargeted TM-DART-QTOF-MS-based seaomics analytical strategy coupled to multivariate statistical analysis to investigate DOM seawater composition.

2 Experimental

2.1 Chemicals

LC-MS grade acetonitrile was purchased from Fisher Chemical (NC, USA). Ultrapure water with 18.2 MΩ·cm resistivity (Thermo Scientific Barnstead Micropure UV ultrapure water system, USA) was used to prepare standard solutions. Commercial seawater (S9883), glucose, xylose, fructose, galactosamine, mannitol, L-glycine, L-alanine, GABA (γ-Aminobutyric acid), L-serine, L-proline, L-valine, L-threonine, L-isoleucine, L-leucine, L-asparagine, L-aspartic acid, L-glutamine, L-glutamic acid, L-methionine, L-histidine, L-phenylalanine, L-arginine, L-tryptophan, 2-amino-4,5-dimethoxybenzoic acid, 2-cyanoguanidine, flecainide acetate, lacosamide, enalapril maleate, 4-bromo-phenol, and mercaptosuccinic acid were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Decanoic acid, docosanoic acid, dodecanoic acid, eicosanoic acid, and octadecanoic acid were purchased from Loradan AB, Inc. (Solna, Sweden). KBr was purchased from Biopack (CABA, Argentina), and phenol was purchased from CARLO ERBA Reagents S.A (Sabadell, Spain).

2.2 Sample Collection at the Cape Verde Field Campaign

Sea Surface Microlayer (SML) samples were manually collected by the traditional glass plate (GP) method (van Pinxteren et al., 2012) and with an automatic catamaran using the same sampling principle as GP, named MarParCat (CAT). The MarPArCat is an autonomous catamaran for sampling the SML on rotating glass plates. Larger quantities of SML samples can be collected with this method in a shorter time period. Underlying water (ULW) samples were collected from 1.0 m sea subsurface during the same time window as SML samples, using both strategies; *i.e.*, manual sampling addressed as GP, and MarParCat (Supplementary Table S1). SML and ULW samples that were collected in the same site are addressed as paired samples (Supplementary Information, Table S1). The samples analyzed in the present study (n=22) were collected between 18/09/2017 and 10/10/2017 and stored at -20 °C until processing. Information related to sampling conditions, sample salinity, pH, and temperature, is provided in Table S1.

2.3 Aerosol Particle Formation Experiments at the Cape Verde Islands

A subset of collected SML seawater samples were subject to on-site experiments using a lab-to-the-field approach to test whether they were photochemically active (Ciuraru et al., 2015). Before each experiment, 100 mL SML sample was conditioned to room temperature and divided

into 12 aliquots. These were centrifuged at 3500 rpm and 4 °C for 25 min to exclude colloids and aggregates (particulate matter), using a 5702R centrifuge (Eppendorf Inc.). Subsequently, 2 mL surface solution was extracted from each centrifugal vessel to isolate closer representations of SML samples considering the dilution factor inherent to the collection process, *i.e.*, SML diluted with ULW contribution, and leading to a total sample volume of 24 mL for subsequent experiments.

Sample irradiation was conducted using a cylindrical quartz cell reactor (2 cm diameter, 10 cm length, and 30 mL volume), half filled with 14 mL of SML solution, thereby recreating an air/water interface with a maximum area of 20 cm^2. Experimental details of the reactor can be found elsewhere (Ciuraru et al., 2015). This quartz reactor was surrounded with UV lamps in a ventilated box, maintaining the system at a relatively constant room temperature. The interface was irradiated by means of 210W actinic UV irradiation peaking at 350 nm (the spectrum is displayed in Figure S1, Supporting Text 1) that was supplied by 7 low pressure mercury UV lamps (Philips) and one extra UV pen ray (UVP, Philips).

This experimental approach allowed reproducing the air-sea exchanges under quiescent conditions and investigating particle formation potentially arising from the reaction between photochemically emitted gaseous products and OH radicals. For this purpose, the quartz cell was continuously flushed with 600 sccm purified air, entraining the air-water interfacial exchanged gaseous products to a Potential Aerosol Mass (PAM) oxidation flow reactor with 254 nm light supply, addressed as OFR_{254}. Particle formation via OH radical photochemistry in the OFR_{254} was monitored using a scanning mobility particle sizer (SMPS, model 3976, TSI) and one extra ultrafine condensation particle counter (UCPC, TSI 3776, d_{50} > 2.5 nm). A description of the OFR_{254} operation and a scheme of the experimental setup are detailed in the Supplementary Information section (Figures S2 and S3). Blank experiments were routinely conducted using ultrapure water (18.2 MΩ·cm resistivity).

2.4 Sample Preparation for DART-MS Analysis

Samples were thawed at 4 °C for 5 h; neither desalination nor filtration was performed. Samples were split in 8 mL aliquots using 15 mL conical tubes and were subsequently frozen at -20 °C until lyophilization. Quality control (QC) samples were prepared by mixing equal volumes of all samples including both collection methods before sample lyophilization (QC_{ALL}) and after metabolite extraction and reconstitution in acetonitrile (QC_{MIX22}). Chemical standard mixtures used for analytical method development and as system suitability samples (SSS) were prepared

in ultrapure water for sugars, and amino acids, in methanol/water mixtures for lipids and by combining all standards from the three families of compounds (Supplementary Information, Table S2). The sample preparation blank was prepared with ultrapure water as follows: fresh ultrapure water was stored for 2 days at -20 °C in a new plastic bottle equivalent to those used for sample collection; subsequently thawed, split in 8 mL aliquots and stored in 15 mL conical tubes at -20 °C until lyophilization. This protocol was also implemented to prepare commercial seawater samples (CSW) that were used for analytical method development. Blanks, QCs, SSS, and samples were lyophilized at 0.280 mBar during 48 h using a Christ Alpha 1-4 Freeze dryer. SML samples, ULW samples, QCs, and SSS were lyophilized with sample blanks in different batches to evaluate possible cross-contamination. Lyophilized samples were shipped from TROPOS (Germany) to CIBION-CONICET (Argentina), where they were stored at -80 °C until TM-DART-QTOF-MS analysis. Metabolite extraction was performed using acetonitrile, and yielding a concentration factor of 6.67. Reconstituted samples were vortex-mixed during 5 min to guarantee efficient extraction, and centrifuged during 10 min at 4861 × g and 20 °C. For each sample, 500 µL of supernatant were collected for further analysis.

2.5 DART-MS Analysis

A DART® SVP ionization source (IonSense Inc., MA, USA) was coupled to a Xevo G2S QTOF mass spectrometer (Waters Corporation, Manchester, UK) by means of a VAPUR® interface flange (IonSense Inc., MA, USA). The DART source was operated with He as the discharge gas heated at 300 °C, and data were acquired in negative ionization mode. A transmission mode (TM)-DART geometry was implemented for sample analysis, setting a distance of 2.5 cm in the rail holding the source. This allowed using the minimum possible DART-to-sample distance to provide the greatest sensitivity (Zang et al., 2017;Jones and Fernández, 2013). Samples were deposited in a stainless-steel mesh that was subsequently placed in a linear rail-based sampler, which was digitally controlled to minimize variance in sample position. Figure S4 illustrates the experimental design for depositing samples in different spots of the mesh to avoid cross-contamination. A protocol for calibrating the mass spectrometer across the range of *m/z* 50-850 using the DART source operated in TM was developed using a mixture of standards prepared in a water-methanol solution (1:1 v/v) that would provide almost equidistant *m/z* peaks. Signals of different adduct ions from 2-cyanoguanidine, enalapril maleate, mercaptosuccinic acid, 2-amino-4,5-dimethoxybenzoic acid, flecainide acetate, and lacosamide were used for the TOF calibration (Supplementary Information, Table S3). Drift correction was performed after data acquisition using stearic acid present as an ambient contaminant. The $[M-H]^-$ adduct ion with

m/z 283.2643 was chosen as a lock mass to have a high degree of accuracy in exact mass measurement. Data were acquired in continuum mode in the range of *m/z* 50-850, and the scan time was set to 1 s. A standard solution of enalapril 3.7 µM was used as an additional SSS and added to each mesh in spot #3 (Figure S4) to evaluate mass accuracy of the $[M-H]^-$ ion at *m/z* 375.1925. The resolving power and mass accuracy of the TM-DART-QTOF-MS system were 23000 fwhm and 0.2 mDa at *m/z* 375.1925, respectively. Twelve spots per mesh were utilized for analysis. Each spot contained 3 droplets of 20 µL of sample, which were dried at room temperature before analysis. The mesh holder was moved at a speed of 0.2 mm s^{-1} for data acquisition. Mesh #1-11 included a solvent (SV) blank (acetonitrile); a commercial seawater control; a sample preparation blank (using ultrapure water); a QC_{MIX22} (pooled QC sample from all reconstituted samples: 10 SML + 12 ULW), and technical triplicates of all samples (Figure S4). As indicated in Figure S4, mesh #12 included QC_{ALL} samples (pooled QC sample from all samples before lyophilization: 10 SML + 12 ULW samples). For TM-DART-QTOF-MS/MS experiments, the product ion mass spectra were acquired with collision cell voltages between 10 and 40 V, depending on the analyte. Ultra-high-purity argon (≥99.999%) was used as the collision gas. Data acquisition and processing were carried out using MassLynx version 4.1 (Waters Corp., Milford, MA, USA). Data were acquired for each spot, and acquisition over each mesh was automatically performed through synchronization between the DART software (IonSense Inc.) and MassLynx (Waters Corp.). System suitability procedures were performed to verify that the method and associated instrumentation were fully functioning before and during the analysis of experimental samples. The mass spectrometry data have been deposited to the MetaboLights public repository, with the data set identifier MTBLS1198.

2.6 Seaomics Data Analysis

Progenesis Bridge (Waters Corp., Milford, MA, USA) was used for data pre-processing. This software allowed defining the lock mass for drift correction after acquisition; and merged the original data into a Gaussian profile. Spectral features (*m/z* values) were further extracted from TM-DART-QTOF-MS data using Progenesis QI version 2.1 (Nonlinear Dynamics, Waters Corp., Milford, MA, USA). An absolute ion intensity filter was applied in the peak picking process for integration, defining a threshold for the aggregate run. Only SML and ULW samples were considered for peak picking. This process yielded 889 features (*m/z*) detected within samples. Subsequently, six features were removed due to high mass defect (potential salts clusters). For correction of inter-mesh effects, a quality control sample-based robust locally estimated scatterplot smoothing (LOESS) signal correction method (Dunn et al., 2011) was applied using QC_{MIX22} samples. This strategy allowed correcting for temporal signal fluctuation of each feature

along the total acquisition time. Subsequently, features with relative standard deviation (RSD) >30% in QC_{MIX22} were discarded, and only those with 5-fold average intensity in samples compared to blanks (*i.e.*, sample preparation blanks and solvent blanks) were retained. Manual curation of features was also performed to eliminate redundancy (isotopic peaks from the same feature), to retain signals with a detected isotopic pattern, and to account for resolution limitations in the peak picking process. Moreover, only those monoisotopic peaks with intensity $>10^3$ in the continuum spectra were retained. The final curated matrix comprised of 51 features (*m/z* values) was normalized by total ion area. Abundance values from technical triplicates were averaged, except for SML GP2 sample, for which only two replicates were considered. The matrices obtained before and after averaging technical replicates (Data Set S1 in the Supplementary Information) were utilized to build unsupervised and supervised multivariate statistical analysis models using MATLAB R2015a (The MathWorks, Natick, MA, USA) with the PLS Toolbox version 8.1 (Eigenvector Research, Inc., Manson, WA, USA). Principal component analysis (PCA) (Richard A. Johnson) and t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE) (Van Der Maaten and Hinton, 2008) techniques were used to track data quality, reduce the data dimensionality, identify potential outliers in the dataset, as well as to identify sample clusters and evaluate the analytical method reproducibility. Orthogonal projection to latent structures-discriminant analysis (oPLS-DA) (Trygg et al., 2007;Bylesjö et al., 2006;Trygg and Wold, 2002;Shrestha and Vertes, 2010) coupled with a genetic algorithm (GA) variable selection method was applied to find a feature panel that maximized classification accuracy for the binary comparison of SML and ULW samples. The selected group of discriminant features had the lowest root-mean-square error of cross-validation (RMSECV) at the conclusion of the GA variable selection process. This process was performed five different times and the selected panel yielded the lowest RMSECV and exhibited largest feature overlap with the other four panels. The parameters for GA were as follows: population size: 64, variable window width: 1, % initial terms (variables): 15, target minimum # of variables: 5, target maximum # of variables: 15, penalty slope: 0.03, maximum generations: 100, % at convergence: 50, mutation rate: 0.005, crossover: double, regression choice: PLS, # of latent variables: 5, cross-validation: contiguous, # of splits: 10, # of iterations: 10, replicate runs: 10. The oPLS-DA model was cross-validated using venetian blinds with 4 data splits, and 1 sample per blind to account for overfitting. Data were preprocessed by autoscaling prior to PCA or oPLS-DA analysis. PCA was also performed to inspect data before and after GA variable selection (*i.e.,* on the curated spectral feature matrix and on the discriminant feature panel). Fold changes were calculated for paired samples for each discriminant feature by comparing sample replicate average values for SML and ULW samples. Wilcoxon Paired Signed Rank Test was used to compare SML with ULW samples (p

<0.05). Median fold changes were calculated for each discriminant feature (Supplementary Information, Table S4).

2.7 Metabolite Identification Procedure

Metabolite identification was attempted for the discriminant features resulting from the GA variable selection process. Elemental formulae were generated based on accurate masses and isotopic patterns, taking into account stringent conditions for isotope ratios. For those cases in which there was overlap between isotopic peaks of different features, the isotopic pattern was not considered for molecular formula generation. In addition, fragmentation patterns obtained from TM-DART-QTOF-MS/MS experiments were used for tentative identification.

3 Results and Discussion

3.1 TM-DART-QTOF-MS-based Method Optimization

Figure 1 illustrates the untargeted TM-DART-QTOF-MS seaomics analytical workflow implemented for the analysis of seawater samples collected during the Cape Verde field campaign. A TM geometry was implemented to analyze samples in a flow-through fashion to increase reproducibility with lower risk of cross contamination (Zhou et al., 2010a;Zhou et al., 2010b;Jones and Fernández, 2013;Perez et al., 2010;Zang et al., 2017;Jones et al., 2014b). The analytical method development involved optimization of the ion source stabilization time, accomplished in 60 seconds; the synchronization between data acquisition and the linear rail control; the selection of He over N_2 to generate the plasma, based on higher sensitivity obtained with the former; the optimization of He temperature set at 300 °C; the selection of acetonitrile for metabolite extraction; the optimization of the solvent volume required for extraction to allow i) maximum metabolite concentration considering that the seawater metabolome is comprised of organic compounds with a wide range of physicochemical properties and levels; and ii) enough sample volume for technical replicates, QCs and tandem MS analysis; and the sample volume deposited on the mesh to maximize signal-to-noise ratio (number of sample droplets and droplet volume). The selected OM extraction method with acetonitrile as extracting solvent favored the analysis of lipophilic compounds. In addition, to enhance the detection of organic acids, the analytical method was optimized operating the DART ion source in negative ionization mode.

3.2 Seawater Sample Fingerprinting

The curated data matrix, comprised of 51 features *i.e.*, *m/z* values, and all sample replicates (Data Set S1 in the Supplementary Information), was used to build a PCA model that

accumulated 62.29% of the total variance in the first two principal components (PCs) (Figure 2). The 2D scores plot illustrated in Figure 2A shows distinguishable separation between acetonitrile blanks, sample preparation blanks, commercial seawater samples and seawater samples collected during the field campaign. Since the maximum data variance in a PCA model is in the direction of the base of eigenvectors of the covariance matrix, the largest differences are given by seawater samples compared to blanks. However, seawater samples from the Cape Verde islands were discriminated from commercial seawater samples. In addition, QC_{MIX22} replicates clustered together, indicating reproducibility in the sample preparation method, high data quality, and adequate performance of the analytical platform. Moreover, overlapping of both type of QC samples (QC_{MIX22} and QC_{ALL}) suggested reproducibility in the sample extraction protocol. Solvent blanks from different mesh and different positions (spots) were clustered together, suggesting negligible cross-contamination in the analysis. Results provided by the t-SNE model (Figure 2B), which is a nonlinear dimensionality reduction technique, were in agreement with those provided by the linear transformation-based technique of PCA and emphasize the reproducibility of the developed analytical method for seawater sample analysis. This was further evidenced by the visualization of sample replicate clusters in a t-SNE model that only included SML and ULW samples (Figure S5).

To investigate the possibility of seawater sample clustering, a PCA model was built with the 51 extracted and curated features for averaged technical replicates of SML and ULW samples. Figure 3A shows the PCA scores plot including the first three principal components that accounted for 43.93%, 25.08%, and 8.40% variance, respectively. No outliers were detected by this analysis and no sample clustering was visualized in the score plot. Thus, sample discrimination was further attempted by means of oPLS-DA coupled to a GA variable selection method to find a reduced set of features that would allow sample classification and class membership prediction. A panel of 11 features with the lowest RMSECV was selected through the GA process. Figure 3B shows the cross-validated prediction plot using the selected feature panel by means of a model that consisted of 5 latent variables that interpreted 82.19% and 95.41% variance from the X- (feature abundances) and Y- (class membership) blocks, respectively. This oPLS-DA model resulted in 100% cross-validated accuracy, sensitivity, and specificity; therefore, there was no sample misclassification. Sample classification was further evaluated by means of a non-supervised method using the 11 discriminant features to discard possible overfitting by the supervised multivariate model. Figure 3C shows certain degree of sample separation into clusters in the PC3 dimension according to the seawater sample collection depth, *i.e.*, SML or ULW.

3.3 SOA formation potency from SML samples

A subset of SML samples (CAT 8, GP 10, CAT 6, CAT 3 and CAT 4) that were analyzed by the TM-DART-QTOF-MS seaomics strategy were also subject to on-site experiments during the field campaign using a lab-to-the-field approach to test their SOA formation potency. The outcome of a typical SML irradiation experiment is illustrated for sample CAT 8 in Figure 4. Different time periods (P) during which experimental parameters were modified along the experiment are indicated in the figure. In the absence of light (before P1), no particle formation was detected downstream of the preconditioned OFR (5.0 ppmv initial O_3 and half-power UV light supply). However, when SML samples were exposed to actinic irradiation (periods P1-P4), particle formation was detected in the OFR_{254}. Moreover, the particle number concentration exhibited OH exposure (OH_{exp})-dependent trends (P2-P3). Gaseous products were probably generated from photosensitized reactions at the SML interface, and subsequently reacted with OH radicals in the OFR_{254}, leading to particle formation.

Because of the difficulty associated to on-site measuring total OHR (OH radical reactivity) from the cell reactor or tracing OH_{exp} in the OFR, we only qualitatively tested the particle generation rates with respect to various oxidation degrees by changing the UV light intensity or O_3 concentration in the OFR. Assuming that photochemistry occurring at the SML interface was at steady-state, air-water exchanged gaseous products were constantly entrained into the OFR, and the estimated particle generation rates/OH_{exp} for each period followed the trend: P1<P4<P2<P3. During P1, particle concentration gradually increased with SML illumination, and final number concentration exceeded 8×10^3 cm^{-3}. These particles exhibited a median diameter of several nanometers at the edge of the lower 10 nm size limit of the SMPS detection system, thus measuring the particle size distribution was not possible. During P2, UV light intensity was doubled in the OFR by turning all lamps on. A particle burst was detected with the UCPC, with a shift towards larger particle sizes. The oxidation capacity in the OFR was further enhanced by supplying additional external O_3 (initial mixing ratio of 7.0 ppmv). Total particle concentration decreased while larger particles were formed. During P4, one UV lamp in the OFR was turned off, and a sharp decrease in particle concentration was observed, but the final concentration was still higher than during P1 (Figure 4). Particle formation was observed for CAT 8 and GP 10 SML samples. Results from the atmospheric simulation experiments conducted on SML samples were in agreement with previous laboratory studies that demonstrated air-sea interfacial driven chemistry as a source of marine secondary aerosol (Roveretto et al., 2019;Ciuraru et al., 2015;Fu et al., 2015).

3.4 Discriminant Compound Identification & Role in Aerosol Particle Formation

Compound identification was attempted for the 11 features of the discriminant panel. The coupling of the DART source to a high-resolution mass spectrometer allowed generating elemental formulae for unknown compounds, which together with tandem MS capability contributed to their identification. Figure S6 shows the high resolution continuum mass spectra obtained for each of the discriminant features detected in all samples and obtained from the GA selection process. The analysis of fragment ions detected in tandem MS experiments together with neutral loss analysis provided information regarding functional groups and contributed to filter molecular formulae obtained by accurate mass, and isotopic pattern analysis. Table 1 describes the ionic species associated to the discriminant features and their corresponding molecular formulae, and provides information of product ions, and neutral and/or radical losses identified in TM-DART-QTOF-MS/MS experiments. In addition, the table includes the family of compounds identified with a certain confidence level. In general, discriminant features comprised saturated fatty acids, fatty alcohols, peptides, brominated compounds and boron-containing organic compounds.

An expected limitation of TM-DART-QTOF-MS analysis was associated to spectral overlap; thus, in some cases the isotopic pattern was not considered for compound identification. However, two different quadrupole mass windows of 6 and 1 Da were used in tandem MS experiments to mitigate this problem. The mass window of 6 Da allowed investigating the complete isotopic profile with high sensitivity at expense of lower selectivity than the narrower mass window. In contrast, the mass window of 1 Da provided more confidence in the identification of product ions with higher selectivity at the expense of lower sensitivity than the broader mass window. In cases of low precursor ion intensity or quadrupole co-selection, MS/MS spectra were not collected (Table 1).

Different types of species were generated for desorbed and ionized analytes (M) by the plasma-based source operated in negative mode, including $[M-H]^-$, $[M]^-$ and $[M]^{-\bullet}$ ionic species. The generation of a radical anion, $[M]^{-\bullet}$, was suggested for feature # 4 based on the product ions detected in tandem MS experiments and the generated molecular formulae. Based on the tentative identification of feature # 4, additional experiments were performed with chemical standards including a dicarboxylic acid (succinic acid) and saturated fatty acids under the same experimental conditions as for seawater sample analysis. Different ionic species were detected in these experiments except for radical anions. However, literature evidence suggests the production of radical anions based on electron capture mechanisms occurring in He-based plasma sources (Cody and Dane, 2016;Bridoux and Machuron-Mandard, 2013;Jorabchi et al., 2013).

Based on the analysis of the isotopic patterns and tandem MS results, several features were identified as oxygenated boron-containing organic compounds. In these compounds, the boron atom is speculated to be functionalized with saturated fatty acids yielding tetra coordinated boron esters that would generate $[M]^-$ anions. Boron-containing compounds are known to be ubiquitous in vascular plants, marine algal species, and microorganisms (Dembitsky et al., 2002). Four out of five features identified as boron-containing organic compounds functionalized with saturated fatty acids as well as features identified as fatty alcohols were enriched in SML samples compared to ULW samples (Table S4).

Compounds having a bromine atom in their molecular formula were also tentatively identified in the discriminant panel and are suggested to be halogenated compounds rather than bromine adduct ions. This hypothesis is based on the results yielded by the comparative analysis of a saturated acetonitrile solution with KBr and 2 mM phenol and the analysis of an acetonitrile solution of 4-bromo-phenol (Figure S7), used as model compounds. The $[M-H]^-$ ion was detected in the analysis of 4-bromo-phenol, but the $[M+Br]^-$ adduct ion was not observed for the KBr saturated solution containing phenol. The two features (# 21 and 34) that were identified as halogenated compounds were enriched in SML samples (Table S4). Possible sources of halogenated compounds in SML samples are photochemical reactions occurring at the water/air interface (Roveretto et al., 2019;Donaldson and George, 2012). It is worth noting that organic compounds identified in the discriminant panel may have derived both from the secreted (exometabolome) and/or intracellular metabolites (endometabolome) of biological organisms such as algal species and microorganisms present in seawater.

Putative identification of the discriminant panel capable of differentiating SML from ULW samples provides further evidence to support secondary organic aerosol (SOA) formation detected with the lab-to-the-field approach during the campaign. The PCA scores plot illustrated in Figure 5 shows that SML samples were not distinguished based on the collection method, *i.e.,* GP or CAT, and points out those SML samples that were also evaluated for SOA formation during the field campaign. As previously discussed, two of these SML samples (CAT8 and GP10) yielded SOA formation (Figure 4). Further analysis on samples analyzed by both TM-DART-QTOF-MS and the lab-to-the-field approach suggest differences in compound concentration levels between SML samples that led to SOA formation from those that did not (Figure S8, Table S5). Figure S8A shows that PC2 clearly separates samples according to SOA formation. Those features that mainly contribute to sample class separation with largest absolute values in the loadings plot associated to PC2, and illustrated in Figure S8B, were putatively identified as boron-containing organic compounds (Table S5). Despite the limitations associated with the low number of samples used to perform statistical analysis, results suggest that SML samples that led to particle

formation were enriched on boron-containing organic compounds and other unidentified molecules (Table S5). These results provide a proof of concept that organic compounds play a key role in aerosol formation process at the water/air interface.

4 Conclusions

An untargeted TM-DART-QTOF-MS-based analytical method coupled to multivariate statistical analysis allowed analyzing organic compounds present in SML and ULW seawater samples collected during a field campaign at the Cape Verde islands, without the need of desalinization. This seaomics approach was successfully implemented to discriminate SML from ULW samples. Tentative identification of the discriminant metabolite panel suggests that halogenated compounds, fatty alcohols, and oxygenated boron-containing organic compounds may be involved in water-air transfer processes and in photochemical reactions at the water-air interface of the ocean. Combined results from TM-DART-QTOF-MS and on-site SOA formation testing experiments on SML samples, suggest that organic compounds enriched at the water/air interface play a key role in aerosol formation process. This strategy, implemented for the first time in this collaborative study, provides new opportunities for improving the characterization of seawater OM content, and discovering compounds involved in aerosol formation processes.

Author contributions

MEM, MVP, HH, and CG designed the collaborative study. MVP and HH designed sample collection methods. MM processed samples until storage at -80°C. MEM, MM and NZ developed the TM-DART-MS-based seaomics strategy and analyzed the data. MEM, NZ, MM, AD, NH and CG contributed to optimize the TM-DART-MS-based analytical method. NZ and MM conducted TM-DART-MS and MS/MS experiments. MR, CL and CG conducted on-site aerosol particle formation experiments. MEM, NZ and CG wrote the manuscript. All authors revised the manuscript.

Acknowledgements

M.E.M. is a research staff member from CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina). Funding is acknowledged to the Marie Skłodowska-Curie action of the program Research and Innovation Staff Exchange (RISE), Horizon 2020, H2020-MSCA-RISE-2015, which financed the European network entitled "MARSU", acronym of MARine atmospheric Science Unravelled: Analytical and mass spectrometric techniques development

and application. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation
programme under grant agreement N°690958. Funding from the National Mass Spectrometry System (SNEM), CONICET and MINCyT (project E-AC12), as well as from the Leibniz Association SAW project MarParCloud (SAW-2016-TROPOS-2) is gratefully acknowledged. Nadja Triesch and Sebastian Zeppenfeld of TROPOS ACD are acknowledged for their support during SML collection and sample preparation. Coretta Bauer Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ is acknowledged for assisting with sample lyophilization.

Figure Captions

Figure 1. Scheme illustrating the analytical strategy implemented at CIBION-CONICET for the analysis of seawater samples using TM-DART-QTOF-MS.

Figure 2. (**A**) PCA scores plot showing the first two principal components, and (**B**) bi-dimensional t-SNE plot of seawater samples (circles) and solvent blanks (squares). WB: sample preparation blanks using ultrapure water (green), QC_{ALL}: Pooled sample from all seawater samples before lyophilization (purple), QC_{MIX22}: Pooled sample from all reconstituted seawater samples (pink), SML: Sea surface microlayer water samples (light blue), ACN: Acetonitrile (orange), CSW: Commercial seawater samples (gold), ULW: Underlying water samples (black). PCA and t-SNE models were built using the 51 extracted features and all replicates were included.

Figure 3. (**A**) PCA scores plot showing the first three principal components of sea surface microlayer samples (SML, light blue) and ultralow seawater samples (ULW, black). PCA was done based on 51 extracted features with averaged values from technical replicates. Accounted variance: PC 1, 43.93%; PC 2, 25.08%; PC 3, 8.40%. (**B**) Cross-validated (CV) prediction plot of orthogonal projection to latent structures-discriminant analysis (oPLS-DA) model of SML samples (light blue) and ULW samples (black). The model consisted of 5 LVs with 82.19% and 95.41% total captured X-block and Y-block variances, respectively. The CV accuracy, sensitivity and specificity were 100%. (**C**) PCA scores plot showing the first three principal components of SML samples (light blue) and ULW samples (black). PCA was done based on 11 discriminant features selected by the genetic algorithm. Variance accounted for PC 1, 44.22%; PC 2, 17.44%; and PC 3, 11.92%

Figure 4. Irradiation experiment for SML CAT 8 sample in a quartz cell and subsequent particle formation from the SML interfacial gaseous products via OH radical photochemistry in the OFR. (A) O_3 mixing ratio and humidity in the OFR, (B) particle concentration measured by CPC, and (C) particle size distribution profiles scanned by SMPS downstream of the OFR. The yellow shaded area represents the time period in which the quartz cell containing the concentrated SML sample was illuminated. P1-P4 corresponds to different operations to the OFR in varying oxidation degrees to the gaseous products from the quartz cell.

Figure 5. Bi-dimensional PCA score plot for SML samples using the matrix with 51 features for averaged technical replicates. Samples that were evaluated for particle formation during the Cape Verde field campaign are indicated with circles (led to SOA formation) and triangles (did not lead to SOA formation).

Table 1: Identification of discriminant features based on accurate mass (a), isotopic pattern (b), and MS/MS experiments (c). Features with p <0.05 are highlighted in red (Wilcoxon Paired Signed Rank Test). Fold change trends in binary comparisons are indicated with arrows, (↑): increased levels, and (↓): decreased levels.

ID[1]	*m/z*[2]	Ion type	MS	Tandem MS Experiments			Tentative MF for Detected Ionic Species; Δm/mDa	Criteria to obtain MF: a) exact mass b) isotopic pattern c) MS/MS information	Tentative ID: Main Class (Sub Class)	Fold Change Trend
			Experimental *m/z*	*m/z* of Ions detected in MS/MS spectra (MF[3] of fragment ion; Δm/mDa)	Mass Loss[4] (MF; Δm/mDa)	Quadrupole mass window				
4	258.1835	$[M]^{-\cdot}$ / $[M-H]^-$	258.1794	258.1794 ($C_{14}H_{26}O_4$; -6.5)	16.9991 (OH; -3.6) 43.9925 (CO_2; -2.7)	~ 6 Da & 1 Da	1:$C_{14}H_{26}O_4$; -6.5 2:$C_{12}H_{24}N_3O_3$; 1.7	a, c	1:Fatty Acids and Conjugates (Dicarboxylic Acid) 2:Dipeptide	↓
				241,1805 ($C_{14}H_{25}O_3$; 0.1)	43.9890 (CO_2; -0.8)					
				225.1861 ($C_{14}H_{25}O_2$; 0.6)	42.0467 (C_3H_6; -0.3)					
				214.1868 ($C_{13}H_{26}O_2$; -6.5)						
				197.1915 ($C_{13}H_{25}O$; 1.0)						
				183.1402 ($C_{11}H_{19}O_2$; 1.7)						
				169.1218 ($C_{10}H_{17}O_2$; -1.1) 155.1105 ($C_9H_{15}O_2$; 3.3) 141.0933 ($C_8H_{13}O_2$; 1.7) 127.0738 ($C_7H_{11}O_2$; -2.1) 113.0614 ($C_6H_9O_2$; 1.1) 99.0463 ($C_{10}H_{17}O_2$; 1.7)	14.0109 - 14.0195 (CH_2, -4.8 - 3.8)					
5	275.1652	$[M-H]^-$	275.1640	275.1652 ($C_{17}H_{23}O_3$; 0.5)	43.9899 (CO_2; 0.1)	~ 6 Da & 1 Da	$C_{17}H_{23}O_3$; 0.5	a, b, c	Fatty Alcohols	↑
				231.1741 ($C_{16}H_{23}O$; -0.8)	56.0633 (C_4H_8; 0.7)					
				175.1153						
17	455.4106	$[M-H]^-$	455.4122	Co-selection in quadrupole (1 Da mass window) limits interpretation	-	-	1:$C_{28}H_{55}O_4$; 2.2 2:$C_{24}H_{51}N_6O_2$; 3.3	a, b	NO ID	↑

21	512.2138	$[M]^-$ / $[M-H]^-$	512.2135	283.2629 ($C_{18}H_{35}O_2$; -0.8)	-	~ 6 Da & 1 Da	$C_xH_yO_zBN_wF_dP_jS_kCl_rBr$ x:[31-12];y:[34-47];z:[0-7];w:[1-9];d:[0-6];j:[0-3];k:[0-2];r:[0-1]; 2.6	a, b, c	Brominated compound	↑
				255.2317 ($C_{16}H_{31}O_2$; -0.7)						
				227.2007 ($C_{14}H_{27}O_2$; -0.4)						
				78,9186 (Br, 0.4)						
25	557.4069	$[M-H]^-$	557.4033	Co-selection in quadrupole (1 Da mass window) limits interpretation	-	-	$C_{31}H_{57}O_8$; 1.6	a, b	NO ID	↓
28	639.4312	$[M]^-$	639.4299	400.2036/401.2002 ($C_{22}H_{30}BO_4S$; 4.4)	-	~ 6 Da & 1 Da	$C_{38}H_{60}BO_5S$; 4.4	a, b, c	Boron-containing organic compound	↑
				283.2672 ($C_{18}H_{35}O_2$; 3.5)						
				281.2526 ($C_{18}H_{33}O_2$; 4.5)						
				255.2368 ($C_{16}H_{31}O_2$; 4.4)						
				227.2048 ($C_{14}H_{27}O_2$; 3.7)						
31	653.5088	$[M]^-$	653.5186	428.3046/429.3061		~ 6 Da & 1 Da	$C_{37}H_{70}BO_8$; 2.2	a, b, c	Boron-containing organic compound	↑
				382.2994/383.2968 ($C_{21}H_{40}BO_5$; -0.1)	270.2196 ($C_{16}H_{30}O_3$; 0.1)					
				368.2353						
				354.2714/355.2659 ($C_{19}H_{36}BO_5$; 0.3)	298.2505 ($C_{18}H_{34}O_3$; -0.3)					
				326.2000/327.1988						
				297.2426 ($C_{18}H_{33}O_3$; -0.4)						
				283.2637 ($C_{18}H_{35}O_2$; 0.0)						
				269.2120 ($C_{16}H_{29}O_3$; 0.3)						
				255.2327 ($C_{16}H_{31}O_2$; 0.3)						
				241.1799 ($C_{14}H_{25}O_3$; -0.5)						
				227.2015 ($C_{14}H_{27}O_2$; 0.6)						
				116.0399/117.0365 ($C_3H_6BO_4$; 0.7)						
				71.0142 ($C_3H_3O_2$; 1.6)						
33	667.5346	$[M]^-$	667.5333	400.2886/401.2694 ($C_{20}H_{38}BO_7$; -1.7)		~ 6 Da & 1 Da	$C_{38}H_{72}BO_8$; 1.9	a, b, c	Boron-containing organic compound	↑
				428.3062/429.3033 ($C_{22}H_{42}BO_7$; 0.9)						
				410.2963/411.2922 ($C_{22}H_{40}BO_6$; 0.4)	256.2422 ($C_{16}H_{32}O_2$; 2.0)					

				400.2017/401.1998 (interference)						
				370.2647/371.2611 ($C_{19}H_{36}BO_6$; 0.6)						
				283.2643 ($C_{18}H_{35}O_2$; 0.6)						
				255.2328 ($C_{16}H_{31}O_2$; 0.7)						
				227.2014 ($C_{14}H_{27}O_2$; 0.4)						
				116.0400/117.0365 ($C_3H_6BO_4$; 0.6)						
				117.0134 ($C_4H_5O_4$; -5.4)						
				78.9189/80.9168 (Br; 0.7)						
				75.0083 ($C_2H_3O_3$; -0.2)						
				71.0138 ($C_3H_3O_2$; 0.6)						
34	675.4587	$[M-H]^-$	675.4571	315.2525	-	~ 6 Da & 1 Da	$C_{41}H_{72}SBr$; 3.3	a, b, c	Brominated compound	↑
				283.2677 ($C_{18}H_{35}O_2$; 0.4)						
				78.9205 (Br; 0.3)						
43	751.6276	$[M]^-$	751.6260	Co-selection in quadrupole (1 Da mass window) limits interpretation	-	-	$C_{44}H_{84}BO_8$; 1.8	a, b	Boron-containing organic compound	↓
49	795.7092	$[M-H]^-$	795.7068	Co-selection in quadrupole (1 Da mass window) limits interpretation	-	-	$C_{49}H_{95}O_7$; 0.4	a, b	NO ID	↓

[1]Feature code, [2]*m/z* value obtained from Progenesis QI, [3]Molecular Formula, [4]Possible neutral losses are indicated in parentheses

Figures

Figure 1

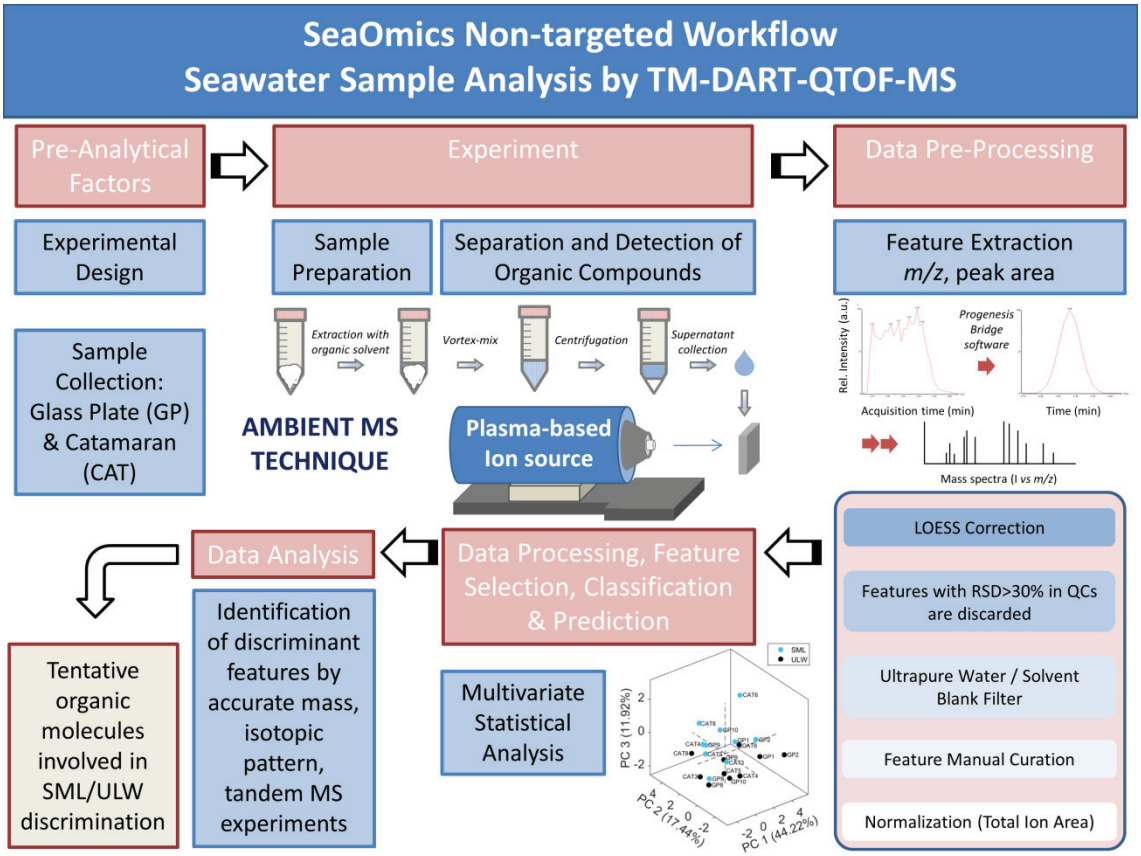


Figure 2

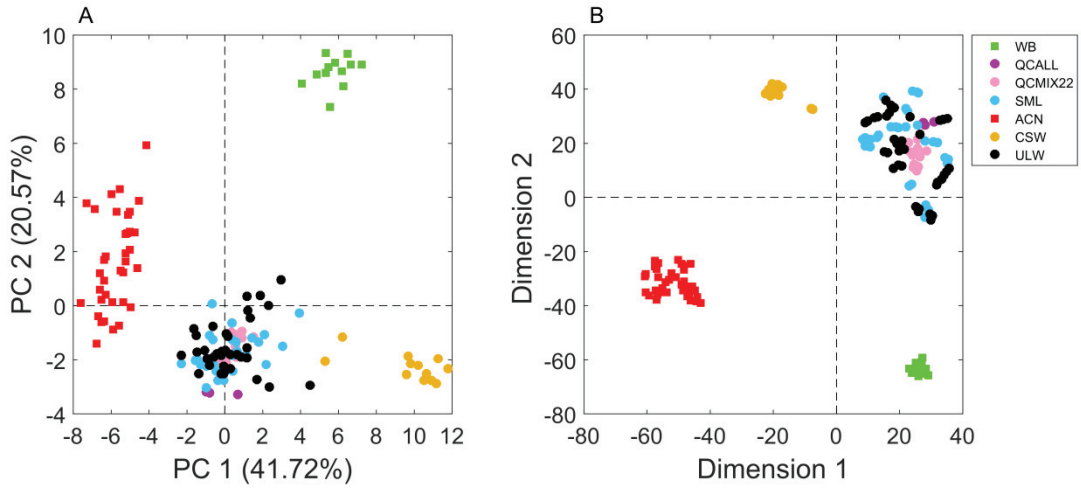


Figure 3

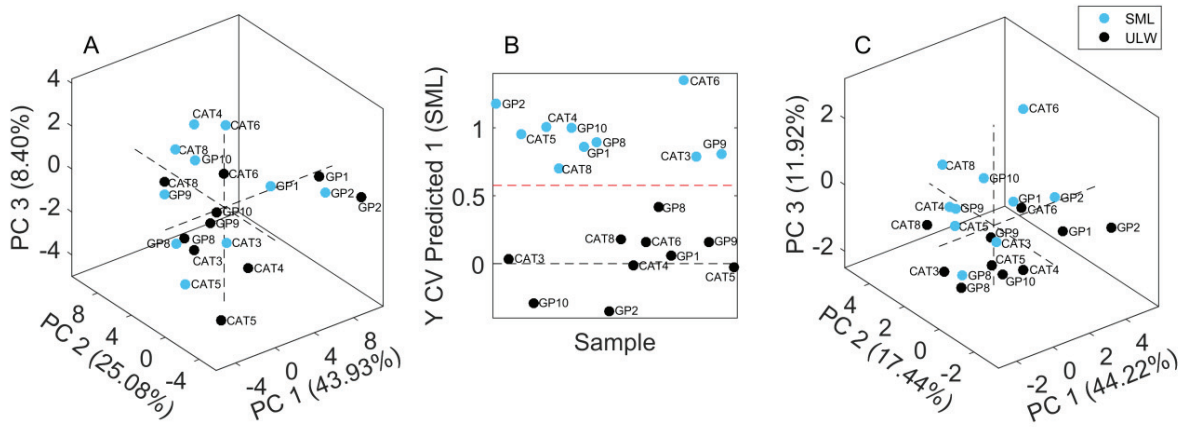


Figure 4

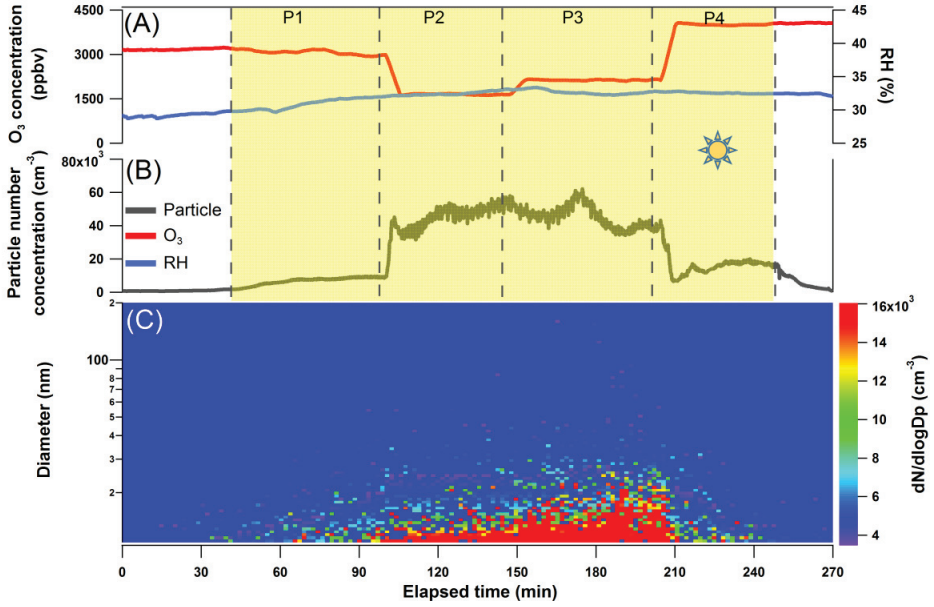
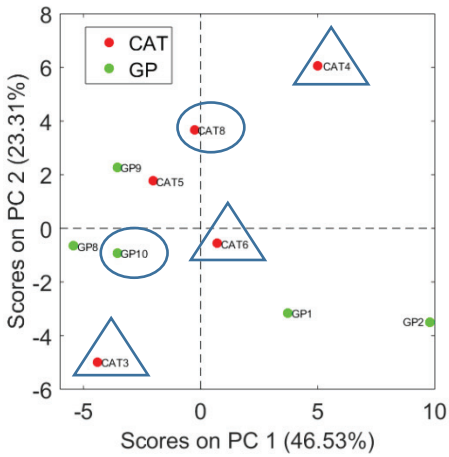


Figure 5



References

Bayliss, N. S., and Bucat, R. B.: Photolysis of Aqueous Nitrate Solutions, Aust J Chem, 28, 1865-1878, 1975.

Bridoux, M. C., and Machuron-Mandard, X.: Capabilities and limitations of direct analysis in real time Orbitrap mass spectrometry and tandem mass spectrometry for the analysis of synthetic and natural polymers, Rapid Commun. Mass Spectrom., 27, 2057-2070, http://dx.doi.org/10.1002/rcm.6664, 2013.

Brüggemann, M., Hayeck, N., and George, C.: Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols, Nature Communications, 9, 2101, http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-04528-7, 2018.

Bylesjö, M., Rantalainen, M., Cloarec, O., Nicholson, J. K., Holmes, E., and Trygg, J.: OPLS discriminant analysis: combining the strengths of PLS-DA and SIMCA classification, J. Chemom., 20, 341-351, http://dx.doi.org/10.1002/cem.1006, 2006.

Cajka, T., Riddellova, K., Tomaniova, M., and Hajslova, J.: Ambient mass spectrometry employing a DART ion source for metabolomic fingerprinting/profiling: a powerful tool for beer origin recognition, Metabolomics, 7, 500-508, http://dx.doi.org/10.1007/s11306-010-0266-z, 2011.

Ciuraru, R., Fine, L., van Pinxteren, M., D'Anna, B., Herrmann, H., and George, C.: Photosensitized production of functionalized and unsaturated organic compounds at the air-sea interface, Sci. Rep., 5, 12741, http://dx.doi.org/10.1038/srep12741, 2015.

Clendinen, C. S., Monge, M. E., and Fernandez, F. M.: Ambient mass spectrometry in metabolomics, Analyst, 142, 3101-3117, http://dx.doi.org/10.1039/c7an00700k, 2017.

Cody, R. B., Laramee, J. A., and Durst, H. D.: Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions, Anal. Chem., 77, 2297-2302, http://dx.doi.org/10.1021/ac050162j, 2005.

Cody, R. B., and Dane, A. J.: Dopant-assisted direct analysis in real time mass spectrometry with argon gas, Rapid Commun. Mass Spectrom., 30, 1181-1189, http://dx.doi.org/10.1002/rcm.7552, 2016.

Chernetsova, E. S., Bochkov, P. O., Ovcharov, M. V., Zhokhov, S. S., and Abramovich, R. A.: DART mass spectrometry: a fast screening of solid pharmaceuticals for the presence of an active ingredient, as an alternative for IR spectroscopy, Drug Testing and Analysis, 2, 292-294, http://dx.doi.org/doi:10.1002/dta.136, 2010.

Dembitsky, V. M., Smoum, R., Al-Quntar, A. A., Ali, H. A., Pergament, I., and Srebnik, M.: Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms, Plant Science, 163, 931-942, http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9452(02)00174-7, 2002.

Donaldson, D. J., and George, C.: Sea-Surface Chemistry and Its Impact on the Marine Boundary Layer, Environmental Science & Technology, 46, 10385-10389, http://dx.doi.org/10.1021/es301651m, 2012.
Dove, A. D. M., Leisen, J., Zhou, M., Byrne, J. J., Lim-Hing, K., Webb, H. D., Gelbaum, L., Viant, M. R., Kubanek, J., and Fernández, F. M.: Biomarkers of Whale Shark Health: A Metabolomic Approach, PloS one, 7, e49379, http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0049379, 2012.
Dunn, W. B., Broadhurst, D., Begley, P., Zelena, E., Francis-McIntyre, S., Anderson, N., Brown, M., Knowles, J. D., Halsall, A., Haselden, J. N., Nicholls, A. W., Wilson, I. D., Kell, D. B., and Goodacre, R.: Procedures for large-scale metabolic profiling of serum and plasma using gas chromatography and liquid chromatography coupled to mass spectrometry, Nat. Protoc., 6, 1060-1083, http://dx.doi.org/10.1038/nprot.2011.335, 2011.
Facchini, M. C., Rinaldi, M., Decesari, S., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Flanagan, R., Nilsson, E. D., de Leeuw, G., Martino, M., Woeltjen, J., and O' Dowd, C. D.: Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates, Geophysical Research Letters, 35, L17814 2008.
Fernández, F. M., Cody, R. B., Green, M. D., Hampton, C. Y., McGready, R., Sengaloundeth, S., White, N. J., and Newton, P. N.: Characterization of Solid Counterfeit Drug Samples by Desorption Electrospray Ionization and Direct-analysis-in-real-time Coupled to Time-of-flight Mass Spectrometry, ChemMedChem, 1, 702-705, http://dx.doi.org/doi:10.1002/cmdc.200600041, 2006.
Fiehn, O., Kopka, J., Dormann, P., Altmann, T., Trethewey, R. N., and Willmitzer, L.: Metabolite profiling for plant functional genomics, Nat. Biotechnol., 18, 1157-1161, http://dx.doi.org/10.1038/81137, 2000.
Fu, H., Ciuraru, R., Dupart, Y., Passananti, M., Tinel, L., Rossignol, S., Perrier, S., Donaldson, D. J., Chen, J., and George, C.: Photosensitized Production of Atmospherically Reactive Organic Compounds at the Air/Aqueous Interface, J. Am. Chem. Soc., 137, 8348-8351, http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b04051, 2015.
Garabetian, F., Romano, J. C., Paul, R., and Sigoillot, J. C.: Organic matter composition and pollutant enhancement of sea surface microlayer material inside and outside of sliks Marine Chemistry, 35, 323-329, 1993.
Gershy, R. M.: Characterization of seawater organic matter carried by bubble-generated aerosols Limnology and Oceanography, 28, 309-319, 1983.
Gross, J. H.: Direct analysis in real time-a critical review on DART-MS, Anal. Bioanal. Chem., 406, 63-80, http://dx.doi.org/10.1007/s00216-013-7316-0, 2014.
Guitart, C., Garcia-Flor, N., Dachs, J., Bayona, J. M., and Albaiges, J.: Evaluation of sampling devices for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface microlayer coastal waters Marine Pollution Bulletin, 48, 961-968, 2004.
Hajslova, J., Cajka, T., and Vaclavik, L.: Challenging applications offered by direct analysis in real time (DART) in food-quality and safety analysis, TrAC,Trends Anal. Chem., 30, 204-218, http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2010.11.001, 2011.
Hardy, J. T.: The sea-surface microlayer: biology, chemistry and anthropogenic enrichment Progress in Oceanography, 11, 307-328, 1982.
Harris, G. A., Galhena, A. S., and Fernandez, F. M.: Ambient Sampling/Ionization Mass Spectrometry: Applications and Current Trends, Anal. Chem., 83, 4508-4538, http://dx.doi.org/10.1021/ac200918u, 2011.
Hunter, K. A., and Liss, P. S.: The Input of Organic Material to Oceans - Air-Sea Interactions and Organic Chemical Composition of Sea-Surface Marine Chemistry, 5, 361-379, 1977.
Ifa, D. R., Jackson, A. U., Paglia, G., and Cooks, R. G.: Forensic applications of ambient ionization mass spectrometry, Anal. Bioanal. Chem., 394, 1995-2008, http://dx.doi.org/10.1007/s00216-009-2659-2, 2009.
Jones, C. M., and Fernández, F. M.: Transmission mode direct analysis in real time mass spectrometry for fast untargeted metabolic fingerprinting, Rapid Commun. Mass Spectrom., 27, 1311-1318, http://dx.doi.org/10.1002/rcm.6566, 2013.

Jones, C. M., Monge, M. E., and Fernandez, F. M.: Metabolite profiling by direct analysis in real-time mass spectrometry, Methods in molecular biology, 1198, 275-289, http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-1258-2_18, 2014a.
Jones, C. M., Monge, M. E., and Fernandez, F. M.: Metabolite profiling by direct analysis in real-time mass spectrometry, in: Methods Mol. Biol., Mass Spectrometry Methods in Metabolomics, Humana Press USA, 275-289, 2014b.
Jorabchi, K., Hanold, K., and Syage, J.: Ambient analysis by thermal desorption atmospheric pressure photoionization, Anal. Bioanal. Chem., 405, 7011-7018, http://dx.doi.org/10.1007/s00216-012-6536-z, 2013.
Kaylor, A., Dwivedi, P., Pittman, J. J., Monge, M. E., Cheng, G., Li, S., and Fernandez, F. M.: Plasma-spray ionization (PLASI): a multimodal atmospheric pressure ion source for liquid stream analysis, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 25, 1788-1793, http://dx.doi.org/10.1007/s13361-014-0948-2, 2014.
Kovac, N., Bajt, O., Faganeli, J., Sket, B., and Orel, B.: Study of macroaggregate composition using FT-IR and H-1-NMR spectroscopy, Marine Chemistry, 78, 205-215, 2002.
Liss, P. S.: The chemistry of near-surface seawater, in: Dynamic processes in the chemistry of the upper ocean, edited by: Chesselet, R., Plenum, New York, 41-51, 1986.
Liss, P. S., and Duce, R. A.: The Sea Surface and Global Change, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
Liss, P. S., and Duce, R. A.: The sea surface and global change. xv, 519p. Cambridge University Press, 1997. Price£60.00, 05/11 ed., Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 3, Cambridge University Press, 918-918 pp., 2009.
McEwen, C. N., and Larsen, B. S.: Ionization Mechanisms Related to Negative Ion APPI, APCI, and DART, J. Am. Soc. Mass Spectr., 20, 1518-1521, http://dx.doi.org/10.1016/j.jasms.2009.04.010, 2009.
Monge, M. E., Harris, G. A., Dwivedi, P., and Fernandez, F. M.: Mass spectrometry: recent advances in direct open air surface sampling/ionization, Chem. Rev., 113, 2269-2308, http://dx.doi.org/10.1021/cr300309q, 2013.
Monge, M. E., and Fernández, F. M.: An Introduction to Ambient Ionization Mass Spectrometry, in: Ambient Ionization Mass Spectrometry, edited by: Domin, M. A., and Cody, R. B., The Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, 2014.
Nicholson, J. K., and Lindon, J. C.: Systems biology: Metabonomics, Nature, 455, 1054-1056, http://dx.doi.org/10.1038/4551054a, 2008.
Perez, J. J., Harris, G. A., Chipuk, J. E., Brodbelt, J. S., Green, M. D., Hampton, C. Y., and Fernandez, F. M.: Transmission-mode direct analysis in real time and desorption electrospray ionization mass spectrometry of insecticide-treated bednets for malaria control, Analyst, 135, 712-719, http://dx.doi.org/10.1039/b924533b, 2010.
Reeser, D. I., George, C., and Donaldson, D. J.: Photooxidation of Halides by Chlorophyll at the Air-Salt Water Interface, Journal of Physical Chemistry A, 113, 8591-8595, http://dx.doi.org/10.1021/jp903657j, 2009a.
Reeser, D. I., Jammoul, A., Clifford, D., Brigante, M., D'Anna, B., George, C., and Donaldson, D. J.: Photoenhanced Reaction of Ozone with Chlorophyll at the Seawater Surface, Journal of Physical Chemistry C, 113, 2071-2077, http://dx.doi.org/10.1021/jp805167d, 2009b.
Richard A. Johnson, D. W. W.: Applied Multivariate Statistical Analysis, New Jersey,
Rossignol, S., Tinel, L., Bianco, A., Passananti, M., Brigante, M., Donaldson, D. J., and George, C.: Atmospheric photochemistry at a fatty acid–coated air-water interface, Science, 353, 699, http://dx.doi.org/10.1126/science.aaf3617, 2016.
Roveretto, M., Li, M., Hayeck, N., Brüggemann, M., Emmelin, C., Perrier, S., and George, C.: Real-Time Detection of Gas-Phase Organohalogens from Aqueous Photochemistry Using Orbitrap Mass Spectrometry, ACS Earth and Space Chemistry, 3, 329-334, http://dx.doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00209, 2019.
Saccenti, E., Hoefsloot, H. C. J., Smilde, A. K., Westerhuis, J. A., and Hendriks, M. M. W. B.: Reflections on univariate and multivariate analysis of metabolomics data, Metabolomics, 10, 361-374, http://dx.doi.org/10.1007/s11306-013-0598-6, 2014.

Salter, T. L., Green, F. M., Gilmore, I. S., Seah, M. P., and Stokes, P.: A comparison of SIMS and DESI and their complementarities, Surface and Interface Analysis, 43, 294-297, http://dx.doi.org/doi:10.1002/sia.3412, 2011.
Schneider, J. K., and Gagosian, R. B.: Particle size distribution of lipids in aerosols off the coast of Peru Journal of Geophysical Research, 90, 7889-7898, 1985.
Shrestha, B., and Vertes, A.: Direct Analysis of Single Cells by Mass Spectrometry at Atmospheric Pressure, e2144, http://dx.doi.org/doi:10.3791/2144, 2010.
Song, L., Dykstra, A. B., Yao, H., and Bartmess, J. E.: Ionization mechanism of negative ion-direct analysis in real time: A comparative study with negative ion-atmospheric pressure photoionization, J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 20, 42-50, 2009a.
Song, L., Gibson, S. C., Bhandari, D., Cook, K. D., and Bartmess, J. E.: Ionization mechanism of positive-ion direct analysis in real time: a transient microenvironment concept, Anal. Chem., 81, 10080-10088, http://dx.doi.org/10.1021/ac901122b, 2009b.
Steiner, R. R., and Larson, R. L.: Validation of the Direct Analysis in Real Time Source for Use in Forensic Drug Screening, Journal of Forensic Sciences, 54, 617-622, http://dx.doi.org/doi:10.1111/j.1556-4029.2009.01006.x, 2009.
Tang, K., Page, J. S., and Smith, R. D.: Charge competition and the linear dynamic range of detection in electrospray ionization mass spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectr., 15, 1416-1423, http://dx.doi.org/10.1016/j.jasms.2004.04.034, 2004.
Trygg, J., and Wold, S.: Orthogonal projections to latent structures (O-PLS), J. Chemom., 16, 119-128, http://dx.doi.org/10.1002/cem.695, 2002.
Trygg, J., Holmes, E., and Lundstedt, T.: Chemometrics in metabonomics, J. Proteome Res., 6, 469-479, http://dx.doi.org/10.1021/pr060594q, 2007.
Van Der Maaten, L., and Hinton, G.: Visualizing data using t-SNE, Journal of Machine Learning Research, 9, 2579-2625, 2008.
van Pinxteren, M., Müller, C., Iinuma, Y., Stolle, C., and Herrmann, H.: Chemical Characterization of Dissolved Organic Compounds from Coastal Sea Surface Microlayers (Baltic Sea, Germany), Environmental Science & Technology, 46, 10455-10462, http://dx.doi.org/10.1021/es204492b, 2012.
Viant, M. R., Ebbels, T. M. D., Beger, R. D., Ekman, D. R., Epps, D. J. T., Kamp, H., Leonards, P. E. G., Loizou, G. D., MacRae, J. I., van Ravenzwaay, B., Rocca-Serra, P., Salek, R. M., Walk, T., and Weber, R. J. M.: Use cases, best practice and reporting standards for metabolomics in regulatory toxicology, Nature Communications, 10, 3041, http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-10900-y, 2019.
Weckwerth, W., and Morgenthal, K.: Metabolomics: from pattern recognition to biological interpretation, Drug Discovery Today, 10, 1551-1558, http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6446(05)03609-3, 2005.
Williams, P. M., Carlucci, A. F., Henrichs, S. M., Van Fleet, E. S., Horrigan, S. G., Reid, F. M. H., and Robertson, K. J.: Chemical and microbiological studies of sea-surface films in the southern Gulf of California and off the west coast of Baja California Marine Chemistry, 19, 17-98, 1986.
Zang, X., Pérez, J. J., Jones, C. M., Monge, M. E., McCarty, N. A., Stecenko, A. A., and Fernández, F. M.: Comparison of Ambient and Atmospheric Pressure Ion Sources for Cystic Fibrosis Exhaled Breath Condensate Ion Mobility-Mass Spectrometry Metabolomics, J. Am. Soc. Mass Spectr., 28, 1489-1496, http://dx.doi.org/10.1007/s13361-017-1660-9, 2017.
Zhou, M., Guan, W., Walker, L. D., Mezencev, R., Benigno, B. B., Gray, A., Fernández, F. M., and McDonald, J. F.: Rapid Mass Spectrometric Metabolic Profiling of Blood Sera Detects Ovarian Cancer with High Accuracy, Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev., 19, 2262-2271, http://dx.doi.org/10.1158/1055-9965.epi-10-0126, 2010a.
Zhou, M., McDonald, J. F., and Fernandez, F. M.: Optimization of a direct analysis in real time/time-of-flight mass spectrometry method for rapid serum metabolomic fingerprinting, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 21, 68-75, http://dx.doi.org/10.1016/j.jasms.2009.09.004, 2010b.

Marine organic matter in the remote environment of the Cape Verde Islands – An introduction and overview to the MarParCloud campaign

Manuela van Pinxteren[1], Khanneh Wadinga Fomba[1], Nadja Triesch[1], Christian Stolle[2,3], Oliver Wurl[3], Enno Bahlmann[2,4,] Xianda Gong[1], Jens Voigtländer[1], Heike Wex[1], Brandy Robinson[3], Stefan Barthel[1], Sebastian Zeppenfeld[1], Erik H. Hoffmann[1], Marie Roveretto[5], Chunlin Li[5] , Benoit Grosselin[6], Veronique Daële[6], Fabian Senf[1], Dominik van Pinxteren[1], Malena Manzi[7], Nicolás Zabalegui[7], Sanja Frka[8], Blaženka Gašparović[8], Ryan Pereira[9], Tao Li[10], Liang Wen[10], Jiarong Li[11], Chao Zhu[11], Hui Chen[11], Jianmin Chen[11], Björn Fiedler[12], Wolf von Tümpling[13], Katie A. Read[14], Shalini Punjabi[14,15], Alastar C. Lewis[14,15], James R. Hopkins[14], Lucy J. Carpenter[15], Ilka Peeken[16], Tim Rixen[4], Detlef Schulz-Bull[2], María Eugenia Monge[7], Abdelwahid Mellouki [6,10], Christian George[5], Frank Stratmann[1], Hartmut Herrmann[1*]

*corresponding author: herrmann@tropos.de

[1] Leibniz-Institute for Tropospheric Research (TROPOS), 04318 Leipzig, Germany
[2] Leibniz-Institute for Baltic Sea Research Warnemuende, 18119 Rostock, Germany
[3] Institute for Chemistry and Biology of the Marine Environment, Carl-von-Ossietzky University Oldenburg, 26382 Wilhelmshaven, Germany
[4] Leibniz Centre for Tropical Marine Research (ZMT), 28359 Bremen, Germany
[5] Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Lyon, France.
[6] Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique, Orléans, France.
[7] Centro de Investigaciones en Bionanociencias (CIBION), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), C1425FQD, Ciudad de Buenos Aires, Argentina
[8] Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, 10000 Zagreb, Croatia
[9] Lyell Centre, Heriot-Watt University, EH14 4AP, Edinburgh, United Kingdom
[10] School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China
[11] Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution and Prevention, Institute of Atmospheric Sciences, Fudan University, Shanghai, 200433, China
[12] GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research, Kiel, Germany
[13] Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, 39114, Magdeburg, Germany
[14] National Centre for Atmospheric Science (NCAS), University of York, Heslington, York, YO10 5DD
[15] Wolfson Atmospheric Chemistry Laboratories, Department of Chemistry, University of York, Heslington, York, YO10 5DD
[16] Alfred-Wegener-Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany

Abstract

The project MarParCloud (Marine biological production, organic aerosol Particles and marine Clouds: a process chain) aims at improving our understanding of the genesis, modification and impact of marine organic matter (OM), from its biological production, via its export to marine aerosol particles and, finally, towards its ability to act as ice nucleating particles (INP) and cloud condensation nuclei (CCN). A field campaign at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO) in the tropics in September/October 2017 formed the core of this project that was jointly performed with the project (MARine atmospheric Science Unravelled). A suite of chemical, physical, biological and meteorological techniques was applied and comprehensive measurements of bulk water, the sea surface microlayer (SML), cloud water and ambient aerosol particles collected at a ground-based and a mountain station took place.

Key variables comprised the chemical characterization of the atmospherically relevant OM components in the ocean and the atmosphere as well as measurements of INP and CCN. Moreover, bacterial cell counts, mercury species and trace gases were analysed. To interpret the results, the measurements were accompanied by various auxiliary parameters such as air mass back trajectory analysis, vertical atmospheric profile analysis, cloud observations and pigment measurements in seawater. Additional modelling studies supported the experimental analysis.

During the campaign, the CVAO exhibited marine air masses with low and partly moderate dust influences. The marine boundary layer was well mixed as indicated by an almost uniform particle number size distribution within the boundary layer. Lipid biomarkers were present in the aerosol particles in typical concentrations of marine background conditions. Accumulation and coarse mode particles served as CCN and were efficiently transferred to the cloud water. The ascend of ocean-derived compounds, such as sea salt and sugar-like compounds, to the cloud level as derived from chemical analysis and atmospheric transfer modelling results denote a profound influence of marine emissions on cloud formation. However, INP measurements indicated also a significant contribution of other non-marine sources to the local INP concentration or strong enrichment processes during upward transport. Lipids, sugar-like compounds, UV absorbing humic-like substances and low molecular neutral components were important organic compounds in the seawater and highly surface-active lipids were enriched within the SML. The selective enrichment of specific organic compounds in the SML needs to be studied in further detail and implemented in an OM source function for emission modelling to better understand transfer patterns, mechanisms of marine OM transformation in the atmosphere and the role of additional sources.

In summary, when looking at particulate mass, we do see oceanic compounds transferred to the atmospheric aerosol and to the cloud level, while from a perspective of particle number concentrations, marine contributions to both CCN and INP are rather limited.

1.Introduction and Motivation

The ocean covers around 71% of the earth's surface and act as source and sink for atmospheric gases and particles. However, the complex interactions between the marine boundary layer (MBL) and the surface ocean are still largely unexplored (Cochran, et al. 2017; de Leeuw, et al. 2011; Gantt and Meskhidze 2013; Law, et al. 2013). In particular, the role of marine organic matter (OM) with its sources and contribution to marine aerosol particles, is still poorly understood, where this particle fraction might lead to a variety of effects such as changing health effects, changing radiative properties, changing effects of marine particles deposited to the ecosystems (e.g. Abbatt, et al. 2019; Brooks and Thornton 2018; Burrows, et al. 2013; Gantt and Meskhidze 2013; Pagnone, et al. 2019). Furthermore, knowledge on the properties of marine organic aerosol particles and their ability to act as cloud condensation nuclei (CCN) or ice nucleating particle (INP) is still elusive. Ocean-derived INPs were suggested to play a dominating role in determining INP concentrations in near-surface-air over the remote areas such as the Southern Ocean, however their source strength in other oceanic regions is still largely unknown (Burrows, et al. 2013; McCluskey, et al. 2018a; McCluskey, et al. 2018b).

During recent years, it was clearly demonstrated that marine aerosol particles contain a significant organic mass fraction derived from primary and secondary processes (Middlebrook, et al. 1998; Prather, et al. 2013; Putaud, et al. 2000; van Pinxteren, et al. 2017; van Pinxteren, et al. 2015). Although it is known that the main OM groups show similarities to the oceanic composition and comprise carbohydrates, proteins, lipids as well as humic-like and refractory organic matter, a large fraction of OM in the marine environment is still unknown on a molecular level (e.g. Gantt and Meskhidze 2013).

The formation of ocean-derived aerosol particles and their precursors is influenced by the uppermost layer of the ocean, the sea surface microlayer (SML) formed due to different physicochemical properties of air and water (Engel, et al. 2017; Wurl, et al. 2017). Recent investigations suggest that the SML is stable up to wind speeds of > 10 m s^{-1} and is therefore existent at the global average wind speed of 6.6 m s^{-1} and a fix component influencing the ocean atmosphere interaction on global scales (Wurl, et al. 2011). The SML is involved in the generation of sea-spray (or primary) particles including their organic fraction by either transfer of OM to rising bubbles before they burst out or through a more direct transfer of OM from the ocean compartments to the marine particles. A mechanistic and predicable understanding of these complex and interacting processes is still lacking (e.g. Engel, et al. 2017). Moreover, surface films influence air-sea gas exchange and may undergo (photo)chemical reactions leading to a production of unsaturated and functionalized volatile organic compounds (VOCs) acting as precursors for the formation of secondary organic aerosol (SOA) particles (Brueggemann, et al. 2018; Ciuraru, et al. 2015). Thus, dynamics of OM and especially surface-active compounds present at the air-water interface may have global impact on the air-sea exchange processes necessary to understand oceanic feedbacks on the atmosphere (e.g. Pereira, et al. 2018).

Within the SML organic matter (OM) is a mixture of different compounds such as polysaccharides, amino acids, proteins, lipids and it occurs as particulate and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) (e.g. Gašparović, et al. 1998a; Gašparović, et al. 2007; Stolle, et al. 2019). In addition, the complex microbial community is assumed to exert a strong control on the concentration and the composition of OM (Cunliffe, et al. 2013). At calm conditions, bacteria accumulate in the SML (Rahlff, et al. 2017) and are an integral part of the biofilm-like habitat forming at the air-sea interface (Stolle, et al. 2010; Wurl, et al. 2016).

A variety of specific organic compounds such as surface-active substances (SAS), volatile organic compounds (VOC), and acidic polysaccharides aggregating to transparent exopolymer particles (TEP),

strongly influence the physico-chemical properties of OM in the SML. SAS (or surfactants) are highly enriched in the SML relative to bulk water and contribute to the formation of surface films (Frka, et al. 2009; Frka, et al. 2012; Wurl, et al. 2009). SAS are excreted by phytoplankton, during zooplankton grazing and bacterial activities (e.g. Gašparović, et al. 1998b). The enrichment of SAS in the SML occurs predominantly via advective and diffusive transport at low wind speeds or bubble scavenging at moderate to high wind speeds (Wurl, et al. 2011). When transferred to the atmosphere, OM with surfactant properties, ubiquitously present in atmospheric aerosol particles, has the potential to affect the cloud droplet formation ability of these particles (e.g. Kroflič, et al. 2018).

Sticky and gel-like TEP are secreted by phytoplankton and bacteria and can form via abiotic processes (Wurl, et al. 2009). Depending on their buoyancy they may contribute to sinking particles (marine snow) or can rise and accumulate at the sea surface. Due to their sticky nature TEP is called the "marine glue" and as such it contributes to the formation of hydrophobic films by trapping other particulate and dissolved organic compounds (Wurl, et al. 2016). Additionally, TEP is suspected to play a pivotal role in the release of marine particles into the air via sea spray and bursting bubbles (Bigg and Leck 2008).

Many studies recognize a possible link between marine biological activity and marine-derived organic aerosol particles (Facchini, et al. 2008; O'Dowd, et al. 2004; Ovadnevaite, et al. 2011), and thus to the SML due to the linkages outlined before. Yet, the environmental drivers and mechanisms for the OM enrichment are not very clear (Brooks and Thornton 2018; Gantt and Meskhidze 2013) and individual compound studies can only explain a small part of OM (e.g. van Pinxteren, et al. 2017; van Pinxteren and Herrmann 2013). The molecular understanding of the occurrence and the processing of OM in all marine compartments is essential for a deeper understanding and for an evidence-based implementation of organic aerosol particles and their relations to the oceans in coupled ocean-atmosphere models. Synergistic measurements in comprehensive interdisciplinary field campaigns in representative areas of the ocean and also laboratory studies under controlled conditions are required to explore the biology, physics and chemistry in all marine compartments (e.g. Quinn, et al. 2015).

Accordingly, the project MarParCloud together with contributions from the project MARSU addresses central aspects of ocean atmosphere interactions focusing on the marine OM within an interdisciplinary field campaign at the Cape Verde Islands. The tropics with a high photochemical activity are of central importance in several aspects of the climate system. Approximately 75% of the tropospheric production and loss of ozone occurs within the tropics, and in particular in the tropical upper troposphere (Horowitz, et al. 2003). The Cape Verde islands are located downwind of the Mauritanian coastal upwelling region off northwest in the islands. In addition, they are in a region of the Atlantic that is regularly impacted by dust deposition from the African Sahara (Carpenter, et al. 2010). The remote station of CVAO is therefore an excellent site for process-oriented campaigns embedded into the long-term measurements of atmospheric constituents, which are essential for understanding the atmospheric processes and its impact on climate.

2 Strategy of the campaign

The aim of the present contribution is to provide an overview and first results of the comprehensive MarParCloud field campaign performed at the CVAO. We will describe the oceanic and atmospheric ambient conditions that are valuable in themselves because of the sparseness of the existing information at such a tropical remote location. Next, we will describe the sampling and analytical strategy during MarParCloud, taking into account all marine compartments i.e. the seawater (SML and

bulk water), ambient aerosol particles (at ground-level and the Mt Verde, elevation: 744 m a.s.l.), and cloud water. Detailed aerosol investigations were carried out, both for the chemical composition and for physical properties at both stations In addition, vertical profiles of meteorological parameters were measured at CVAO using a helikite. These measurements were combined with modelling studies to determine the MBL height. In conjunction, they are an indicator for the mixing state within the MBL providing further confidence for ground-level measured aerosol properties being representative for those at cloud level. The chemical characterization of OM in the aerosol particles as well as in the surface ocean and cloud water included sum parameters (e.g. OM classes like biopolymers and humic-like substances) and molecular analyses (e.g. lipids, sugars and amino acids). Additionally, to address the direct oceanic transfer (bubble bursting) seawater and aerosol particle characterization obtained from a systematic plunging waterfall tank are presented. As an example for trace metals, ocean surface mercury (Hg) associated with OM was studied. Marine pigments and marine microorganisms were captured to investigate their relation to OM and to algae produced trace gases. Marine trace gases such as DMS, VOCs and oxygenated (O)VOCs were measured and discussed. Furthermore, a series of continuous nitrous acid (HONO) measurements was conducted at the CVAO with the aim of elucidating the possible contribution of marine surfaces at the production of this acid. To explore, whether marine air masses exhibit a significant potential to form SOA, an oxidation flow reactor (OFR) was deployed at the CVAO. Finally, modelling studies to describe the vertical transport of selected marine organic compounds from the ocean to the atmosphere up to cloud level taking into account advection and wind conditions will be applied. From the obtained results of organic compound measurements, a new source function for the oceanic emission of OM will be developed. The measurements, first interpretations and conclusions aggregated here will provide a basis for upcoming detailed analysis.

3 Experimental

3.1 General CVAO site and meteorology

The Cape Verde archipelago Islands are situated in the Eastern Tropical North Atlantic (ETNA). The Archipelago experiences strong North-East trade winds that divide the islands into two groups, the Barlavento (windward) and Sotavento (leeward) islands. The North-Western Barlavento Islands of São Vicente and Santo Antão, as well as São Nicolao, are rocky and hilly making them favourable for the formation of orographic clouds.

The CVAO is part of a bilateral initiative between Germany and the UK to conduct long-term studies in the tropical north-east Atlantic Ocean (16° 51.49´ N, -24° 52.02´ E). The station is located directly at the shoreline at the northeastern tip of the island of São Vicente at 10 m a.s.l.

The air temperature varies between 20 and 30 °C with a mean of 23.6 °C. The relative humidity is in average at 79% and precipitation is very low (Carpenter, et al. 2010). Due to the trade winds, this site is free from local island pollution and provides reference conditions for studies of ocean-atmosphere interactions. However, it also lies within the Saharan dust outflow corridor to the Atlantic Ocean and experiences strong seasonal dust outbreaks with peaks between late November and February (Fomba, et al. 2014; Patey, et al. 2015; Schepanski, et al. 2009). Air mass inflow to this region can vary frequently within a day leading to strong inter-day temporal variation in the aerosol mass and chemical composition (Fomba, et al. 2014, Patey, et al. 2015).

Despite the predominant NE trade winds, air masses from the USA as well as from Europe are partly observed, mainly in the dusty winter months. However, during autumn, marine air masses are mainly present with few periods of dust outbreaks because at these times the dust is transported at higher

altitudes in the Saharan Air Layer (SAL) over the Atlantic to the Americas (Fomba, et al. 2014). During autumn, there is no significant transport of the dust at lower altitudes and only intermittent effects of turbulence in the SAL leads to occasional dust deposition and sedimentation from the SAL to lower altitudes and at ground level. Furthermore, during autumn the mountain site (Mt. Verde) is often covered with clouds as surface temperatures drop after typically very hot summer months. Due to the frequent cloud coverage and less dust influence in autumn, the MarParCloud campaign was scheduled from September 13th to October 13th 2017.

3.2 CVAO equipment during MarParCloud

The setup of the CVAO station is explained in detail in Carpenter, et al. (2010) and Fomba, et al. (2014). During the MarParCloud campaign, the 30 m high tower was equipped with several aerosol particle samplers, including high volume PM_1, PM_{10} (Digitel, Riemer, Germany), and total suspended particle (TSP, Sieria Anderson, USA) samplers, low volume TSP (homebuilt) and PM_1 (Comde-Derenda, Germany) samplers and a size-resolved aerosol particle Berner impactor (5 stages). The sampling times were usually set to 24 h (more details in the SI). On-line aerosol instruments included a Cloud Condensation Nuclei counter (CCNc, Droplet Measurement Technologies, Boulder, USA) (Roberts and Nenes 2005) to measure cloud condensation nuclei number concentration (N_{CCN}). A TROPOS-type Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) (Wiedensohler, et al. 2012), and an APS (Aerodynamic Particle Sizer, model 3321, TSI Inc., Paul, MN, USA) were used to measure in the size range from 10 nm to 10 µm. The particles hygroscopicity (expressed as κ (Petters and Kreidenweis 2007)) was derived from combined N_{CCN} and particle number size distributions (PNSDs) measurements from the SMPS and APS. Vertical profiles of meteorological parameters were measured using a 16 m^3 Helikite (Allsopp Helikites Ltd, Hampshire, UK), a combination of a kite and a tethered balloon. Additional equipment at the CVAO station on ground included the plunging waterfall tank, the LOng Path Absorption Photometer (LOPAP), and the Gothenburg Potential Aerosol Mass Reactor (Go:PAM) chamber. Further details on the measurements are listed and explained in the SI and all instruments can be found in the Table SI1.

3.3 Mt. Verde

The Mt. Verde was a twin site for aerosol particle measurements and the only site cloud water-sampling during the MarParCloud campaign. It is the highest point of the São Vicente Island (744 m) situated in the northeast of the Island (16° 86.95´ N, -24° 93.38´ E) and northwest to the CVAO. The Mt. Verde also experiences direct trade winds from the ocean with no significant influence of anthropogenic activities from the island. The Mt. Verde was in clouds during roughly 58 of the time during the campaign. However, the duration of the cloud coverage varied between 2 h and 18 h with the longer periods of cloud coverage observed in the nights when surface temperatures dropped.
During the campaign, the Mt. Verde was, for the first time, equipped with similar collectors as operated at the CVAO, namely the high volume Digitel sampler for the PM_1 and PM_{10} bulk aerosol particles, a low volume TSP sampler and a five-stage Berner impactor for the size-resolved aerosol particle sampling. Bulk cloud water was collected using six (4 plastic and 2 stainless steel) compact Caltech Active Strand Cloud water Collectors (CASCC2) (Demoz, et al. 1996). The six samplers were run in parallel for a sampling time between 2.5 and 13 hours collecting between 78 to 544 mL cloud water per sampler in an acid-precleared plastic bottle. It needs to be pointed out that the aerosol particle samplers run continuously and aerosol particles were also sampled during cloud events. The cloud

liquid water content was measured continuously by a particle volume monitor (PVM-100, Gerber Scientific, USA), which was mounted on a support at the same height with the cloud water samplers. The same suite of on-line aerosol instruments as employed at the CVAO (SMPS, APS, CCNc) was installed at the mountain side. All instruments employed at the Mt. Verde are listed in the Table SI2.

3.4 Oceanographic setting and seawater sampling site

The ETNA around Cape Verde is characterized by a so-called oxygen minimum zone (OMZ) at a water depth of approximately 450 m and by sluggish water velocities (Brandt, et al. 2015). The region is bounded by a highly productive eastern-boundary upwelling system (EBUS) along the African coast, by the Cape Verde Frontal Zone (CVFZ) on its western side, and by zonal current bands towards the equator (Stramma, et al. 2005). Upper water masses towards the archipelago are dominated by North Atlantic Central Water masses (NACW) with enhanced salinity, whereas the South Atlantic Central Water mass (SACW) is the dominating upper layer water mass in the EBUS region (Pastor, et al. 2008). Filaments and eddies generated in the EBUS region are propagating westwards into the open ocean and usually dissipate before reaching the archipelago. However, observations from the Cape Verde Ocean Observatory (CVOO) 60 nautical miles northeast of the Sao Vicente island (17° 35.00 N´, -24° 17.00 E´, http://cvoo.geomar.de) also revealed the occurrence of water masses originating from the EBUS region which got advected by stable mesoscale eddies (Fiedler, et al. 2016; Karstensen, et al. 2015).

For the MarParCloud campaign, the water samples were taken at Bahia das Gatas, a beach that is situated upwind of the CVAO about 4 km north in front of the station. The beach provided shallow access to the ocean that allowed the employment of the fishing boats for manual SML and bulk water sampling and the other equipment. For SML sampling, the glass plate technique as one typical SML sampling strategy was applied (Cunliffe and Wurl 2014). A glass plate with a sampling area of 2000 cm^2 was vertically immersed into the water and then slowly drawn upwards with a withdrawal rate between 5 and 10 cm s^{-1}. The surface film adheres to the surface of the glass and is removed using framed Teflon wipers (Stolle, et al. 2010; van Pinxteren, et al. 2012). Bulk seawater was collected from a depth of 1 m using a specially designed device consisting of a glass bottle mounted on a telescopic rod used to monitor sampling depth. The bottle was opened underwater at the intended sampling depth with a specifically conceived seal-opener.

In addition, the MarParCat, a remotely controllable catamaran, was applied for SML sampling using the same principle as manual sampling (glass plate). The MarParCat sampled bulk water in a depth of 70 cm. A more detailed description of the MarParCat can be found in the SI. Using the two devices, manual sampling and the MarParCat, between one and six liters of SML were samples at each sampling event. For the sampling of the SML, great care was taken that all parts that were in contact with the sample (glass plate, bottles, catamaran tubing) underwent an intense cleaning with 10% HCl to avoid contamination and carry over problems.

The sampling sites with the different set up and equipment are illustrated in Figure 1. All obtained SML and bulk water samples and their standard parameters are listed in Table SI3.

4 Ambient conditions

4.1 Atmospheric conditions during the campaign

4.1.1 Marine and dust influences

During autumn, marine background air masses are mainly observed at the CVAO, interrupted by a few periods of dust outbreaks (Carpenter, et al. 2010; Fomba, et al. 2014). A 5 years' average dust record showed low concentrations with average values of 25 µg m^{-3} and 17 µg m^{-3} during September and October, respectively (Fomba, et al. 2014). The dust concentrations during the campaign were generally < 30 µg m^{-3} however, strong temporal variation of mineral dust markers were observed (Tab. 1). According to Fomba, et al. (2013, 2014), a classification into: marine conditions (dust < 5µg/m^3, typically Fe < 50 ng m^{-3}), low dust (dust < 20 µg/m^3) and moderate dust (dust < 60µg/m^3) conditions was used to describe the dust influence during this period. Following this classification, one purely marine period was defined from September 22nd to 24th which was also evident from the course of the back trajectories (Fig SI1). For the other periods, the air masses were classified as mixed with marine and low or moderate dust influences as listed in Table 1. Based on a three-modal parameterization method that regarded the number concentrations in different aerosol particle modes, a similar but much finer classification of the aerosol particles was obtained as discussed in Gong, et al. (2019a).

The classification of the air masses was complemented by air mass backward trajectory analyses. 96 hours back trajectories were calculated on an hourly basis within the sampling intervals, using the HYSPLIT model (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html, 26.07.19) published by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) in the ensemble mode at an arrival height of 500 m ± 200 m (van Pinxteren, et al. 2010). The back trajectories for the individual days of the entire campaign, based on the sampling interval for aerosol particle sampling, were calculated and are listed in Figure SI1. Air parcel residence times over different sectors are plotted in Figure 2. The comparison of dust concentration and the residence time of the back trajectories revealed that in some cases low dust contributions were observed although the air masses travelled almost completely over the ocean (e.g. first days of October). In such cases, entrainment of dust from higher altitudes might explain this finding. The related transport of Saharan dust to the Atlantic during the measurement period can be seen in a visualization based on satellite observations (https://svs.gsfc.nasa.gov/12772, last visited on Oct. 1st, 2019). For specific days with a low MBL height, it might be more precise to employ back trajectories that start at a lower height and therefore exclude entrainment effects from the free troposphere for the characterisation of CVAO data. Similarly, for investigating long-lived components, it might be helpful to analyse longer trajectory integration times (e.g. 10 days instead of 4 days). However, the longer the back trajectories, the higher is the level of uncertainty. Regarding aerosol analysis, it is important to notice that dust influences are generally more pronounced on super-micron particles than on sub-micron particles (e.g. Fomba, et al. 2013; Müller, et al. 2009; Müller, et al. 2010) meaning that bigger particles may be affected by dust sources whereas smaller particles may have stronger oceanic and anthropogenic as well as long-range transport influences. Consequently, the herein presented classification represents a first general characterisation of the air mass origins. Depending on the sampling periods of other specific analysis, slight variations may be observed and this will be indicated in the specific analysis and manuscripts.

Table 1. Classification of the air masses according to dust concentrations from the impactor samples after the calculation of dust concentrations according to Fomba, et al. 2014 samples and under considerations of backward trajectories (Fig. 2).

Start local time (UTC-1)	Stop local time (UTC-1)	Dust Conc. [ug/m³]	Classification
2017.09.18 18:18:00	2017.09.19 14:57:00	53.5	Moderate-dust
2017.09.19 16:30:00	2017.09.20 15:30:00	38.2	Moderate-dust
2017.09.20 18:00:00	2017.09.21 14:00:00	30,0	Moderate-dust
2017.09.21 15:00:00	2017.09.22 15:00:00	14,5	Low-dust
2017.09.22 16:15:00	2017.09.24 16:46:00	4,1	Marine
2017.09.24 17:30:00	2017.09.25 14:30:00	2,2	Marine
2017.09.25 16:00:00	2017.09.26 15:00:00	11,6	Low-dust
2017.09.26 15:51:33	2017.09.27 14:45:00	37,6	Moderate-dust
2017.09.27 15:30:00	2017.09.28 16:30:00	20,6	Moderate-dust
2017.09.28 18:10:00	2017.09.30 15:45:00	27,3	Moderate-dust
2017.09.30 17:05:00	2017.10.01 14:15:00	42,7	Moderate-dust
2017.10.01 15:00:00	2017.10.02 14:30:00	35,5	Moderate-dust
2017.10.02 15:42:00	2017.10.03 14:53:00	29,1	Moderate-dust
2017.10.03 15:45:00	2017.10.04 14:30:00	14,8	Low-dust
2017.10.04 15:27:00	2017.10.05 15:18:00	13,2	Low-dust
2017.10.05 16:10:00	2017.10.06 14:54:00	17,2	Low-dust
2017.10.06 16:00:00	2017.10.07 15:30:00	17,0	Low-dust
2017.10.07 16:10:00	2017.10.09 17:27:20	16,8	Low-dust
2017.10.09 18:13:00	2017.10.10 15:00:00	27,6	Moderate-dust

4.1.2 Meteorological condition

Air temperature, wind direction, wind speed measured between September 15th and October 6th (17.5 m a.s.l.) are shown in Figure 3 together with the mixing ratios of the trace gases ozone, ethane, ethene, acetone, methanol and dimethyl sulphide (DMS). During this period the air temperature ranged from 25.6 °C (6:00 UTC) to 28.3 °C (14:00 UTC) with an average diurnal variation of 0.6 °C. The wind direction was north-easterly (30 to 60 °), except for a period between September 19th and 20th and again on September 21st when northerly air, and lower wind speeds, prevailed. The meteorological conditions observed during the campaign were typical for this site (e.g. Carpenter, et al. 2010, Fomba, et al. 2014). The concentrations of the different trace gases will be more thoroughly discussed in section 5.3.

4.1.3. Measured and modelled marine boundary layer (MBL) height

The characterization of the MBL is important for the interpretation of both, the ground-based as well as the vertically-resolved measurements, because the MBL mixing state allows to elucidate the possible connections between ground-based processes (e.g. aerosol formation) and the higher (e.g. mountain and cloud level) altitudes. The Cape Verdes typically exhibit a strong inversion layer with a sharp increase in the potential temperature and a sharp decrease of the humidity (Carpenter, et al. 2010).

The vertical measurements of meteorological parameters were carried out at CVAO with a 16 m³ Helikite. The measurements demonstrate that a Helikite is a reliable and useful instrument that can be deployed under prevailing wind conditions such as at this measurement site. 19 profiles on ten different days could be obtained and Figure 4 shows an exemplary profile, from September 17th. The wind speed varied between 2 and 14 m s^{-1} and the MBL height was found to be between about 600 and 1100 m (compare to Fig. 5). Based on the measured vertical profiles, the MBL was found to be often well mixed. However, there are indications for a decoupled boundary layer in a few cases that will be further analysed.

As it was not possible to obtain information of the MBL height for the entire campaign from online measurements, the MBL height was also simulated using the Bulk-Richardson number. The simulations showed that the MBL height was situated where the Bulk-Richardson number exceeded the critical value 0.25. Figure 5 shows, that the simulated MBL height was always lower compared to the measured one during the campaign and also compared to previous measurements reported in the literature. Based on long-term measurements, Carpenter, et al. (2010) observed an MBL height of 713 ± 213 m at the Cape Verdes. In the present study a simulated MBL height of 452 ± 184 m was found, however covering solely a period over one month. The differences might be caused by the grid structure of the applied model (more details in the SI). The vertical resolution of 100 to 200 m might lead to a misplacement of the exact position of the MBL-height. Moreover, the model calculations were constructed to identify the lowest inversion layer. Therefore, the modelled MBL height might represent a low, weak internal layer within the MBL and not the actual MBL. These issues will be further analysed.

4.1.4 Cloud conditions

The Cape Verde Islands are dominated by a marine tropical climate and as mentioned above, marine air is constantly supplied from a north-easterly direction which also transports marine boundary-layer clouds towards the islands. Average wind profiles derived from the European Center for Medium-Range Weather Forecasts (ECWMF) model simulations are shown in Figure 6a. On the basis of the wind profiles, different cloud scenes have been selected and quantified (Derrien and Le Gleau 2005) using geostationary Meteosat SEVIRI data with a spatial resolution of 3 km (Schmetz, et al. 2002) and are shown in Figure 6b – f and the island Sao Vicente is located in the middle of each picture. The first scene at 10:00 UTC on September 19th was characterized by low wind speeds throughout the atmospheric column (Fig. 6b). In this calm situation, a compact patch of low-level clouds was located north-west of the Cape Verde Islands. The cloud field was rather spatially homogeneous, i.e. marine stratocumulus, which transitioned to more broken cumulus clouds towards the island. South-eastwards of the islands, high-level ice clouds dominated and possibly mask lower-level clouds. For the second cloud scene at 10:00 UTC on September 22nd (Fig. 6c), wind speed was higher with more than 12 m s^{-1} in the boundary layer. Similarly, coverage of low- to very low-level clouds was rather high in the region around Cape Verde Islands. A compact stratocumulus cloud field approached the islands from north-easterly direction. The clouds of marine origin dissolved when the flow traverses the islands. Pronounced lee effects appeared downstream the islands. Cloud scene three at 10:00 UTC on September 27th was again during a calm phase with wind speed of a few m s^{-1} only (Fig. 6d). The scene was dominated by fractional clouds (with a significant part of the spatial variability close to or below the sensor resolution). These clouds formed locally and grew. Advection of clouds towards islands was limited. The last two cloud scenes (at 10:00 UTC on October 1st in Fig. 6e and at 10:00 UTC on October

11th in Fig. 6f) were shaped by higher boundary-layer winds and changing wind directions in higher atmospheric levels. The scene in Fig. 6e shows a complex mixture of low-level cloud fields and higher-level cirrus patches. The scene in Fig. 6f was again dominated by low- to very low-level clouds. The eastern part of the islands was embedded in a rather homogeneous stratocumulus field. A transition of the spatial structure of the cloud field happened in the centre of the domain with more cumuliform clouds and cloud clumps west to the Cape Verde Island. Overall, the majority of low-level clouds over the islands were formed over the ocean and ocean-derived aerosol particles, e.g. sea salt and marine biogenic compounds, might be expected to have some influence on cloud formation. Infrequent instances of locally formed clouds influenced by the orography of the islands could be also identified in the satellite data. However, the rather coarse horizontal resolution of the satellite sensor and the missing information about time-resolved vertical profiles of thermodynamics and cloud condensate limits a further detailed characterization of these low-level cloud fields and their formation processes. A synergistic combination with ground-based in-situ and remote sensing measurements would be highly beneficial for future investigations.

4.2. Biological seawater conditions

4.2.1. Pigment concentration in seawater

To characterize the biological conditions at CVAO, a variety of pigments including chlorophyll-*a* (chl-*a*) were measured in the samples of Cape Verdean bulk water (data in Tab. SI4 and illustrated in section 5.4.1). Chl-*a* is the most prominently used tracer for biomass in seawater; however information of phytoplankton composition cannot be derived solely from chl-*a* concentration and a broader range of marine pigments is commonly regarded. To this end, each time when a water sample was taken, also several liters of bulk water were collected for pigment analysis (more details in the SI). Phytoplankton biomass expressed in chl-*a* was very low with 0.11 µg L^{-1} at the beginning. Throughout the campaign two slight increases of biomass occurred, but were always followed by a biomass depression. The biomass increase occurred towards the end of the study, where pre-bloom conditions were reached with values up to 0.6 µg L^{-1}. These are above the typical chl-*a* concentration in this area. In contrast, the abundance of chlorophyll degradation products as phaeophorbide *a* and phaeophythin *a* decreased over time. The low concentrations of the chlorophyll degradation products suggested that only moderate grazing took place and the pigment-containing organisms were fresh and in a healthy state. The most prominent pigment throughout the campaign was zeaxanthin, suggesting *cyanobacteria* being the dominant group in this region. This is in a good agreement with the general low biomass in the waters of the Cape Verde region and in line with previous studies, reporting the dominance of cyanobacteria during the spring and summer seasons (Franklin, et al. 2009; Hepach, et al. 2014; Zindler, et al. 2012). However, once the biomass increased, *cyanobacteria* were repressed by *diatoms* as indicated by the relative increase of fucoxanthin. The *prymnesiophyte* and *haptophyte* marker 19-hexanoyloxyfucoxanthin and the *pelagophyte* and *haptophytes* marker 19-butanoyloxyfucoxanthin were present and also increased when *cyanobacteria* decreased. In contrast, *dinoflagellates* and *chlorophytes* were background communities as indicted by their respective markers peridinin and chlorophyll b. Still, *chlorophytes* were much more abundant then *dinoflagellates*. In summary, the pigment composition indicated the presence of *cyanobacteria*, *haptophytes* and *diatoms* with a change in dominating taxa (from *cyanobacteria* to *diatoms*). The increasing concentration of chl-*a* and fucoxanthin implied that a bloom started to develop within the campaign dominated by *diatoms*. The increasing concentrations could also be related to changing

water masses, however, since the oceanographic setting was relatively stable, the increasing chl-a concentrations suggest that a local bloom had developed, that might be related to the low but permanently presence of atmospheric dust input, which needs further verification. In the course of further data analysis of the campaign, the phytoplankton groups will be related to the abundance of e.g. DMS (produced by *haptophytes*) or isoprene that has been reported to be produced by *diatoms* or *cyanobacteria* (Bonsang , et al. 2010), as well as to other VOCs.

4.2.2. Wave glider fluorescence measurements

Roughly at the same time as the MarParCloud field campaign took place, an unmanned surface vehicle (SV2 Wave Glider, Liquid Robotics Inc.) equipped with a biogeochemical sensor package, a conductivity-temperature-depth sensor (CTD) and a weather station was operated in the vicinity of the sampling location. The Wave Glider carried out continuous measurements of surface water properties (water intake depth: 0.3 m) along a route near the coast (Fig. 7a), and on October 5th it was sent on a transect from close to the sampling location towards the open ocean in order to measure lateral gradients in oceanographic surface conditions.
The glider measurements delivered information on the spatial resolution of several parameters. Fluorescence measurements, which can be seen as a proxy of chl-*a* concentration in surface waters and hence of biological production, indicated some enhanced production leeward of the islands and also at one location upwind of the island of Santa Luzia next to São Vicente. In the vicinity of the MarParCloud sampling site the glider observed a slight enhancement in fluorescence when compared to open-ocean waters. This is in agreement with the measured pigment concentration. The overall pattern of slightly enhanced biological activity was also confirmed by satellite fluorescence measurements (Fig. 7b). However, both in situ glider and sample data as well as remote sensing data did not show any particular strong coastal bloom events and thus indicate that the MarParCloud sampling site well represented the open-ocean regime during the sampling period.

5 Measurements and selected results

5.1 Vertical resolution measurements

5.1.1 Physical aerosol characterization

Based on aerosol particles measured during the campaign, air masses could be classified into different types, depending on differences in PNSDs. Marine type and dust type air masses could be clearly distinguished, even if the measured dust concentrations were only low to medium, according to the annual mean at the CVAO (Fomba, et al. 2013, 2014). The median of PNSDs during marine conditions is illustrated in Figure 8 and showed three modes, i.e., Aitken, accumulation and coarse mode. There was a minimum between the Aitken- and accumulation-mode of PNSDs (Hoppel minimum; see (Hoppel, et al. 1986) at roughly 70 nm. PNSDs measured during marine type air masses featured the lowest Aitken, accumulation and coarse mode particle number concentrations, with median values of 189, 143 and 7 cm^{-3}, respectively. The PNSDs present during times with dust influences featured a single mode in the sub-micron size range (Fig. 9), and no visible Hoppel minimum was found. The dust type air masses featured the highest total particle number concentration (994 cm^{-3}) and a median coarse-mode particle number concentration of 44 cm^{-3}. The particle number concentrations for the coarse mode of the aerosol particles that is attributed to sea spray aerosol (SSA) accounted for about

3.7% of N_{CCN},0.30% (CCN number concentration at 0.30% supersaturation) and for 1.1% to 4.4% of N_{total} (total particle number concentration). A thorough statistical analysis of N_{CCN} and particle hygroscopicity concerning different aerosol types is reported in Gong, et al. (2019a). Figure 9a shows the median of marine type PNSDs for cloud free conditions and cloud events at CVAO and Mt. Verde. Figure 9b shows the scatter plot of N_{CCN} at CVAO versus those on Mt. Verde. For cloud free conditions, all data points are close to the 1:1 line, indicating N_{CCN} being similar at the CVAO and Mt. Verde. However, during cloud events, larger particles, mainly accumulation- and coarse-mode particles, were activated to cloud droplet and were, consequently, removed by the PM_4 inlet. Therefore, N_{CCN} at the CVAO was larger than those on Mt. Verde. Altogether, these measurements suggested that, for cloud free conditions, the aerosol particles measured at ground level (CVAO) represent the aerosol particles at the cloud level (Mt. Verde).

5.1.3 Chemical composition of aerosol particles and cloud water

Between October 2nd and 9th, size-resolved aerosol particles at the CVAO and the Mt. Verde were collected simultaneously. The relative contribution of their main chemical constituents (inorganic ions, water-soluble organic matter (WSOM), and elemental carbon) at both sites is shown in Figure 10. Sulfate, ammonium, and WSOM dominated the sub-micron particles. The super-micron particles were mainly composed of sodium and chloride at both stations. These findings agreed well with previous studies at the CVAO (Fomba, et al. 2014; van Pinxteren, et al. 2017). The absolute concentrations of the aerosol constituents were lower at the Mt. Verde compared to the CVAO site (Tab. SI5); they were reduced by factor of seven (super-micron particle) and by a factor of four (sub-micron particles) This decrease in the aerosol mass concentrations and the differences in chemical composition between the ground-based aerosol particles and the ones at Mt. Verde could be due to cloud effects as described in the previous section. Different types of clouds consistently formed and disappeared during the sampling period of the aerosol particles at the Mt. Verde (more details about the frequency of the cloud events are available in the SI and in Gong, et al. (2019a) and potentially affected the aerosol chemical composition. These effectse will be more thoroughly examined in further analysis.
A first insight in the cloud water composition of a connected cloud water sampling event from October 5th till October 6th is presented in Figure 11. Sea salt, sulfate and nitrate compounds dominated the chemical composition making up more than 90% of the mass of the investigated chemical constituents. These compounds were also observed in the coarse fraction of the aerosol particles, indicating that the coarse mode particles served as efficient CCN and were efficiently transferred to the cloud water. No strong variations were found for the main cloud water constituents over the here reported sampling period. However, the WSOM contributed with max. 10% to the cloud water composition and with higher contributions in the beginning and at the end of the sampling event, that warrants further analysis. The measured pH values of the cloud water samples ranged between 6.3 and 6.6 and are in agreement with literature data for marine clouds (Herrmann, et al. 2015). In summary, cloud water chemical composition seemed to be controlled by coarse mode aerosol particle composition, and the presence of inorganic marine tracers (sodium, methane sulfonic acid) strongly suggested an oceanic influence on cloud water.

5.2 Lipid biomarkers in aerosol particles

Lipids from terrestrial sources such as plant waxes, soils and biomass burning have frequently been observed in the remote marine troposphere (Kawamura, et al. 2003; Simoneit, et al. 1977) and are

common in marine deep sea sediments. Within MarParClou, marine-derived lipids were characterized in aerosol particles using lipid biomarkers in conjunction with compound specific stable carbon isotopes. Bulk aerosol filters sampled at the CVAO and PM_{10} filter sampled at the Mt. Verde (not reported here) were extracted and the lipids were separated into functional groups for molecular and compound specific carbon isotope analysis. The content of identifiable lipids was highly variable and ranged from 4 to 140 ng m^3. These concentrations are in the typical range for marine aerosol particles ((Mochida, et al. 2002; Simoneit, et al. 2004)) but somewhat lower than previously reported for the tropical North East Atlantic (Marty & Saliot, 1979) and 1 to 2 orders of magnitude lower than reported from urban and terrestrial rural sites [Simoneit, 1989]. It mainly comprised the homologue series of n-alkanoic acids, n-alkanols and n-alkanes. Among these the c16:0 acid and the c18:0 acids were by far the dominant compounds, each contributing 20 to 40% to the total observed lipids. Among the terpenoids, dehydroabietic acid, 7-oxo-dehydroabietic acid and friedelin were in some samples present in remarkable amounts. Other terpenoid biomarker in particular phytosterols were rarely detectable. The total identifiable lipid content was inversely related to dust concentration, as shown exemplary for the fatty acids (Fig. 12) with generally higher lipid concentrations in primary marine air masses. This is consistent with previous studies reporting low lipid yields in Saharan dust samples and higher yields in dust from the more vegetated Savannahs and dry tropics (Simoneit, et al. 1977). First measurements of typical stable carbon isotope ratios of the lipid fractions were (-28.1 ± 2.5) ‰ for the fatty acids and (-27.7 ± 0.7) ‰ for the n-alkanes suggesting a mixture of terrestrial c3 and c4, as well as marine sources. In a separate contribution the lipid fraction of the aerosol particles in conjunction with its typical stable carbon isotope ratios will be further resolved.

5.3 Trace gas measurements

5.3.1 Dimethyl sulphide, ozone and (oxygenated) volatile organic compounds

Trace gases such as dimethyl sulfide (DMS), volatile organic compounds (VOCs) and oxygenated (O)VOCs have been measured during the campaign and the results are presented together with the meteorological data in Figure 3. The atmospheric mixing ratios of DMS during this period ranged between 68 pptV and 460 pptV with a mean of 132 ± 57pptV (1σ). These levels were higher than the annual average mixing ratio for 2015 of 57 ± 56 pptV, however this may be due to seasonably high and variable DMS levels observed during summer and autumn at Cape Verde (observed mean mixing ratios were 86 pptV and 107 pptV in September and October 2015). High DMS concentrations on September 19th – 20th occurred when air originated predominantly from the Mauritanian upwelling region and on September 26th and 27th when the footprint was influenced by southern hemisphere (Figure SI1). These elevated concentrations will be linked to the phytoplankton composition reported in section 4.2.1. to elucidate associations for example between DMS and coccolith (individual plates of calcium carbonate formed by *coccolithophores* phytoplankton) as observed by Marandino, et al. (2008). Ethene showed similar variability to DMS, with coincident peaks (> 300 pptV DMS and > 40 pptV ethene) on September 20th, 26th and 27th, consistent with an oceanic source for ethene. Ethene can be emitted from phytoplankton (e.g. McKay, et al. 1996) and therefore it is possible that it originated from the same biologically active regions as DMS. In the North Atlantic atmosphere, alkenes such as ethene emitted locally have been shown to exhibit diurnal behaviour with a maximum at solar noon, suggesting photochemical production in seawater (Lewis, et al. 2005). There was only weak evidence of diurnal behaviour at Cape Verde (data not shown), possibly because of the very short atmospheric lifetime of ethene (1/e lifetime of 8 hours assuming [OH] = 4 x 10^6 molecules cm^{-3} (Vaughan, et al. 2012) in this

tropical environment, which would mask photochemical production. Mean acetone and methanol mixing ratios were 782 pptV (566 pptV – 1034 pptV), 664 pptV (551 pptV – 780 pptV), respectively. These are similar to previous measurements at Cape Verde and in the remote Atlantic at this time of year (Lewis, et al. 2005; Read, et al. 2012). Methanol and acetone showed similar broad-scale features, indicating common sources. Highest monthly methanol and acetone concentrations have often been observed in September at Cape Verde, likely as a result of increased biogenic emissions from vegetation or plant matter decay in the Sahel region of Africa (Read, et al. 2012). (O)VOCs are anthropogenically produced from fossil fuels and solvent usage in addition to having a secondary source from the oxidation of precursors such as methane. Carpenter, et al. (2010) showed that air masses originating from North America (determined via 10-day back trajectories) could impact (O)VOCs at the CVAO. The average ozone mixing ratio during the campaign was 28.7 ppb (19.4 ppb – 37.8 ppb). Lower ozone concentrations on September 27th to 28th were associated with influence from southern hemispheric air. Ozone showed daily photochemical loss, as expected in these very low-NOx conditions, on most days with an average daily (from 9:00 UTC to 17:00 UTC) loss of 4 ppbV. It was previously shown that the photochemical loss of O_3 at Cape Verde and over the remote ocean is attributable to halogen oxides (29% at Cape Verde) as well as ozone photolysis (54%) (e.g. Read, et al. 2008). Altogether, for the trace gases, a variety of conditions were observed in this three-week period with influence from ocean-atmosphere exchange and also potential impacts of long-range transport.

5.3.2 Nitrous acid

Nitrous acid (HONO) plays a significant role in the atmospheric chemistry as an important source of hydroxyl radical ($^{\bullet}OH$). It is well recognized that significant uncertainties remain on its emission sources as well as on its in-situ tropospheric formation processes. During the campaign, a series of continuous measurements of HONO has been conducted, aiming at evaluating the possible contribution of marine surfaces to the production of HONO. The measurements indicated that HONO concentrations exhibited diurnal variations peaking at noontime. The concentrations during daytime (08:00 to 17:00, local time) and nighttime (17:30 to 07:00 local time) periods were around 5 ppt and 20 ppt on average, respectively. The fact that the observed data showed higher values during the day compared to the nighttime was quite surprising since HONO is expected to be photolyzed during the daytime. If confirmed, the measurements conducted here may indicate that there is an important HONO source in the area of interest. In a separate paper, the data obtained will be described and discussed and tentative explanation of the observed phenomena will be developed.

5.4 Organic Matter and related compounds in seawater

5.4.1. Dissolved organic carbon

Dissolved organic carbon (DOC) comprise a complex mixtures of different compound groups and is diverse in its composition. For a first overview, DOC as a sum parameter was analyzed in all SML and bulk water samples (data in Tab. SI4). DOC concentration varied between 1.8 and 3.2 mg L^{1} in the SML and 0.9 and 2.8 mg L^{-1} in the bulk water and were in general agreement with previous studies at this location (e.g. van Pinxteren, et al. 2017). A slight enrichment in the SML with an enrichment factor (EF) = 1.66 (±0.65) was found, i.e. SML concentrations contain roughly 70% more DOC that the corresponding bulk water. The concentrations of DOC in the bulk water together with the temporal evolution of biological indicators (pigments and the total bacterial cell numbers) and atmospheric dust concentrations are presented in Figure 13. First analysis show that the DOC concentrations were not

directly linked to the increasing chl-*a* concentrations, however their relation to single pigments, the background dust concentrations and to wind speed and solar radiation will be further resolved to elucidate potential biological and meteorological controls on the concentration and enrichment of DOC.

For several dates, both SML sampling devices (glass plate and catamaran) were applied in parallel to compare the efficiency of different sampling approaches: manual glass plate and the catamaran sampling (Fig. 14). As mentioned above both techniques used the same principle, i.e. the collection of the SML on a glass plate and its removal with a Teflon wiper. The deviation between both techniques concerning DOC measurements was below 25% in 17 out of 26 comparisons and therefore within the range of variability of these measurements. However, in roughly 30% of all cases the concentration differences between manual glass plate and catamaran were larger than 25%. The discrepancy for the bulk water results could be related to the slightly different bulk water sampling depths using the MarParCat bulk water sampling system (70 cm) and the manual sampling with the telescopic rods (100 cm). Although the upper meters of the ocean are assumed to be well mixed, recent studies indicate that small scale variabilities can be observed already within the first 100 cm of the ocean (Robinson, et al. 2019a).

The variations within the SML measurements could be due to the patchiness of the SML that has been tackled in previous studies (e.g. Mustaffa, et al. 2017, 2018). Small-scale patchiness was recently reported as a common feature of the SML. The concentrations and compositions probably undergo more rapid changes due to a high physical and biological fluctuations. Mustaffa, et al. (2017) have recently shown that the enrichment of fluorescence dissolved matter (a part of DOC) showed short time-scale variability, changing by 6% within ten-minute intervals. The processes leading to the enrichment of OM in the SML are probably much more complex than previously assumed (Mustaffa, et al. 2018). In addition, the changes in DOC concentrations between the glass plate and the catamaran could result from the small variations of the sampling location as the catamaran was typically 15 to 30 m apart from the boat where the manual glass plate sampling was carried out.

Given the high complex matrix of seawater and especially the SML, the two devices applied were in quite good agreement considering DOC measurements. However, this is not necessarily the case for the single parameters like specific organic compounds and INP concentrations. Especially low concentrated constituents might be more affected by small changes in the sampling procedure and this remains to be evaluated for the various compound classes.

5.4.2. Surfactants and lipids in seawater

Due to their physicochemical properties, surfactants (SAS) are enriched in the SML relative to the bulk water and form surface films (Frka, et al. 2009; Frka, et al. 2012; Wurl, et al. 2009). During the present campaign, the SAS in the dissolved fraction of the SML samples ranged from 0.037 to 0.125 mg TX-100 eqL^{-1} (Triton-X-100 equivalents) with a mean of 0.073 ± 0.031 mg TX-100 eqL^{-1} (n = 7). For bulk water, the dissolved SAS ranged from 0.020 to 0.068 mg TX-100 eqL^{-1} (mean 0.051 ± 0.019 mg TX-100 eqL^{-1}, n = 12). The SAS enrichment showed EFs from 1.01 to 3.12 (mean EF = 1.76 ± 0.74) (Fig. 15) and was slightly higher than that for the DOC (mean EF = 1.66 ± 0.65) indicating some higher surfactant activity of the overall DOM in the SML in respect to the bulk DOM. An accumulation of the total dissolved lipids (DL) in the SML was observed as well (mean EF = 1.27 ± 0.12). Significant correlation was observed between the SAS and DL concentrations in the SML ($r = 0.845$, $n = 7$, $p < 0.05$) while no correlation was detected for the bulk water samples. Total DL concentrations ranged from 82.7 to 148 µg L^{-1} (mean 108 ± 20.6 µg L^{-1}, n = 8) and from 66.5 to 156 µg L^{-1} (mean 96.9 ± 21.7

µg L^{-1}, n = 17) in the SML and the bulk water, respectively. In comparison to the bulk water, the SML samples were enriched with lipid degradation products e.g. free fatty acids and long chain alcohols (DegLip; mean EF = 1.50 ± 0.32), particularly free fatty acids and long-chain alcohols (Fig. 15), pointing on their accumulation from the bulk and/or enhanced OM degradation within the SML. DegLip are strong surface-active compounds (known as dry surfactants), which play an important role in surface film establishment (Garrett 1965). The overall surfactant activity of the SML is the result of the competitive adsorption of highly surface-active lipids and other less surface-active macromolecular compounds (polysaccharides, proteins, humic material) (Ćosović and Vojvodić 1998) dominantly present in seawater. The presence of even low amounts of lipids results in their significant contribution to the overall surface-active character of the SML complex organic mixture (Frka, et al. 2012). The observed biotic and/or abiotic lipid degradation processes within the SML will be further resolved by combining surfactant and lipid results with detailed pigment characterisation and microbial measurements. The same OM classes of the ambient aerosol particles will be investigated and compared with the seawater results. This will help to tackle the questions to what extent the seawater exhibits a source of OM on aerosol particles and which important aerosol precursors are formed or converted in surface films.

5.5 Seawater Untargeted Metabolomics

For a further OM characterization of SML and bulk seawater an ambient MS-based metabolomics method using direct analysis in real time quadrupole time-of-flight mass spectrometry (DART-QTOF-MS) coupled to multivariate statistical analysis was designed (Zabalegui, et al., submitted). A strength of a DART ionization source is that it is less affected by high salt levels than an electrospray ionization source (Kaylor, et al. 2014), allowing the analysis of seawater samples without observing salt deposition at the mass spectrometer inlet, or having additional limitations such as low ionization efficiency due to ion suppression (Tang, et al. 2004). Based on these advantages, paired SML/bulk water samples were analyzed without the need of desalinization by means of a transmission mode (TM) DART-QTOF-MS-based analytical method that was optimized to detect lipophilic compounds (Zabalegui, et al., submitted). An untargeted metabolomics approach, addressed as seaomics, was implemented for sample analysis. SML samples were successfully discriminated from ULW samples based on a panel of ionic species extracted using chemometric tools. The coupling of the DART ion source to high-resolution instrumentation allowed generating elemental formulae for unknown species and tandem MS capability contributed to the identification process. Tentative identification of discriminant species and the analysis of relative compound abundance changes among sample classes (SML and bulk water) suggested that fatty alcohols, halogenated compounds, and oxygenated boron-containing organic compounds may be involved in water-air transfer processes and in photochemical reactions at the water-air interface of the ocean (Zabalegui, et al.). These identifications (e.g. fatty alcohols) agree well with the abundance of lipids in the respective samples. In this context, TM-DART-HR-MS appears to be an attractive strategy to investigate the seawater OM composition without requiring a desalinization step.

5.6 Ocean surface mercury associated with organic matter

Several trace metals are known to accumulate in the SML. In the case of Hg, the air-sea exchange plays an important role in its global biogeochemical cycle and hence processing of Hg in the SML is of particular interest. Once deposited from the atmosphere to the ocean surface via dry and wet deposition, the divalent mercury (Hg^{II}) can be transported to the deeper ocean by absorbing on sinking

OM particles, followed by methylation. . On the other hand, Hg^{II} complexed by DOM in the ocean surface can be photo-reduced to Hg^0 which evades into the gas phase. In both processes, OM, dissolved or particulate, is the dominant factor influencing the complexation and adsorption of Hg. To explore the Hg behaviour with OM, the concentrations of total and dissolved Hg as well as the methylmercury (MeHg) were determined in the SML and in the bulk water using the US EPA method 1631 and 1630, as described in Li, et al. (2018). Figure 16 shows the concentrations of Hg and MeHg associated with DOC and POC in the SML and bulk water. The total Hg concentrations were 3.6 and 4.6 ng L^{-1} in the SML but 3.1 and 1.3 ng L^{-1} in the bulk water on September 26th and 27th, respectively, which were significantly enriched compared to data reported for the deep North Atlantic (0.18 ± 0.06 ng L^{-1}) (Bowman, et al. 2015). Atmospheric deposition and more OM adsorbing Hg are supposed to result in the high total Hg at ocean surface. The dissolved Hg concentrations were enriched by 1.7 and 2.7 times in the SML relative to bulk water, consistent with the enrichments of DOC by a factor of 1.4 and 1.9 on September 26th and 27th, respectively. Particulate Hg in the SML accounted for only 6% of the total Hg concentration on September 26th but 55% on September 27th, in contrast to their similar fractions of ~35% in the bulk water on both days. According to the back trajectories (Figure SI1) stronger contribution of African continental sources (e.g., dust) was observed on September 27th that might be linked to in the higher concentrations of particulate Hg in the SML on this day. The water-particle partition coefficients ($\log K_d$) for Hg in the SML (6.8 L kg^{-1}) and bulk water (7.0 L kg^{-1}) were similar regarding POC as the sorbent, but one unit higher than the reported $\log K_d$ values in seawater (4.9−6.1 L kg^{-1}) (Batrakova, et al. 2014). MeHg made up lower proportions of the total Hg concentrations in the SML (2.0%) than bulk water (3.4% and 4.2%), probably due to photo-degradation or evaporation of MeHg at the surface water (Blum, et al. 2013). From the first results it seems that the SML is the major compartment where Hg associated with OM is enriched, while MeHg is more likely concentrated in deeper water. The limited data underlines the importance of SML in Hg enrichment dependent on OM, which needs further studies to understand the air-sea exchange of Hg.

5.7 Ocean-atmosphere transfer of organic matter and related compounds

5.7.1 Dissolved organic matter classes

To investigate the complexity of dissolved organic matter (DOM) compound groups, liquid chromatography, organic carbon detection, organic nitrogen detection, UV absorbance detection (LC-OCD-OND-UVD; Huber, et al. (2011), more details in the SI) was applied to identify five different DOM classes. These classes include (i) biopolymers (likely hydrophobic, high molecular weight >> 20.000 g mol^{-1}, largely non-UV absorbing extracellular polymers); (ii) "humic substances" (higher molecular weight ~ 1000 g mol^{-1}, UV absorbing); (iii) "building blocks" (lower molecular weight 300-500 g mol^{-1}, UV absorbing humics); (iv) low molecular weight "neutrals" (350 g mol^{-1}, hydro- or amphi- philic, non-UV absorbing); and (v) low molecular weight acids (350 g mol^{-1}). These measurements were performed from a first set of samples from all the ambient marine compartments. That comprised three SML samples and the respective bulk water, three aerosol particle filter samples (PM_{10}) from the CVAO and two from the Mt. Verde and finally four cloud water samples collected during the campaign. The SML EFs for DOM varied from 0.83 to 1.46, which agreed very well to the DOC measurements described in section 5.4.1. A clear compound group that drove this change could not be identified so far. Figure 17 shows the relative composition of the measured DOM groups in the distinct marine compartments as an average of the single measurements (concentrations are listed in Tab. SI6). In the SML and in the

bulk water and the low molecular weight neutral (LMWN) compounds generally dominated the overall DOM pool (37 to 51%). Humic-like substances, building blocks, and biopolymeric substances contributed 22 to 32%, 16 to 23%, and 6 to 12%, respectively. Interestingly, low molecular weight acids (LMWA) were predominantly observed in the SML (2 to 8%) with only one bulk water time point showing any traces of LMWA. This finding agreed well with the presence of free amino acids (FAA) in the SML; e.g. the sample with highest LMWA concentration showed highest FAA concentration (more details in Triesch, et al., (submitted)). Further interconnections between the DOM fractions and single organic markers and groups (e.g. sugars, lipids and surfactants, see section 5.4.2) are subject to ongoing work. In contrast, aerosol particles were dominated by building blocks (46 to 66%) and LMWN (34 to 51%) compound groups, with a minor contribution of LMWA (> 6%). Interestingly, higher molecular weight compounds of humic-like substances and biopolymers were not observed. Cloud water samples had a variable contribution of substances in the DOM pool with humic substances and building blocks generally dominating (27 to 63% and 16 to 29%, respectively) and lower contributions of biopolymers (2 to 4%) and LMW acids and neutrals (1 to 20% and 18 to 34%) observed. The first measurements indicate that the composition of the cloud waters is more consistent with the SML and bulk water and different from the aerosol particle´s composition. This observation suggests a two-stage process where selective aerolisation mobilises lower molecular weight humics (building blocks) into the aerosol particle phase, which may aggregate in cloud waters to form larger humic substances in cloud waters. These preliminary observations need to be further studied with a larger set of samples and could relate to either different solubilities of the diverse OM groups in water, the interaction between DOM and POM, including TEP formation, as well as indicating the different OM sources and transfer pathways. In addition, the chemical conditions, like pH-value or redox, could preferentially preserve or mobilise DOM fractions within the different types of marine waters. In summary, all investigated compartments showed a dominance of LMW neutrals and building blocks, which suggests a link in between the seawater, aerosol particles and cloud water at this location and possible transfer processes. Furthermore, the presence of humic-like substances and biopolymers and partly LMWA in the seawater and cloud water, but not in the aerosol particles, suggests an additional source or formation pathway of these compounds. For a comprehensive picture; however, additional samples need to be analysed and interpreted in future work. It is worth noting that the result presented here are the first for such a diverse set of marine samples and demonstrate the potential usefulness in identifying changes in the flux of DOM between marine compartments.

5.7.2. Transparent exopolymer particles: field and tank measurements

As part of the OM pool, gel particles, such as positive buoyant transparent exopolymer particles (TEP), formed by the aggregation of precursor material released by plankton and bacteria, accumulate at the sea surface. The coastal water in Cape Verde has shown to be oliogotrophic with low chl-*a* abundance during the campaign (more detailes in section 4.2.1). Based on previous work (Wurl, et al. 2011) it is expected that surfactant enrichment, which is closely linked to TEP enrichment, in the SML would be higher in oliogotrophic waters but have a lower absolute concentration. This compliments the here achieved findings, which showed low TEP abundance in these nearshore waters; the abundance in the bulk water ranged from 37 to 144 $\mu gXeqL^{-1}$ (xanthan gum equivalents) and 99 to 337 $\mu gXeqL^{-1}$ in the SML. However while the SML layer was relatively thin (~125 µm) there was positive enrichment of TEP in the SML with an average EF of 2.0 ± 0.8 (Fig. 18a). The enrichment factor for TEP was furthermore very similar to surfactant enrichment (section 5.4.2).

In addition to the field samples, a tank experiment was run simultaneously using the same source of water (Fig. 18b). Breaking waves were produced via a waterfall system (details in the SI) and samples were collected from the SML and bulk water after a wave simulation time of 3 h. TEP abundance in the tank experiment matched the field samples at the beginning but quickly increased to 1670 µgXeqL^{-1} in the SML with an EF of 13.2 after the first day of bubbling. The enrichment of TEP in the SML during the tank experiment had a cyclical increase and decrease pattern. Interestingly, in the field samples, even on days with moderate wind speeds (> 5 m s^{-1}) and occasional presence of white caps, TEP abundance or enrichment didn't increase, but it did increase substantially due to the waves in the tank experiment. This suggests that the simulated waves are very effective in enriching TEP in the SML and TEP were more prone to transport or formation by bubbling than by other physical forces, confirming bubble-induced TEP enrichment in recent artificial set-ups (Robinson, et al. 2019b). Besides the detailed investigations of TEP in seawater, first analyses show a clear abundance of TEP in the aerosol particles and in cloud water. Interestingly, a major part of TEP seems to be located in the sub-micron aerosol particles (Fig. 19). Sub-micron aerosol particles represent the longest living aerosol particle fraction and have a high probability to reach cloud level and the occurrence of TEP in cloud water strongly underlines a possible vertical transport of these ocean-derived compounds.

5.7.3 Bacterial abundance in distinct marine samples: field and tank measurements

The OM concentration and composition is closely linked with biological and especially microbial processes within the water column. Throughout the sampling period, the temporal variability of bacterial abundance in SML and bulk water was studied (data listed in Tab.SI4). Mean absolute cell numbers were 1.3 ± 0.2 x 10^{6} cells mL^{-1} and 1.2 ± 0.1 x 10^{6} cells mL^{-1} for SML and bulk water, respectively (Fig. 20a, all data listed in Tab. SI4). While comparable SML data is lacking for this oceanic province, our data is in range with previous reports for surface water of subtropical regions (Zäncker, et al. 2018). A strong day-to-day variability of absolute cell numbers was partly observed (e.g. the decline between September 25th and 26th), but all these changes were found in both, in the SML and bulk water (Fig. 20a). This indicates that the upper water column of the investigated area experienced strong changes, e.g. by inflow of different water masses and/or altered meteorological forcing. As for the absolute abundance, the enrichment of bacterial cells in the SML was also changing throughout the sampling period, with EFs ranging from 0.88 to 1.21 (Fig. 20b). A detailed investigation of physical factors (e.g. wind speed, solar radiation) driving OM concentration and bacterial abundance in the SML and bulk water will be performed to explain the short-term variability observed. During the tank experiment, cell numbers ranged between 0.6 and 2.0 x 10^{6} cells mL^{-1} (Fig 20c); the only exception being observed on October 3rd, when cell numbers in the SML reached 4.9 x 10^{6} cells mL^{-1}. Both, in the SML and bulk water, bacterial cell numbers decreased during the experiment, which may be attributed to limiting substrate supply in the closed system. Interestingly, SML cell numbers always exceeded those from the bulk water (Fig. 20d), although the SML was permanently disturbed by bursting bubbles throughout the entire experiment. This seems to be in line with the high TEP concentrations observed for the SML in the tank (section 5.7.2). A recent study showed that bubbles are very effective transport vectors for bacteria into the SML, even within minutes after disruption (Robinson, et al. 2019a). The decline of SML bacterial cell numbers (both absolute and relative) during the experiment may be partly caused by permanent bacterial export into the air due to bubble bursting. Although this conclusion remains speculative as cell abundances of air samples are not available for our study, previous studies have shown that aerolisation of cells may be quite substantial (Rastelli, et al. 2017). Bacterial abundance in cloud water samples taken at the Mt. Verde during the MarParCloud campaign ranged between 0.4

and 1.5 x 10^5 cells mL^{-1} (Fig 20a). Although only few samples are available, these numbers agree well with previous reports (e.g. Hu, et al. 2018).

5.7.4 Ice-nucleating particles

The properties of ice-nucleating particles (INP) in the SML and in bulk seawater, airborne in the marine boundary layer as well as the contribution of sea-spray aerosol particles to the INP population in clouds were examined during the campaign. The numbers of INP (N_{INP}) in the PM_{10} from the CVAO PM_{10} varied from 0.000318 to 0.0232, 0.00580 to 0.0533 and 0.0279 to 0.100 std L^{-1} at -12, -15 and -18 °C, respectively. INP measurements in the ocean water showed that enrichment as well as depletion of INP in SML compared to the bulk seawater occurred and enrichment factors EF varied from 0.36 to 11.40 and 0.36 to 7.11 at -15 and -20 °C, respectively (details in Gong, et al. 2019b). N_{INP} (per volume of water) of the cloud water was roughly similar or slightly above that of the SML (Fig. 21), while concentrations of sea salt were clearly lower in cloud water compared to ocean water. Assuming sea salt and the INP to be similarly distributed in both, sea and cloud water (i.e., assuming that INP would not be enriched or altered during the production of sea spray), N_{INP} is at least four orders of magnitude higher than what would be expected if all airborne INP originated from sea spray. These first measurements indicate that other sources besides the ocean, such as mineral dust or other long ranged transported particles, contributed to the local INP concentration (details in Gong, et al. 2019b).

5.8 The SML potential to form secondary organic aerosol particles

To explore, if marine air masses exhibit a significant potential to form secondary organic aerosol (SOA), a Gothenburg Potential Aerosol Mass Reactor (Go:PAM) was used, that relies on providing a highly oxidizing medium reproducing atmospheric oxidation on timescales ranging from a day to several days in much shorter timescales (i.e., a few minutes). During the campaign, outdoor air and gases produced from a photochemical reactor was flown through the Go:PAM (Watne, et al. 2018), and exposed to high concentrations of OH radicals formed via the photolysis of ozone and subsequent reaction with water vapour (Zabalegui, et al. and refs. therein). The aerosol particles produced at the outlet of the OFR were monitored by means of an SMPS i.e., only size distribution and number concentration were monitored. A subset of the collected SML samples were investigated within the Go:PAM and showed varying trends briefly discussed below. Ozone is known to react with iodide anions to produce different iodated gases acting as aerosol precursors (Carpenter, et al. 2012; Carpenter and Nightingale 2015). In principle, this chemistry is mainly a bulk process and not related to the SML composition. However, a daily variation of the number of particles formed was observed (but from a very limited set of samples, n = 3) probably related to the daily sampling conditions. To explain these observations, two different hypothesis can be postulated: (i) the ozone bulk reaction is not efficient enough for our lab-to-the-field approach, (ii) ozone is scavenged away by the organic SML constituents and the products of these reactions are producing, or not, the aerosol particles in the Go:PAM. Due to the limited number of samples, no firm conclusions can be made, but we observed the clear need to have a concentrated SML samples (reproduced here by centrifugation of the authentic samples) as a prerequisite of aerosol formation which is pointing toward a specific "organic-rich" chemistry. Outdoor air masses were also investigated for their secondary mass production potential. During the campaign, northeast wind dominated i.e., predominantly clean marine air masses were collected. Those did not show any distinct diurnal difference for their secondary aerosols formation potential. However, a significant decrease of secondary organic mass was observed on September 30th, which will be analysed in more detail.

5.9 The way to advanced modelling

5.9.1 Modelling of cloud formation and vertical transfer of ocean-derived compounds

Besides the assessment of the cloud types (section 4.1.4) it is intended to apply modelling approaches to simulate the occurrence and formation of clouds at the Mt. Verde site including advection, wind, effective transport and vertical transport. This will allow to model chemical multiphase processes under the given physical conditions. Furthermore, the potential vertical transfer of ocean-derived compounds to cloud level will be modelled. To this end, the meteorological model data by the Consortium for Small-scale Modelling-Multiscale Chemistry Aerosol Transport Model (COSMO) (Baldauf, et al. 2011) will be used to define a vertical meteorological data field. First simulations show that clouds frequently occurred at heights of 700 m to 800 m (Fig. 22) in strong agreement with the observations. This demonstrates that clouds at the Mt. Verde can form solely due to the local meteorological conditions and not necessarily due to orographic effects. Accordingly, the combination of the ground-based aerosol measurements and the in-cloud measurements at the top of the Mt. Verde will be applied to examine important chemical transformations of marine aerosol particles during horizontal and vertical transport within the MBL. From the here presented measurements, a transfer of ocean-derived compounds to cloud level is very likely. To link and understand both measurement sites, in terms of important multiphase chemical pathways, more detailed modelling studies regarding the multiphase chemistry within the marine boundary layer combined with the impact of the horizontal and vertical transport on the aerosol and cloud droplet composition will be performed by using different model approaches (more details in the SI). In general, both projected model studies will focus on (i) determining the oxidation pathways of key marine organics and (ii) the evolution of aerosol and cloud droplet acidity by chemical aging of the sea spray aerosol. The model results will finally be linked to the measurements and compared with the measured aerosol particle concentration and composition and the in-cloud measurements at the top of the Mt. Verde.

5.9.2 Development of a new organic matter emission source function

The link of ocean biota with marine derived organic aerosol particles has been recognized (e.g. O'Dowd, et al. 2004). However, the usage of a single parameter like chl-*a* as indicator for biological processes and its implementation in oceanic emission parameterisations is insufficient as it does not reflect pelagic community structure and associated ecosystem functions. It is strongly suggested to incorporate process-based models for marine biota and OM rather than relying on a simple parameterizations (Burrows, et al. 2014). A major challenge is the high level of complexity of the OM in marine aerosol particles as well as in the bulk water and the SML as potential sources. Within MarParCloud modelling, a new source function for the oceanic emission of OM will be developed as a combination of the sea spray source function of Salter, et al. (2015) and a new scheme for the enrichment of OM within the emitted sea spray droplets. This new scheme will be based on the Langmuir-Adsorption of organic species at the bubble films. The oceanic emissions will be parameterised following Burrows, et al. (2014), where the OM is partitioned into several classes based on their physicochemical properties. The measured concentration of the species in the ocean surface water and the SML (e.g. lipids, sugars and proteins) will be included in the parameterisation scheme. Finally, size class resolved enrichment functions of the organic species groups within the jet droplets

will be implemented in the new scheme. The new emission scheme will be implemented to the aerosol model MUSCAT and be validated via small and meso-scale simulations using COSMO-MUSCAT (Wolke, et al. 2004).

6 Summary and Conclusion

Within MarParCloud and with substantial contributions from MARSU, an interdisciplinary campaign in the remote tropical ocean took place in autumn 2017. This paper delivers a description of the measurement objectives and first results and provides a basis for upcoming detailed investigations.
Typical for the measurement site, the wind direction was almost constant from the north-easterly sector (30 – 60 °). The analysis of the air masses and dust measurements showed that dust input was generally low, however, partly moderate dust influences were observed. Based on very similar particle number size distributions at the ground and mountain sites, it was found that the MBL was generally well mixed with a few exceptions and the MBL height ranged from 600 to 1100 m. Differences in the PNSDs arose from the dust influences. The chemical composition of the aerosol particles and the cloud water indicated that the coarse mode particles served as efficient CCN. Furthermore, lipid biomarkers were present in the aerosol particles in typical concentrations of marine background conditions and anti-correlated with dust concentrations.
From the satellite cloud observations and supporting modelling studies, it was suggested that the majority of low-level clouds observed over the islands formed over the ocean and could form solely due to the local meteorological conditions. Therefore, ocean-derived aerosol particles, e.g. sea salt and marine biogenic compounds, might be expected to have some influence on cloud formation. The presence of compounds of marine origin in cloud water samples (e.g. sodium, methane sulfonic acid, TEP, distinct DOM classes) at the Mt. Verde supported an ocean-cloud link. The transfer of ocean-derived compounds, e.g. TEP, from the ocean to the atmosphere was confirmed in controlled tank measurements. The DOM composition of the cloud waters was consistent with the SML and bulk water composition and partly different from the aerosol particle´s composition. However, INP measurements indicated that other sources besides the ocean and/or atmospheric transformations significantly contribute to the local INP concentration.
The bulk water and SML analysis comprised a wide spectrum of biological and chemical constituents and consistently showed enrichment in the SML. Especially for the complex OM characterisation, some of the methods presented here have been used for the first time for such diverse sets of marine samples (e.g. DOM fractioning, metabolome studies with DART-HR-MS). Chl-*a* concentrations were typical for oligotrophic regions such as Cape Verde. The pigment composition indicated the presence of cyanobacteria, haptophytes and diatoms with a temporal change in dominating groups (from cyanobacteria to diatoms) suggests the start of the diatom bloom. Possible linkages to the background dust abundances will be resolved. Concentrations and SML enrichment of DOC were comparable to previous campaigns at the same location. For the DOC as a sum parameter, the two applied sampling devices (manual and catamaran glass plate) provided nearly agreeing results. However, this remains to be evaluated for the various compound classes. Lipids established an important organic compound group in the SML and a selective enrichment of surface-active lipid classes within the SML was found. Observed enrichments also indicated on biotic and/or abiotic lipid degradation processing within the SML. The temporal variability of bacterial abundance was studied and provided first co-located SML and cloud water measurements for this particular oceanic province. Whether the strong day-to-day variability of absolute cell numbers in the SML and bulk water derived from changing water bodies and/or altered meteorological forcing needs to be further elucidated. Regarding mercury species,

results indicate that the SML is the major compartment where (dissolved plus particulate) Hg were enriched, while MeHg was more likely concentrated in the bulk water, underlining the importance of SML in Hg enrichment dependent on OM.

For the trace gases, a variety of conditions were observed showing influences from ocean as well as long-range transport of pollutants. High sunlight and high humidity in this tropical region are key in ensuring that primary and secondary pollutants (e.g. ethene and ozone) are removed effectively, however additional processes need to be regarded. Measurements within the marine boundary layer and at the ocean-atmosphere interface, such as those shown here, are essential to understand the various roles of these short-lived trace gases with respect to atmospheric variability and wider climatic changes. First indications that the Cape Verde islands are a source region for HONO were obtained and the potential of the SML to form secondary particles needs to be further elucidated.

In summary, when looking at particulate mass, oceanic compounds transferred to the atmospheric aerosol and to the cloud level are clearly observed and the organic measurements will be implemented in a new source function for the oceanic emission of OM. From a perspective of particle number concentrations, the marine contributions to both CCN and INP are rather limited. However, a clear description of any potential transfer patterns and the quantification of additional important sources must await the complete analysis of all the samples collected. The main current objective is to finalize all measurements and interconnect the meteorological, physical, biological and chemical parameters. Finally, we aim to achieve a comprehensive picture of the seawater and atmospheric conditions for the period of the campaign to elucidate in particular the abundance and cycling of organic matter between the marine environmental compartments.

Acknowledgement

This work was funded by Leibniz Association SAW in the project "Marine biological production, organic aerosol particles and marine clouds: a Process Chain (MarParCloud)" (SAW-2016-TROPOS-2) and within the Research and Innovation Staff Exchange EU project MARSU (69089). We acknowledge the CVAO site manager Luis Neves and to the Atmospheric Measurement Facility at the National Centre for Atmospheric Science (AMF, NCAS) for the funding of the trace gas measurements. We thank the European Regional Development fund by the European Union under contract no. 100188826. The authors acknowledge Thomas Conrath, Tobias Spranger and Pit Strehl for their support in the fieldwork Kerstin Lerche from the Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ in Magdeburg is acknowledged for the pigment measurements. The authors thank Susanne Fuchs, Anett Dietze, Sontje Krupka, René Rabe and Anke Rödger for providing additional data and filter samples. Kay Weinhold, Thomas Müller und Alfred Wiedensohler are acknowledged for their data support. We thank Johannes Lampel for providing the photograph of Figure 1. María Eugenia Monge is a research staff member from CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina). Jianmin Chen thanks for funding from the Ministry of Science and Technology of China (No.2016YFC0202700), and National Natural Science Foundation of China (No. 91843301, 91743202, 21527814). Sanja Frka and Blaženka Gašparović acknowledge the Croatian Science Foundation for the full support under the Croatian Science Foundation project IP-2018-01-3105. In addition, the use of SEVIRI data and NWCSAF processing software distributed by EUMETSAT and obtained from the TROPOS satellite archive is acknowledged. Erik H. Hoffmann thanks the Ph.D. scholarship program of the German Federal Environmental Foundation (Deutsche Bundesstiftung Umwelt, DBU, AZ: 2016/424) for its financial support. Ryan Pereira thanks Juliane Bischoff and Sara Trojahn for technical support. We also thank

the Monaco Explorations programme as well as captain and crew of MV YERSIN for supporting the Wave Glider deployment.

References

Abbatt, J. P. D., W. R. Leaitch, A. A. Aliabadi, A. K. Bertram, J. P. Blanchet, A. Boivin-Rioux, H. Bozem, J. Burkart, R. Y. W. Chang, J. Charette, J. P. Chaubey, R. J. Christensen, A. Cirisan, D. B. Collins, B. Croft, J. Dionne, G. J. Evans, C. G. Fletcher, M. Gali, R. Ghahremaninezhad, E. Girard, W. M. Gong, M. Gosselin, M. Gourdal, S. J. Hanna, H. Hayashida, A. B. Herber, S. Hesaraki, P. Hoor, L. Huang, R. Hussherr, V. E. Irish, S. A. Keita, J. K. Kodros, F. Kollner, F. Kolonjari, D. Kunkel, L. A. Ladino, K. Law, M. Levasseur, Q. Libois, J. Liggio, M. Lizotte, K. M. Macdonald, R. Mahmood, R. V. Martin, R. H. Mason, L. A. Miller, A. Moravek, E. Mortenson, E. L. Mungall, J. G. Murphy, M. Namazi, A. L. Norman, N. T. O'Neill, J. R. Pierce, L. M. Russell, J. Schneider, H. Schulz, S. Sharma, M. Si, R. M. Staebler, N. S. Steiner, J. L. Thomas, K. von Salzen, J. J. B. Wentzell, M. D. Willis, G. R. Wentworth, J. W. Xu, and J. D. Yakobi-Hancock. 2019. 'Overview paper: New insights into aerosol and climate in the Arctic', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19: 2527-60.

Baldauf, M., A. Seifert, J. Forstner, D. Majewski, M. Raschendorfer, and T. Reinhardt. 2011. 'Operational Convective-Scale Numerical Weather Prediction with the COSMO Model: Description and Sensitivities', *Monthly Weather Review*, 139: 3887-905.

Batrakova, N., O. Travnikov, and O. Rozovskaya. 2014. 'Chemical and physical transformations of mercury in the ocean: a review', *Ocean Science*, 10: 1047-63.

Bigg, E. K., and C. Leck. 2008. 'The composition of fragments of bubbles bursting at the ocean surface', *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113.

Blum, Joel D., Brian N. Popp, Jeffrey C. Drazen, C. Anela Choy, and Marcus W. Johnson. 2013. 'Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean', *Nature Geoscience*, 6: 879-84.

Bonsang , B., V. Gros, I. Peeken, N. Yassaa, K. Bluhm, E. Zoellner , R. Sarda-Esteve, and J. Williams. 2010. 'Isoprene emission from phytoplankton monocultures, relationship with chlorophyll, cell volume, and carbon content.', *Environmental Chemistry*, 7: 554-63.

Bowman, Katlin L., Chad R. Hammerschmidt, Carl H. Lamborg, and Gretchen Swarr. 2015. 'Mercury in the North Atlantic Ocean: The U.S. GEOTRACES zonal and meridional sections', *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116: 251-61.

Brandt, P., H. W. Bange, D. Banyte, M. Dengler, S. H. Didwischus, T. Fischer, R. J. Greatbatch, J. Hahn, T. Kanzow, J. Karstensen, A. Krortzinger, G. Krahmann, S. Schmidtko, L. Stramma, T. Tanhua, and M. Visbeck. 2015. 'On the role of circulation and mixing in the ventilation of oxygen minimum zones with a focus on the eastern tropical North Atlantic', *Biogeosciences*, 12: 489-512.

Brooks, S. D., and D. C. O. Thornton. 2018. 'Marine Aerosols and Clouds.' in C. A. Carlson and S. J. Giovannoni (eds.), *Annual Review of Marine Science, Vol 10* (Annual Reviews: Palo Alto).

Brueggemann, M., N. Hayeck, and C. George. 2018. 'Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols', *Nature Communications*, 9.

Burrows, S. M., C. Hoose, U. Poschl, and M. G. Lawrence. 2013. 'Ice nuclei in marine air: biogenic particles or dust?', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 245-67.

Burrows, S. M., O. Ogunro, A. A. Frossard, L. M. Russell, P. J. Rasch, and S. M. Elliott. 2014. 'A physically based framework for modeling the organic fractionation of sea spray aerosol from bubble film Langmuir equilibria', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 13601-29.

Carpenter, L. J., S. D. Archer, and R. Beale. 2012. 'Ocean-atmosphere trace gas exchange', *Chemical Society Reviews*, 41: 6473-506.

Carpenter, L. J., Z. L. Fleming, K. A. Read, J. D. Lee, S. J. Moller, J. R. Hopkins, R. M. Purvis, A. C. Lewis, K. Müller, B. Heinold, H. Herrmann, K. W. Fomba, D. van Pinxteren, C. Müller, I. Tegen, A. Wiedensohler, T. Müller, N. Niedermeier, E. P. Achterberg, M. D. Patey, E. A. Kozlova, M.

Heimann, D. E. Heard, J. M. C. Plane, A. Mahajan, H. Oetjen, T. Ingham, D. Stone, L. K. Whalley, M. J. Evans, M. J. Pilling, R. J. Leigh, P. S. Monks, A. Karunaharan, S. Vaughan, S. R. Arnold, J. Tschritter, D. Pohler, U. Friess, R. Holla, L. M. Mendes, H. Lopez, B. Faria, A. J. Manning, and D. W. R. Wallace. 2010. 'Seasonal characteristics of tropical marine boundary layer air measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory', *Journal of Atmospheric Chemistry*, 67: 87-140.

Carpenter, Lucy J., and Philip D. Nightingale. 2015. 'Chemistry and Release of Gases from the Surface Ocean', *Chemical Reviews*, 115: 4015-34.

Ciuraru, R., L. Fine, M. van Pinxteren, B. D'Anna, H. Herrmann, and C. George. 2015. 'Unravelling New Processes at Interfaces: Photochemical Isoprene Production at the Sea Surface', *Environmental Science & Technology*, 49: 13199-205.

Cochran, R. E., O. S. Ryder, V. H. Grassian, and K. A. Prather. 2017. 'Sea Spray Aerosol: The Chemical Link between the Oceans, Atmosphere, and Climate', *Accounts of Chemical Research*, 50: 599-604.

Ćosović, B., and V. Vojvodić. 1998. 'Voltammetric analysis of surface active substances in natural seawater', *Electroanalysis*, 10: 429-34.

Cunliffe, M. , and O. Wurl. 2014. '"Guide to best practices to study the ocean's surface"', *Occasional Publications of the Marine Biological Association of the United Kingdom (Plymouth, UK)*: 118 pp. .

Cunliffe, M., A. Engel, S. Frka, B. Gasparovic, C. Guitart, J. C. Murrell, M. Salter, C. Stolle, R. Upstill-Goddard, and O. Wurl. 2013. 'Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air-ocean interface', *Progress in Oceanography*, 109: 104-16.

de Leeuw, Gerrit, Edgar L. Andreas, Magdalena D. Anguelova, C. W. Fairall, Ernie R. Lewis, Colin O'Dowd, Michael Schulz, and Stephen E. Schwartz. 2011. 'Production Flux of Sea Spray Aerosol', *Reviews of Geophysics*, 49.

Demoz, B. B., J. L. Collett, and B. C. Daube. 1996. 'On the Caltech Active Strand Cloudwater Collectors', *Atmospheric Research*, 41: 47-62.

Derrien, M., and H. Le Gleau. 2005. 'MSG/SEVIRI cloud mask and type from SAFNWC', *International Journal of Remote Sensing*, 26: 4707-32.

Engel, A, HW Bange, M Cunliffe, SM Burrows, G Friedrichs, L Galgani, H Herrmann, N Hertkorn, M Johnson, PS Liss, PK Quinn, M Schartau, A Soloviev, C Stolle, RC Upstill-Goddard, M van Pinxteren, and B Zäncker. 2017. 'The Ocean's Vital Skin: Toward an Integrated Understanding of the Sea Surface Microlayer', *Front. Mar. Sci.*, 4.

Facchini, Maria Cristina, Matteo Rinaldi, Stefano Decesari, Claudio Carbone, Emanuela Finessi, Mihaela Mircea, Sandro Fuzzi, Darius Ceburnis, Robert Flanagan, E. Douglas Nilsson, Gerrit de Leeuw, Manuela Martino, Janina Woeltjen, and Colin D. O'Dowd. 2008. 'Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates', *Geophysical Research Letters*, 35.

Fiedler, B., D. S. Grundle, F. Schutte, J. Karstensen, C. R. Loscher, H. Hauss, H. Wagner, A. Loginova, R. Kiko, P. Silva, T. Tanhua, and A. Kortzinger. 2016. 'Oxygen utilization and downward carbon flux in an oxygen-depleted eddy in the eastern tropical North Atlantic', *Biogeosciences*, 13: 5633-47.

Fomba, K. W., K. Müller, D. van Pinxteren, and H. Herrmann. 2013. 'Aerosol size-resolved trace metal composition in remote northern tropical Atlantic marine environment: case study Cape Verde islands', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 4801-14.

Fomba, K. W., K. Müller, D. van Pinxteren, L. Poulain, M. van Pinxteren, and H. Herrmann. 2014. 'Long-term chemical characterization of tropical and marine aerosols at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO) from 2007 to 2011', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 8883-904.

Franklin, D., J.A. Poulton, M. Steinke, J. Young, I. Peeken, and G. Malin. 2009. 'Dimethylsulphide, DMSP-lyase activity and microplankton community structure inside and outside of the Mauritanian upwelling', *Progress in Oceanography*, 83: 134–42.

Frka, S., Z. Kozarac, and B. Ćosović. 2009. 'Characterization and seasonal variations of surface active substances in the natural sea surface micro-layers of the coastal Middle Adriatic stations', *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 85: 555-64.

Frka, S., S. Pogorzelski, Z. Kozarac, and B. Ćosović. 2012. 'Physicochemical Signatures of Natural Sea Films from Middle Adriatic Stations', *Journal of Physical Chemistry A*, 116: 6552-59.

Gantt, B., and N. Meskhidze. 2013. 'The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 3979-96.

Garrett, W. D. 1965. 'Collection of slick-forming materials from the sea surface', *Limnol. Oceanogr.*, 10: 602–05.

Gašparović, B., Z. Kozarac, A. Saliot, B. Ćosović, and D. Möbius. 1998. 'Physicochemical characterization of natural and ex-situ reconstructed sea-surface microlayers', *Journal of Colloid and Interface Science*, 208: 191-202.

Gašparović, B., M. Plavšić, B. Ćosović, and A. Saliot. 2007. 'Organic matter characterization in the sea surface microlayers in the subarctic Norwegian fjords region', *Marine Chemistry*, 105: 1-14.

Gašparović, B., V. Vojvodić, and B. Ćosović. 1998. 'Excretion of organic matter during an experimental phytoplankton bloom followed using o-nitrophenol as an electrochemical probe', *Croatica Chemica Acta*, 71: 271-84.

Gong, X., H. Wex, J. Voigtländer, K. W. Fomba, K. Weinhold, M. van Pinxteren, S. Henning, T. Müller, H. Herrmann, and F. Stratmann. 2019 a. 'Characterization of aerosol particles at Cape Verde close to sea and cloud level heights – Part 1: particle number size distribution, cloud condensation nuclei and their origins, https://doi.org/10.5194/acp-2019-585.', *Atmos. Chem. Phys. Discuss*.

Gong, X., H. Wex, M. van Pinxteren, N. Triesch, K. W. Fomba, J. Lubitz, C. Stolle, T.-B. Robinson, T. Müller, H. Herrmann, and F. Stratmann. 2019 b. 'Characterization of aerosol particles at Cape Verde close to sea and cloud level heights – Part 2: ice nucleating particles in air, cloud and seawater', *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*

Hepach, H., B. Quack, F. Ziska, S. Fuhlbrügge, E. Atlas, I. Peeken, K. Krüger, and D. W. R. Wallace. 2014. 'Drivers of diel and regional variations of halocarbon emissions from the tropical North East Atlantic', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 1255–75.

Herrmann, H., T. Schaefer, A. Tilgner, S. A. Styler, C. Weller, M. Teich, and T. Otto. 2015. 'Tropospheric Aqueous-Phase Chemistry: Kinetics, Mechanisms, and Its Coupling to a Changing Gas Phase', *Chemical Reviews*, 115: 4259-334.

Hoppel, W. A., G. M. Frick, and R. E. Larson. 1986. 'Effect of nonprecipitating clouds on the aerosol size distribution in the marine boundary-layer', *Geophysical Research Letters*, 13: 125-28.

Horowitz, L. W., S. Walters, D. L. Mauzerall, L. K. Emmons, P. J. Rasch, C. Granier, X. X. Tie, J. F. Lamarque, M. G. Schultz, G. S. Tyndall, J. J. Orlando, and G. P. Brasseur. 2003. 'A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2', *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108.

Hu, W., H. Y. Niu, K. Murata, Z. J. Wu, M. Hu, T. Kojima, and D. Z. Zhang. 2018. 'Bacteria in atmospheric waters: Detection, characteristics and implications', *Atmospheric Environment*, 179: 201-21.

Huber, Stefan A, Andreas Balz, Michael Abert, and Wouter Pronk. 2011. 'Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)', *Water research*, 45: 879-85.

Karstensen, J., B. Fiedler, F. Schutte, P. Brandt, A. Kortzinger, G. Fischer, R. Zantopp, J. Hahn, M. Visbeck, and D. Wallace. 2015. 'Open ocean dead zones in the tropical North Atlantic Ocean', *Biogeosciences*, 12: 2597-605.

Kawamura, K., Y. Ishimura, and K. Yamazaki. 2003. 'Four years' observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific', *Global Biogeochemical Cycles*, 17.

Kaylor, A., P. Dwivedi, J. J. Pittman, M. E. Monge, G. Cheng, S. Li, and F. M. Fernandez. 2014. 'Plasma-spray ionization (PLASI): a multimodal atmospheric pressure ion source for liquid stream analysis', *J Am Soc Mass Spectrom*, 25: 1788-93.

Kroflič, A., S. Frka, M. Simmel, H. Wex, and I. Grgić. 2018. 'Size-Resolved Surface-Active Substances of Atmospheric Aerosol: Reconsideration of the Impact on Cloud Droplet Formation', *Environmental Science & Technology*, 52: 9179-87.

Law, C. S., E. Breviere, G. de Leeuw, V. Garcon, C. Guieu, D. J. Kieber, S. Kontradowitz, A. Paulmier, P. K. Quinn, E. S. Saltzman, J. Stefels, and R. von Glasow. 2013. 'Evolving research directions in Surface Ocean-Lower Atmosphere (SOLAS) science', *Environmental Chemistry*, 10: 1-16.

Lewis, A. C., J. R. Hopkins, L. J. Carpenter, J. Stanton, K. A. Read, and M. J. Pilling. 2005. 'Sources and sinks of acetone, methanol, and acetaldehyde in North Atlantic marine air', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5: 1963-74.

Li, T., Y. Wang, H. Mao, S. Wang, R. W. Talbot, Y. Zhou, Z. Wang, X. Nie, and G. Qie. 2018. 'Insights on Chemistry of Mercury Species in Clouds over Northern China: Complexation and Adsorption', *Environ Sci Technol*, 52: 5125-34.

Marandino, C. A., W. J. De Bruyn, S. D. Miller, and E. S. Saltzman. 2008. 'DMS air/sea flux and gas transfer coefficients from the North Atlantic summertime coccolithophore bloom', *Geophysical Research Letters*, 35.

McCluskey, C. S., T. C. J. Hill, R. S. Humphries, A. M. Rauker, S. Moreau, P. G. Strutton, S. D. Chambers, A. G. Williams, I. McRobert, J. Ward, M. D. Keywood, J. Harnwell, W. Ponsonby, Z. M. Loh, P. B. Krummel, A. Protat, S. M. Kreidenweis, and P. J. DeMott. 2018. 'Observations of Ice Nucleating Particles Over Southern Ocean Waters', *Geophysical Research Letters*, 45: 11989-97.

McCluskey, C. S., J. Ovadnevaite, M. Rinaldi, J. Atkinson, F. Belosi, D. Ceburnis, S. Marullo, T. C. J. Hill, U. Lohmann, Z. A. Kanji, C. O'Dowd, S. M. Kreidenweis, and P. J. DeMott. 2018. 'Marine and Terrestrial Organic Ice-Nucleating Particles in Pristine Marine to Continentally Influenced Northeast Atlantic Air Masses', *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 123: 6196-212.

McKay, W. A., M. F. Turner, B. M. R. Jones, and C. M. Halliwell. 1996. 'Emissions of hydrocarbons from marine phytoplankton - Some results from controlled laboratory experiments', *Atmospheric Environment*, 30: 2583-93.

Middlebrook, Ann M., Daniel M. Murphy, and David S. Thomson. 1998. 'Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103: 16475-83.

Mochida, M., Y. Kitamori, K. Kawamura, Y. Nojiri, and K. Suzuki. 2002. 'Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles', *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107.

Müller, C., Y. Iinuma, K. Müller, and H. Herrmann. 2009. 'Detection of aliphatic amines in the marine environment', *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74: A735-A35.

Müller, K., S. Lehmann, D. van Pinxteren, T. Gnauk, N. Niedermeier, A. Wiedensohler, and H. Herrmann. 2010. 'Particle characterization at the Cape Verde atmospheric observatory during the 2007 RHaMBLe intensive', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 2709-21.

Mustaffa, N. I. H., T. H. Badewien, M. Ribas-Ribas, and O. Wurl. 2018. 'High-resolution observations on enrichment processes in the sea-surface microlayer', *Scientific Reports*, 8.

Mustaffa, N. I. H., M. Ribas-Ribas, and O. Wurl. 2017. 'High-resolution variability of the enrichment of fluorescence dissolved organic matter in the sea surface microlayer of an upwelling region', *Elementa-Science of the Anthropocene*, 5.

O'Dowd, C. D., M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon, and J. P. Putaud. 2004. 'Biogenically driven organic contribution to marine aerosol', *Nature*, 431: 676-80.

Ovadnevaite, Jurgita, Colin O'Dowd, Manuel Dall'Osto, Darius Ceburnis, Douglas R. Worsnop, and Harald Berresheim. 2011. 'Detecting high contributions of primary organic matter to marine aerosol: A case study', *Geophysical Research Letters*, 38.

Pagnone, A., C. Volker, and Y. Ye. 2019. 'Processes affecting dissolved iron across the Subtropical North Atlantic: a model study', *Ocean Dynamics*, 69: 989-1007.

Pastor, M. V., J. L. Pelegri, A. Hernandez-Guerra, J. Font, J. Salat, and M. Emellanov. 2008. 'Water and nutrient fluxes off Northwest Africa', *Continental Shelf Research*, 28: 915-36.

Patey, M. D., E. P. Achterberg, M. J. Rijkenberg, and R. Pearce. 2015. 'Aerosol time-series measurements over the tropical Northeast Atlantic Ocean: Dust sources, elemental composition and mineralogy', *Marine Chemistry*, 174: 103-19.

Pereira, R., I. Ashton, B. Sabbaghzadeh, J. D. Shutler, and R. C. Upstill-Goddard. 2018. 'Reduced air-sea CO2 exchange in the Atlantic Ocean due to biological surfactants', *Nature Geoscience*, 11: 492-+.

Petters, M. D., and S. M. Kreidenweis. 2007. 'A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 1961-71.

Prather, Kimberly A., Timothy H. Bertram, Vicki H. Grassian, Grant B. Deane, M. Dale Stokes, Paul J. DeMott, Lihini I. Aluwihare, Brian P. Palenik, Farooq Azam, John H. Seinfeld, Ryan C. Moffet, Mario J. Molina, Christopher D. Cappa, Franz M. Geiger, Gregory C. Roberts, Lynn M. Russell, Andrew P. Ault, Jonas Baltrusaitis, Douglas B. Collins, Craig E. Corrigan, Luis A. Cuadra-Rodriguez, Carlena J. Ebben, Sara D. Forestieri, Timothy L. Guasco, Scott P. Hersey, Michelle J. Kim, William F. Lambert, Robin L. Modini, Wilton Mui, Byron E. Pedler, Matthew J. Ruppel, Olivia S. Ryder, Nathan G. Schoepp, Ryan C. Sullivan, and Defeng Zhao. 2013. 'Bringing the ocean into the laboratory to probe the chemical complexity of sea spray aerosol', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110: 7550-55.

Putaud, J. P., R. Van Dingenen, M. Mangoni, A. Virkkula, F. Raes, H. Maring, J. M. Prospero, E. Swietlicki, O. H. Berg, R. Hillamo, and T. Mäkelä. 2000. 'Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE-2', *Tellus B*, 52: 141-68.

Quinn, P. K., D. B. Collins, V. H. Grassian, K. A. Prather, and T. S. Bates. 2015. 'Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol', *Chemical Reviews*, 115: 4383-99.

Rahlff, J., C. Stolle, H. A. Giebel, T. Brinkhoff, M. Ribas-Ribas, D. Hodapp, and O. Wurl. 2017. 'High wind speeds prevent formation of a distinct bacterioneuston community in the sea-surface microlayer', *Fems Microbiology Ecology*, 93.

Rastelli, E., C. Corinaldesi, A. Dell'Anno, M. Lo Martire, S. Greco, M. C. Facchini, M. Rinaldi, C. O'Dowd, D. Ceburnis, and R. Danovaro. 2017. 'Transfer of labile organic matter and microbes from the ocean surface to the marine aerosol: an experimental approach', *Scientific Reports*, 7.

Read, K. A., L. J. Carpenter, S. R. Arnold, R. Beale, P. D. Nightingale, J. R. Hopkins, A. C. Lewis, J. D. Lee, L. Mendes, and S. J. Pickering. 2012. 'Multiannual Observations of Acetone, Methanol, and Acetaldehyde in Remote Tropical Atlantic Air: Implications for Atmospheric OVOC Budgets and Oxidative Capacity', *Environmental Science & Technology*, 46: 11028-39.

Read, K. A., A. S. Mahajan, L. J. Carpenter, M. J. Evans, B. V. E. Faria, D. E. Heard, J. R. Hopkins, J. D. Lee, S. J. Moller, A. C. Lewis, L. Mendes, J. B. McQuaid, H. Oetjen, A. Saiz-Lopez, M. J. Pilling, and J. M. C. Plane. 2008. 'Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean', *Nature*, 453: 1232-35.

Roberts, G. C., and A. Nenes. 2005. 'A continuous-flow streamwise thermal-gradient CCN chamber for atmospheric measurements', *Aerosol Science and Technology*, 39: 206-21.

Robinson, T.-B., C. Stolle, and O. Wurl. 2019 a. ' Depth is Relative: The Importance of Depth on TEP in the Near Surface Environment', *Ocean Sci. Discuss.*

Robinson, Tiera-Brandy, Oliver Wurl, Enno Bahlmann, Klaus Jürgens, and Christian Stolle. 2019 b. 'Rising bubbles enhance the gelatinous nature of the air–sea interface', *Limnology and Oceanography*, 0.

Salter, M. E., P. Zieger, J. C. A. Navarro, H. Grythe, A. Kirkevag, B. Rosati, I. Riipinen, and E. D. Nilsson. 2015. 'An empirically derived inorganic sea spray source function incorporating sea surface temperature', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15: 11047-66.

Schepanski, K., I. Tegen, and A. Macke. 2009. 'Saharan dust transport and deposition towards the tropical northern Atlantic', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 1173-89.

Schmetz, J., P. Pili, S. Tjemkes, D. Just, J. Kerkmann, S. Rota, and A. Ratier. 2002. 'An introduction to Meteosat Second Generation (MSG)', *Bulletin of the American Meteorological Society*, 83: 977-+.

Simoneit, B. R. T., R. Chester, and G. Eglinton. 1977. 'Biogenic lipids in particulates from lower atmosphere over eastern Atlantic', *Nature*, 267: 682-85.

Simoneit, B. R. T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, M. Lee, H. J. Lim, B. J. Turpin, and Y. Komazaki. 2004. 'Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign', *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109.

Stolle, C, Kerstin Nagel, M Labrenz, and K Jürgens. 2010. 'Succession of the sea-surface microlayer in the coastal Baltic Sea under natural and experimentally induced low-wind conditions', *Biogeosciences*, 7: 2975-88.

Stolle, C., M. Ribas-Ribas, T.H. Badewien, J. Barnes, L.J. Carpenter, R. Chance, L.R. Damgaard, A.M. Durán Quesada, A. Engel, S. Frka, L. Galgani, B.9 Gašparović, M. Gerriets, N.I. Hamizah Mustaffa, Herrmann H, L. Kallajoki, R. Pereira, F. Radach, N.P. Revsbech, P. Rickard, A. Saint, M. Salter, M. Striebel, N. Triesch, G. Uher, R.C. Upstill-Goddard, M. van Pinxteren, B. Zäncker, P. Zieger, and O. Wurl. 2019. 'The MILAN campaign: Studying diel light effects on the air-sea interface', *accepted for Bulletin of the American Meteorological Society*.

Stramma, L., S. Huttl, and J. Schafstall. 2005. 'Water masses and currents in the upper tropical northeast Atlantic off northwest Africa', *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 110.

Tang, Keqi, Jason S. Page, and Richard D. Smith. 2004. 'Charge competition and the linear dynamic range of detection in electrospray ionization mass spectrometry', *J Am Soc Mass Spectrom*, 15: 1416-23.

Triesch, N, M van Pinxteren, A Engel, and H Herrmann. 'Free amino acids at the Cape Verde Islands: High enrichments in submicron sea spray aerosol particles and cloud droplets', *submitted to Atmospheric Chemistry and Physics*.

van Pinxteren, D., E. Brueggemann, T. Gnauk, K. Mueller, C. Thiel, and H. Herrmann. 2010. 'A GIS based approach to back trajectory analysis for the source apportionment of aerosol constituents and its first application', *Journal of Atmospheric Chemistry*, 67: 1-28.

van Pinxteren, M, S Barthel, KW Fomba, K Müller, W von Tümpling, and H Herrmann. 2017. 'The influence of environmental drivers on the enrichment of organic carbon in the sea surface microlayer and in submicron aerosol particles – measurements from the Atlantic Ocean', *Elem Sci Anth*, 5.

van Pinxteren, M., and H. Herrmann. 2013. 'Glyoxal and methylglyoxal in Atlantic seawater and marine aerosol particles: method development and first application during the Polarstern cruise ANT XXVII/4', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 11791-802.

van Pinxteren, Manuela, Bjoern Fiedler, Dominik van Pinxteren, Yoshiteru Iinuma, Arne Koertzinger, and Hartmut Herrmann. 2015. 'Chemical characterization of sub-micrometer aerosol particles in the tropical Atlantic Ocean: marine and biomass burning influences', *Journal of Atmospheric Chemistry*, 72: 105-25.

Vaughan, S., T. Ingham, L. K. Whalley, D. Stone, M. J. Evans, K. A. Read, J. D. Lee, S. J. Moller, L. J. Carpenter, A. C. Lewis, Z. L. Fleming, and D. E. Heard. 2012. 'Seasonal observations of OH and HO2 in the remote tropical marine boundary layer', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12: 2149-72.

Watne, Ågot K., Magda Psichoudaki, Evert Ljungström, Michael Le Breton, Mattias Hallquist, Martin Jerksjö, Henrik Fallgren, Sara Jutterström, and Åsa M. Hallquist. 2018. 'Fresh and Oxidized Emissions from In-Use Transit Buses Running on Diesel, Biodiesel, and CNG', *Environmental Science & Technology*, 52: 7720-28.

Wiedensohler, A., W. Birmili, A. Nowak, A. Sonntag, K. Weinhold, M. Merkel, B. Wehner, T. Tuch, S. Pfeifer, M. Fiebig, A. M. Fjaraa, E. Asmi, K. Sellegri, R. Depuy, H. Venzac, P. Villani, P. Laj, P. Aalto, J. A. Ogren, E. Swietlicki, P. Williams, P. Roldin, P. Quincey, C. Huglin, R. Fierz-Schmidhauser, M. Gysel, E. Weingartner, F. Riccobono, S. Santos, C. Gruning, K. Faloon, D.

Beddows, R. M. Harrison, C. Monahan, S. G. Jennings, C. D. O'Dowd, A. Marinoni, H. G. Horn, L. Keck, J. Jiang, J. Scheckman, P. H. McMurry, Z. Deng, C. S. Zhao, M. Moerman, B. Henzing, G. de Leeuw, G. Loschau, and S. Bastian. 2012. 'Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions', *Atmospheric Measurement Techniques*, 5: 657-85.

Wolke, R., O. Knoth, O. Hellmuth, W. Schröder, and E. Renner. 2004. 'The parallel model system LM-MUSCAT for chemistry-transport simulations: Coupling scheme, parallelization and application.' in W.E. Nagel G.R. Joubert, F.J. Peters, and W.V. Walter (ed.), *Parallel Computing: Software Technology, Algorithms, Architectures, and Applications* (Elsevier: Amsterdam, Niederlande).

Wurl, O., W. Ekau, W. M. Landing, and C. J. Zappa. 2017. 'Sea surface microlayer in a changing ocean - A perspective', *Elementa-Science of the Anthropocene*, 5.

Wurl, O., L. Miller, R. Ruttgers, and S. Vagle. 2009. 'The distribution and fate of surface-active substances in the sea-surface microlayer and water column', *Marine Chemistry*, 115: 1-9.

Wurl, O., E. Wurl, L. Miller, K. Johnson, and S. Vagle. 2011. 'Formation and global distribution of sea-surface microlayers', *Biogeosciences*, 8: 121-35.

Wurl, Oliver, Christian Stolle, Chu Van Thuoc, Pham The Thu, and Xavier Mari. 2016. 'Biofilm-like properties of the sea surface and predicted effects on air–sea CO2 exchange', *Progress in Oceanography*, 144: 15-24.

Zabalegui, N., M. Manzi, A. Depoorter, N. Hayeck, M. Roveretto, C. Li, M. van Pinxteren, H. Herrmann, C. George, and M.E. Monge. 'Seawater Analysis by Ambient Mass Spectrometry-Based Seaomics and Implications on Secondary Organic Aerosol Formation', *submitted to Atmospheric Chemistry and Physics*

Zäncker, Birthe, Michael Cunliffe, and Anja Engel. 2018. 'Bacterial Community Composition in the Sea Surface Microlayer Off the Peruvian Coast', *Frontiers in Microbiology*, 9.

Zindler, C., I. Peeken, C.A. Marandino, and H. W. Bange. 2012. 'Environmental control on the variability of DMS and DMSP in the Mauritanian upwelling region', *Biogeosciences*, 9: 1041-51.

Caption of Figures:

Figure 1: Illustration of the different sampling sites during the campaign.

Figure 2: The residence time of the air masses calculated from 96 h (4 days) back trajectories in ensemble mode.

Figure 3: Time-series of air temperature, wind direction, wind speed, ethene, dimethyl sulfide, methanol, acetone, ethane and ozone.

Fig. 4: The measured temperature and humidity profiles at the CVAO on September 17th using a 16 m³ Helikite. From the measurements the boundary layer height was determined (here: ~ 850 m).

Fig. 5: Time series and vertical profiles of the MBL height simulated with COSMO-MUSCAT on the N2 domain and measured with the helikite.

Fig. 6: (a) ECMWF wind forecasts and (b – f) cloud scenery derived from Meteosat SEVIRI observations for the Cape Verde Islands region using a , a state-of-the-art cloud classification algorithm (the cloud retrieval software of the Satellite Application Facility on support to Nowcasting and Very Short-Range Forecasting version 2016 (a) Average horizontal winds have been derived from a 2.5 x 2.5 degree (250 km x 250 km) domain centered on Cape Verde Islands and are plotted for each pressure level from 1000 to 250 hPa against time using arrows. The arrow colours refer to the pressure level. Gray vertical lines mark the times of the subsequently shown cloud scenes. (b – f) Different cloud scenes observed with Meteosat SEVIRI for a domain of size 1500 km x 1000 km centered on the Cape Verde Islands. The

shadings refer to different cloud types derived with the cloud classification algorithm of the NWC-SAF v2016.

Fig. 7: (a) The mission track of a SV2 Wave Glider as color-coded fluorescence data derived from a Wetlabs FLNTURT sensor installed on the vehicle (data in arbitrary units) (b). Chlorophyll-a surface ocean concentrations derived from the MODIS-Terra satellite (mean concentration for October 2017). Please note that logarithmic values are shown.

Fig. 8: (a) The median of PNSDs of marine type (blue) and dust type2 (black), with a linear and (b) a logarithmic scaling on the y axis, measured from September 21st 03:30:00 to September 21st 20:00:00 (UTC) and from September 28th 09:30:00 to September 30th 18:30:00 (UTC). The error bar indicates the range between 25% and 75% percentiles.

Fig. 9: (a) The median of PNSDs for marine type particle during cloud events and non-cloud events at CVAO and MV; (b) Scatter plots of N_{CCN} at CVAO against those at MV at supersaturation of ~ 0.30%. Slope and R^2 are given.

Fig.10: (a) Percentage aerosol composition at the CVAO (mean value of 5 blocks) and (b) at the Mt. Verde (mean value of 6 blocks) between October 2nd and October 9th. Aerosol particles were samples in five different size stages from 0.05-0.14 µm (stage 1), 0.14-0.42 µm (stage 2), 0.42-1.2µm (stage 3), 1.2-3.5 µm (stage 4) and 3.5-10 µm (stage 5).

Fig. 11: Cloud water composition for one connected sampling event between October 5th 7:45 (start, local time, UTC-1) and October 6th, 08:45 (start, local time, UTC-1).

Fig. 12: Straight chain unsaturated fatty acids (Σ(c12 to c33) concentrations on the PM_{10} aerosol particles versus atmospheric dust concentrations.

Fig. 13: Temporal evolution of DOC concentrations in the bulk water samples along the campaign together with the main pigment concentrations (chl-*a*, zeaxanthin and fucoxanthin) concentrations and total cell numbers measured in the bulk water and dust concentrations in the atmosphere (yellow background area).

Fig. 14: (a) Concentrations of DOC in the SML and (b) and in the bulk watersampled for paired glass plate (GP) and the MarParCat (cat) sampling events.

Fig 15: Average enrichments (EF) of surfactants (SAS) and dissolved lipid classes indicating organic matter degradation (DegLip).

Fig. 16: Concentrations of Hg, MeHg, DOC and POC in the sea surface microlayer (SML) and bulk water sampled on September 26th and 27th 2017.

Fig. 17: DOM classes measured in all compartments. The data represent mean values of three SML samples and the respective bulk water, three aerosol particle samples (PM_{10}) from the CVAO and two aerosol samples (PM_{10}) from the Mt. Verde and four cloud water samples, all collected between 26. – 27.09., 01. – 02.10., and 08. – 09.10.2017.

Fig. 18: (a) Total TEP abundance in the SML and the bulk water as well as enrichment factor (SML/ULW) of TEP for field samples taken in nearshore water Cape Verde; (b) together with tank experiment with > 3 h bubbling of water collected from nearshore Cape Verde.

Fig. 19: Microscopy image of TEP in TSP aerosol particles sampled at the CVAO sampled between September 29th and 30th with a flow rate of 8 L min^{-1}.

Fig. 20: Bacterial abundance of SML and ULW from (a) field and (c) tank water samples as well as from cloud water samples (diamonds, a) taken during the campaign are shown. Additionally, enrichment factors (i.e. SML versus ULW) are presented (b, d). In panel a, please note the different power values between SML/ ULW (10^6 cells mL^{-1}) and cloud water samples (10^4 cells mL^{-1}).

Fig. 21: N_{INP} of SML seawater (n = 9) and cloud water (n = 13) as a function of temperature.

Fig. 22: Modelled 2D vertical wind field on October 5th after 12 hours of simulation time. The model domain spans 222 km length and 1.5 km height. The black contour lines represent the simulated cloud liquid water content (with a minimum of 0.01 g m^{-3} and a maximum of 0.5 g m^{-3}). The more densed the lines, the higher the simulated liquid water content of the clouds.

Figure 1

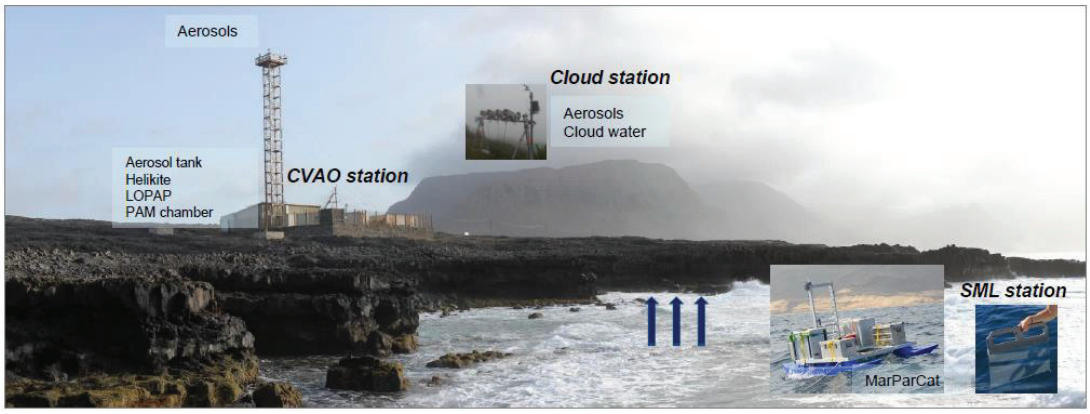


Figure 2

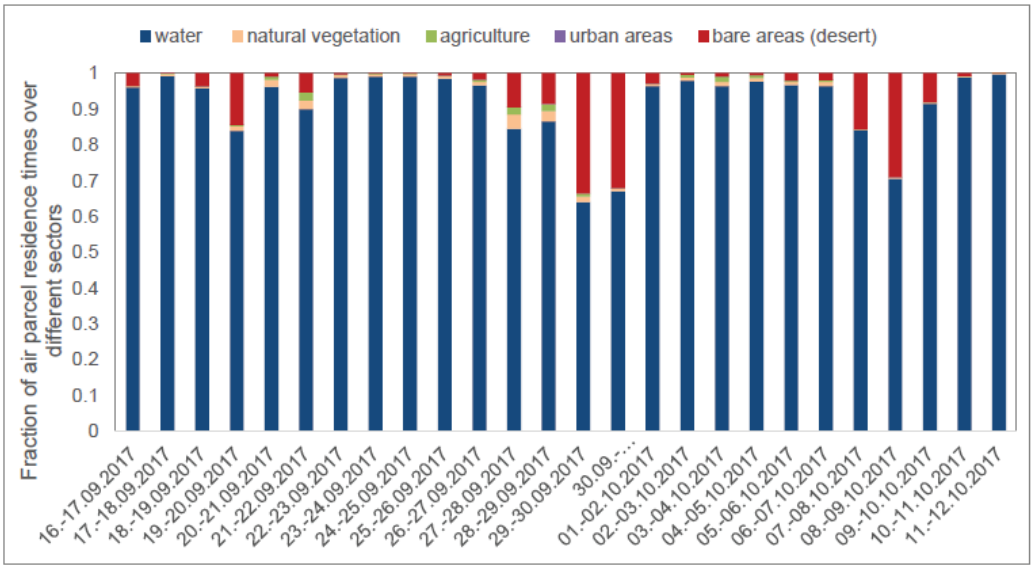


Figure 3

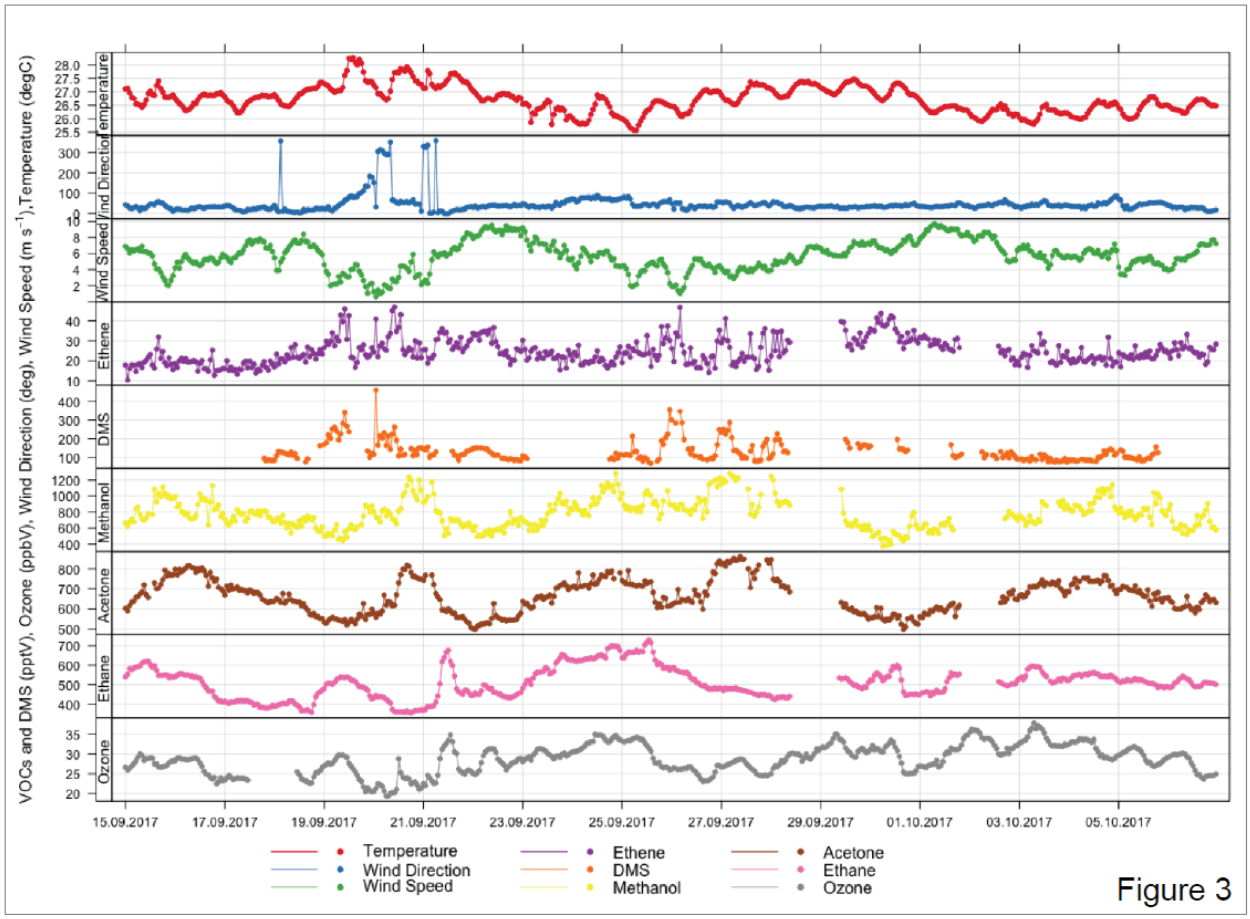


Figure 4

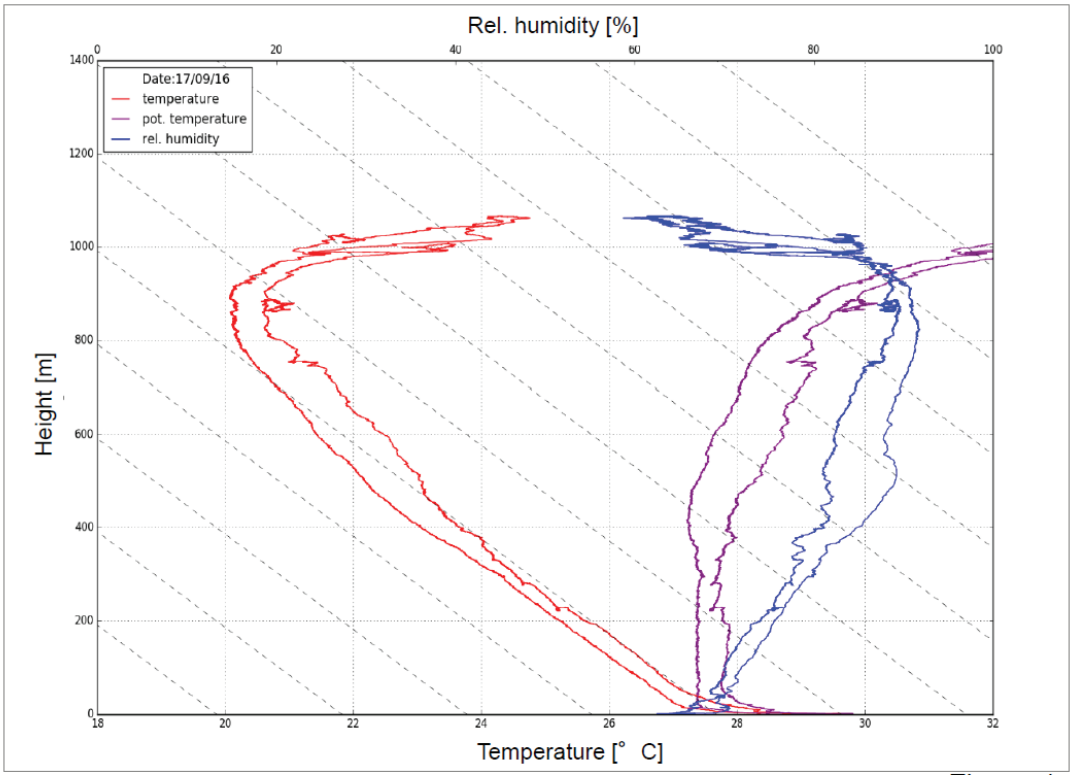


Figure 5

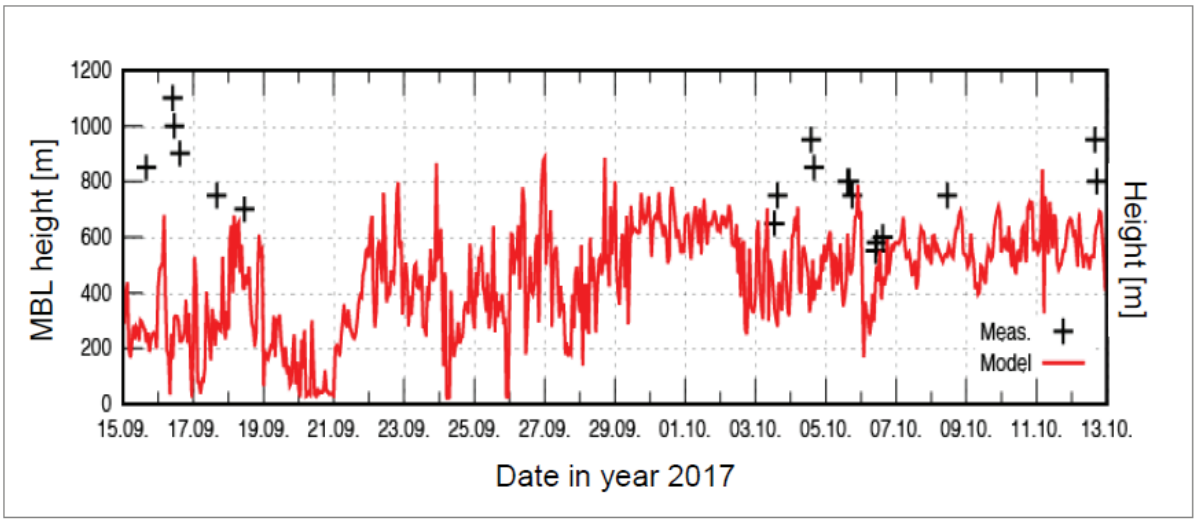


Figure 6

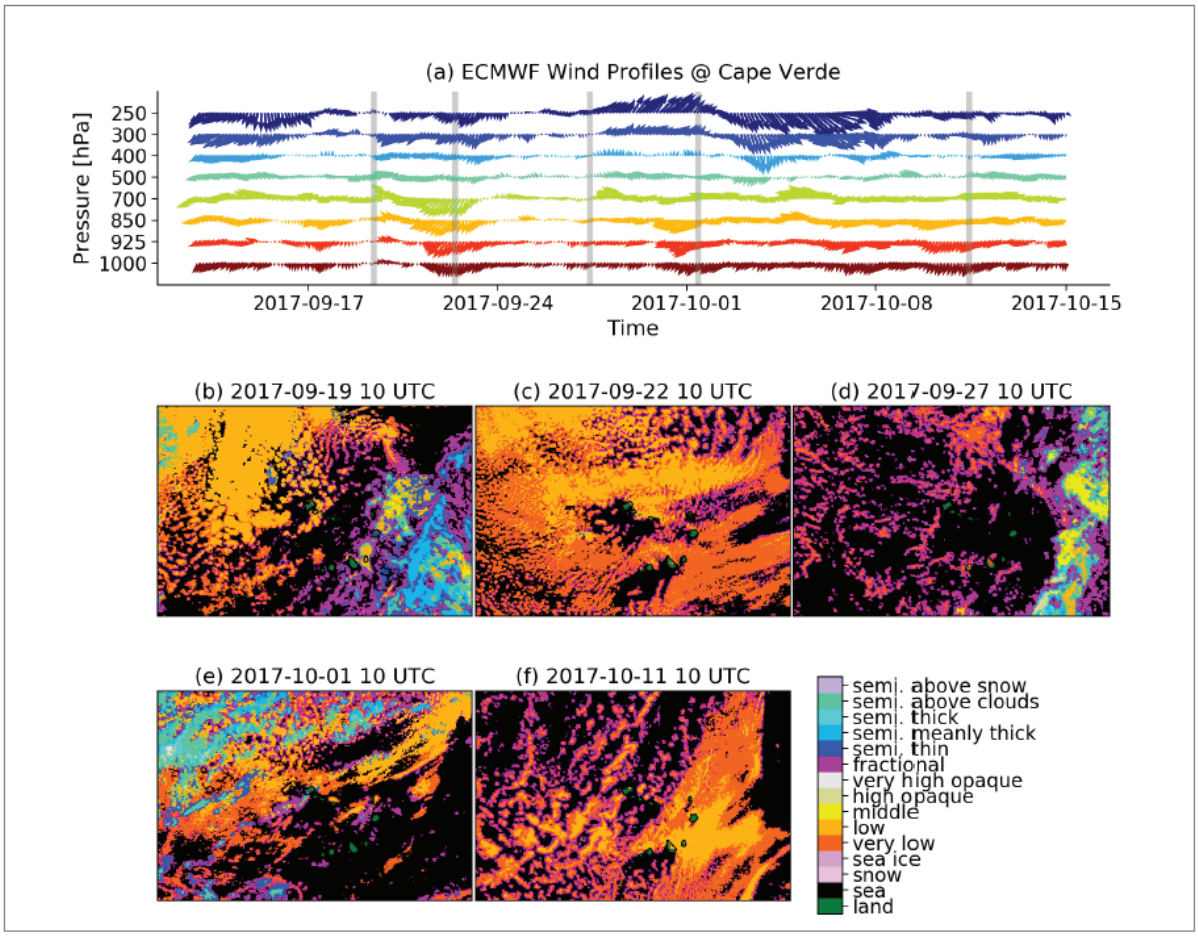


Figure 7

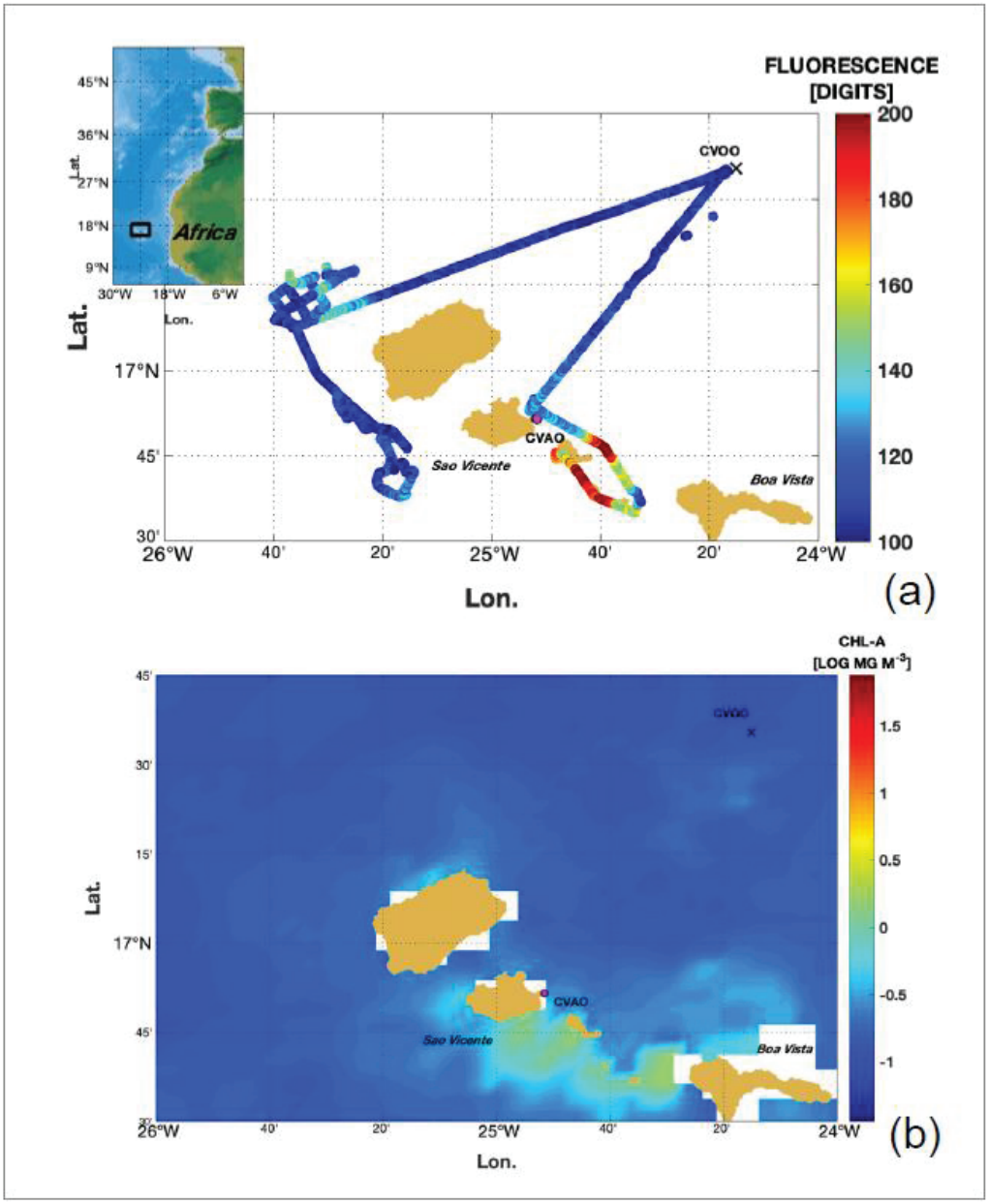

FLUORESCENCE
[DIGITS]
200
180
160
140
120
100
CVOO
CVAO
Sao Vicente
Boa Vista
Africa
Lat.
Lon.
17°N
45'
30'
26°W
40'
20'
25°W
24°W
(a)
CHL-A
[LOG MG M-3]
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
15'
(b)

Figure 8

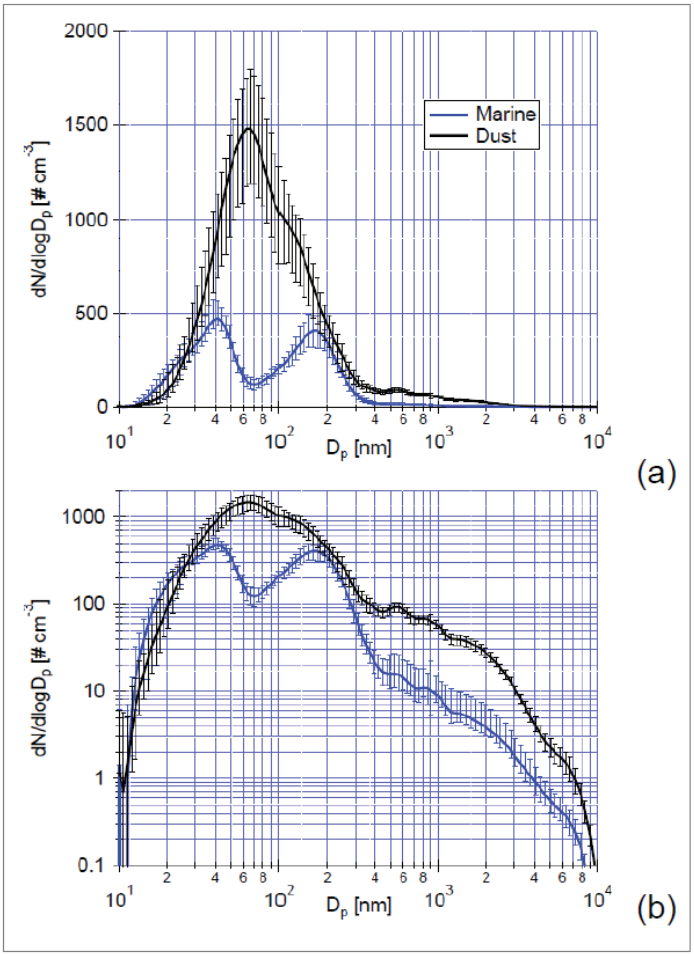


Figure 9

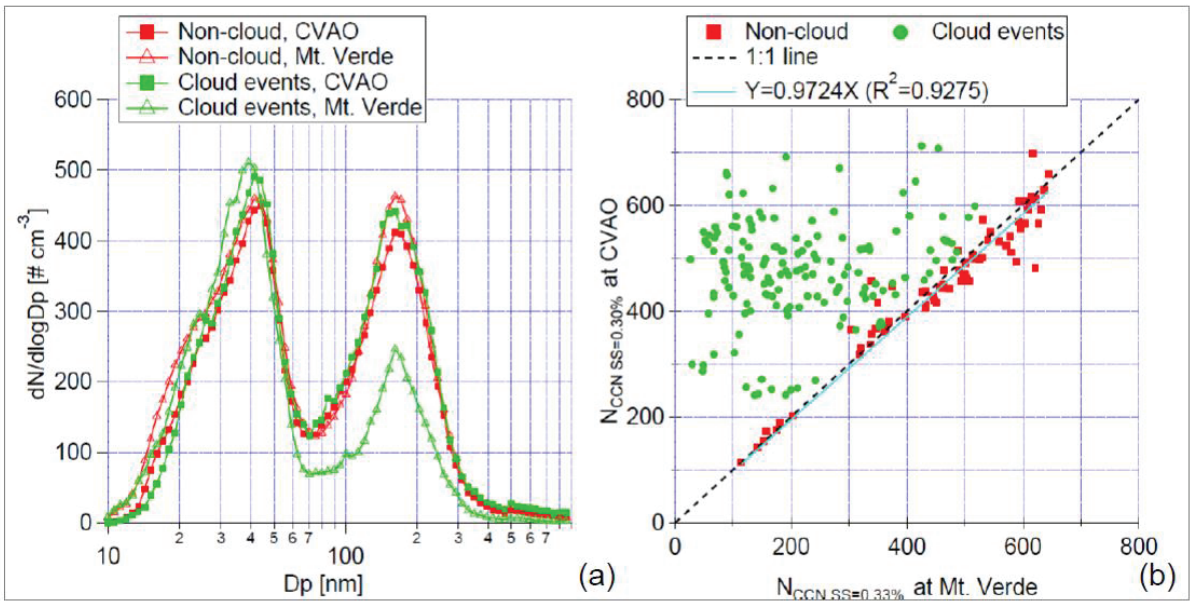


Figure 10

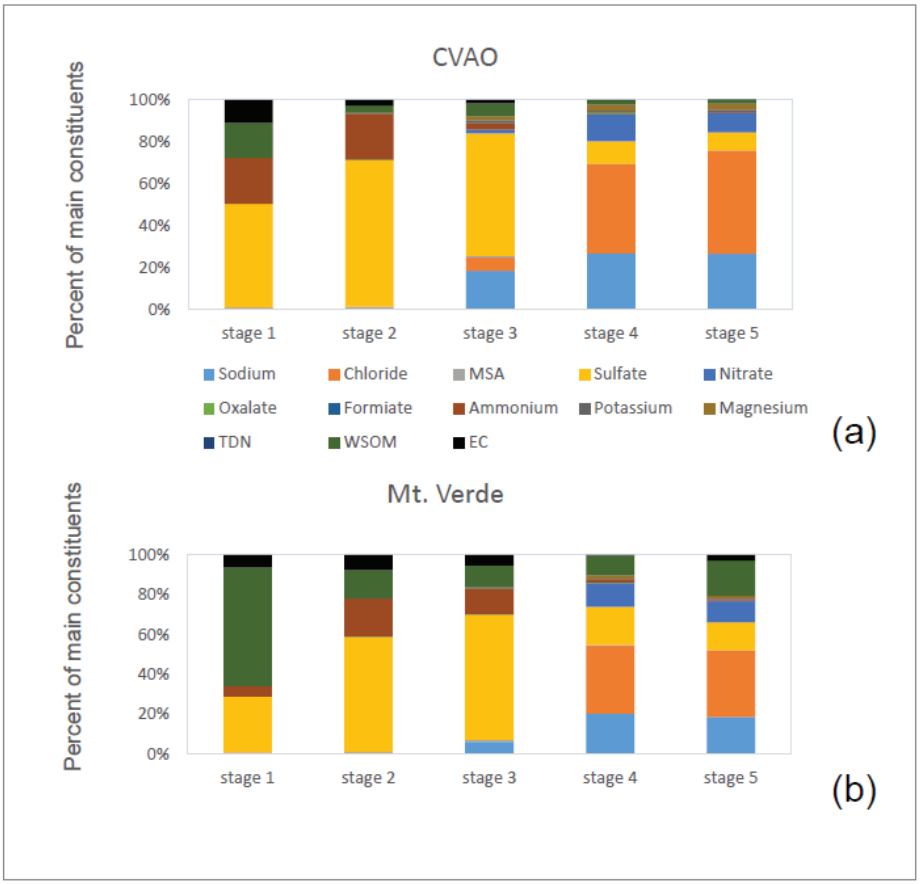


Figure 11

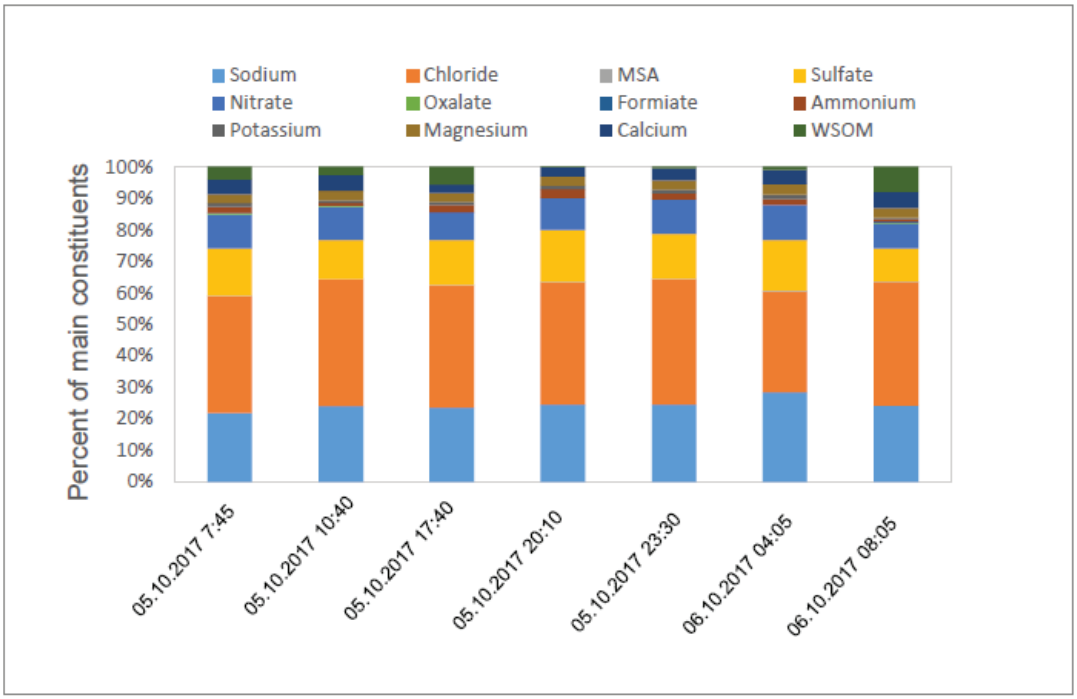


Figure 12

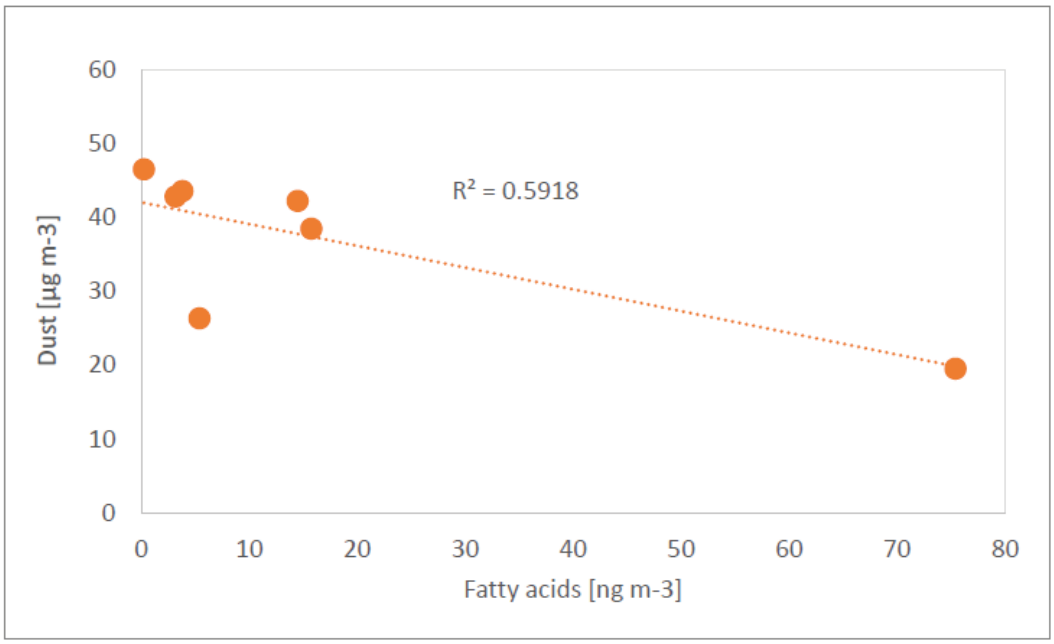


Figure 13

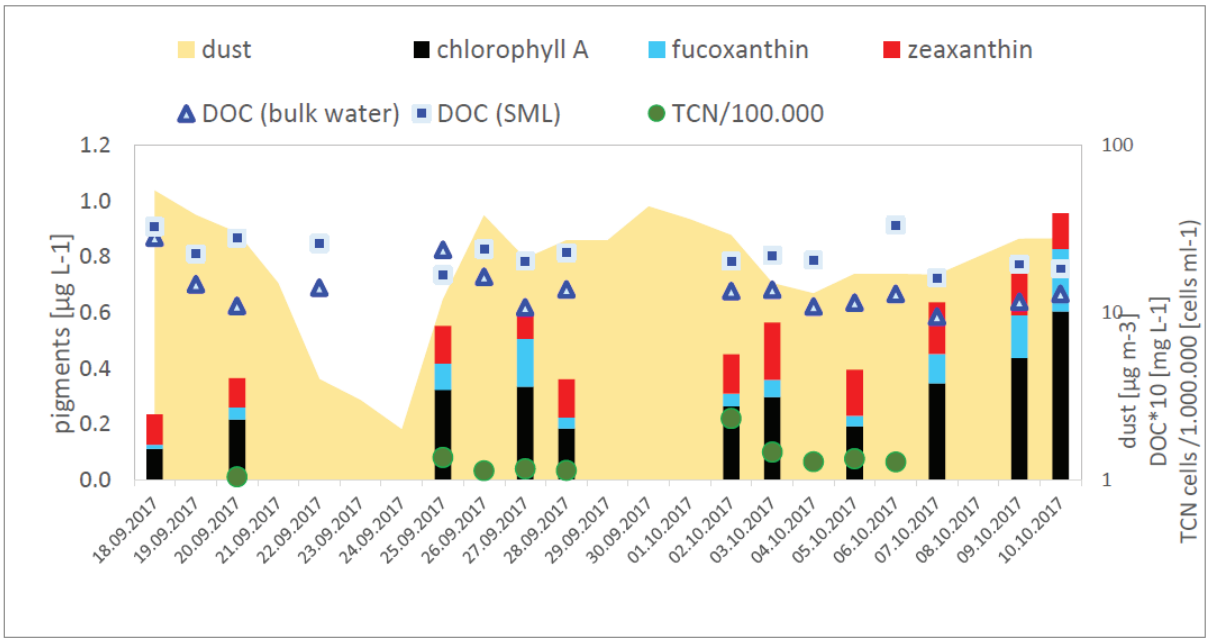


Figure 14

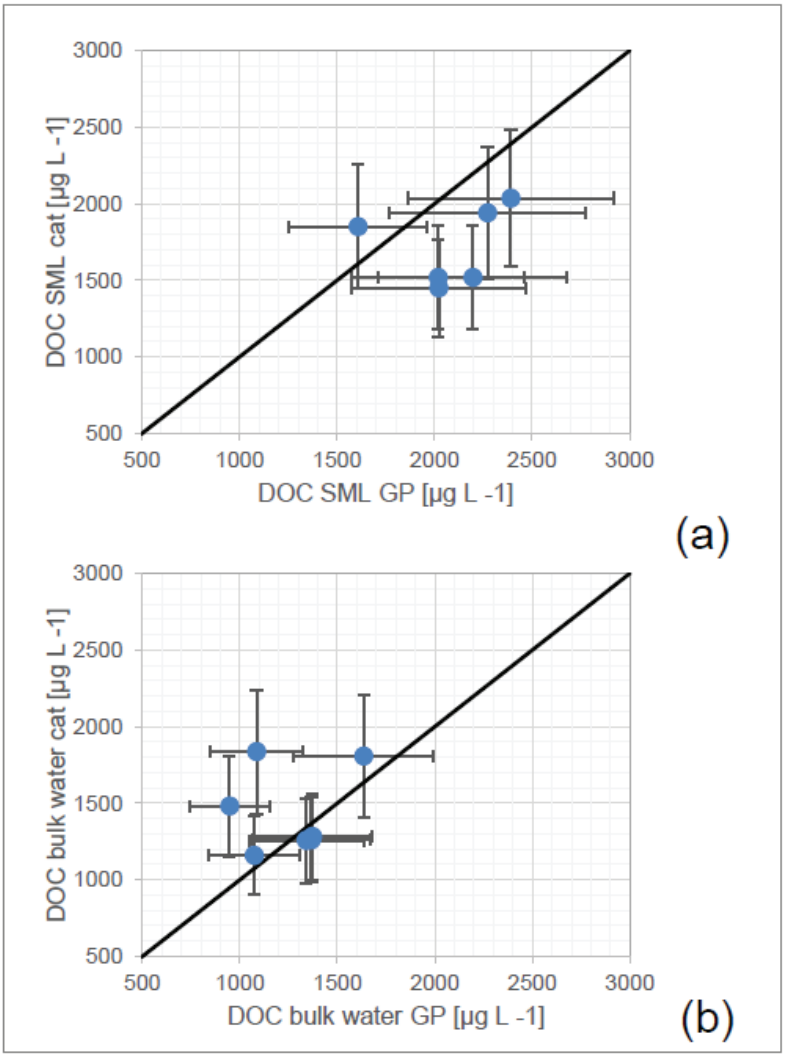


Figure 15

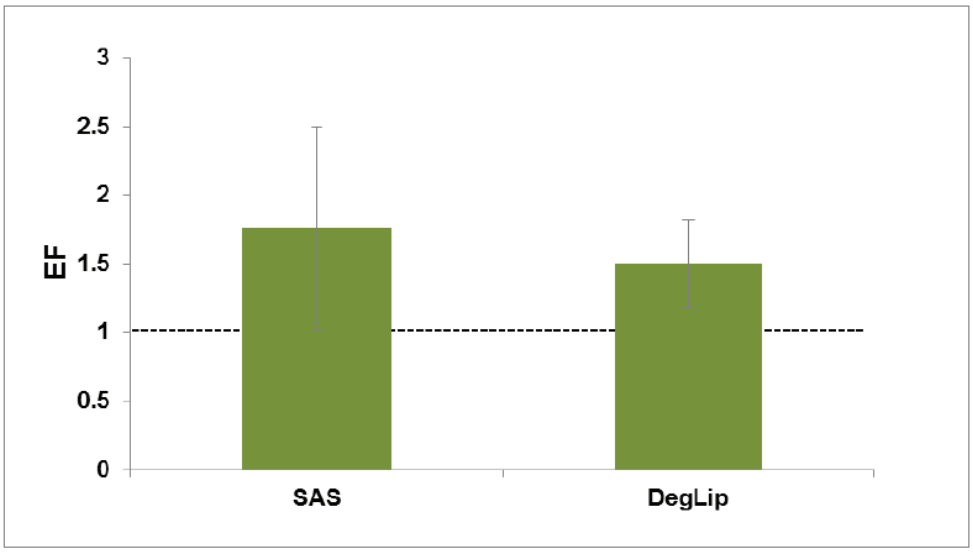


Figure 16

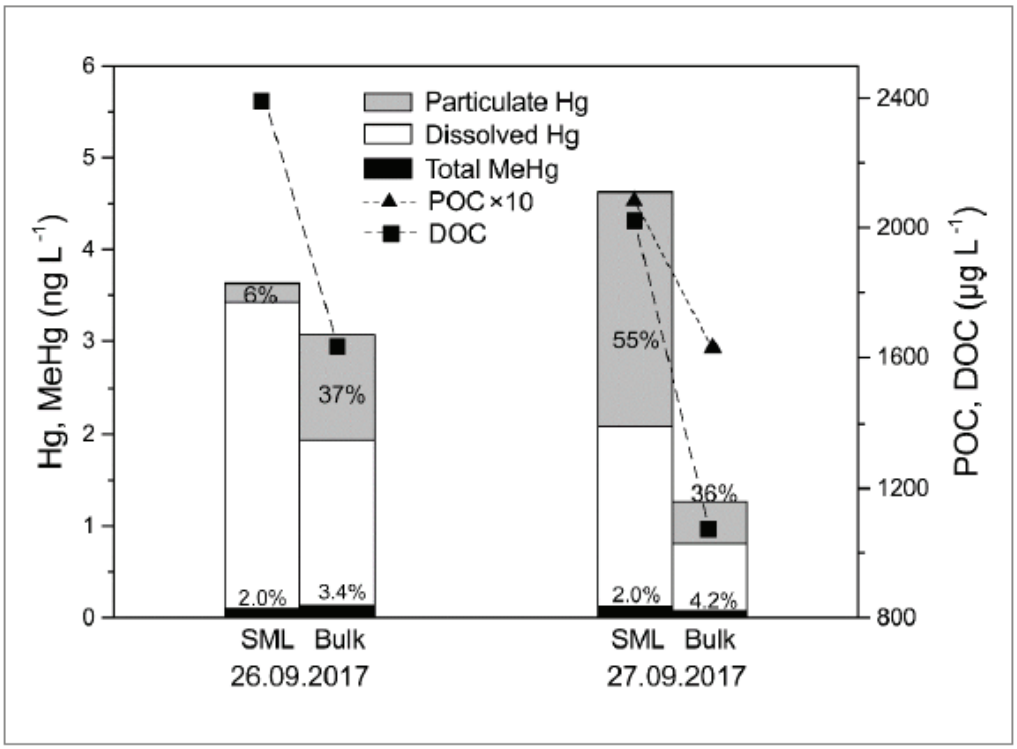


Figure 17

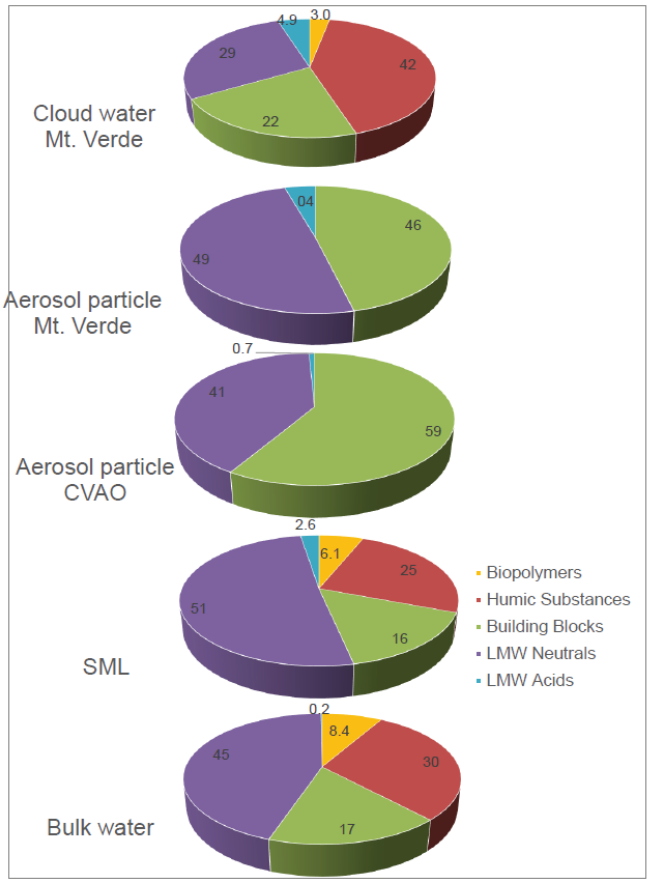


Figure 18

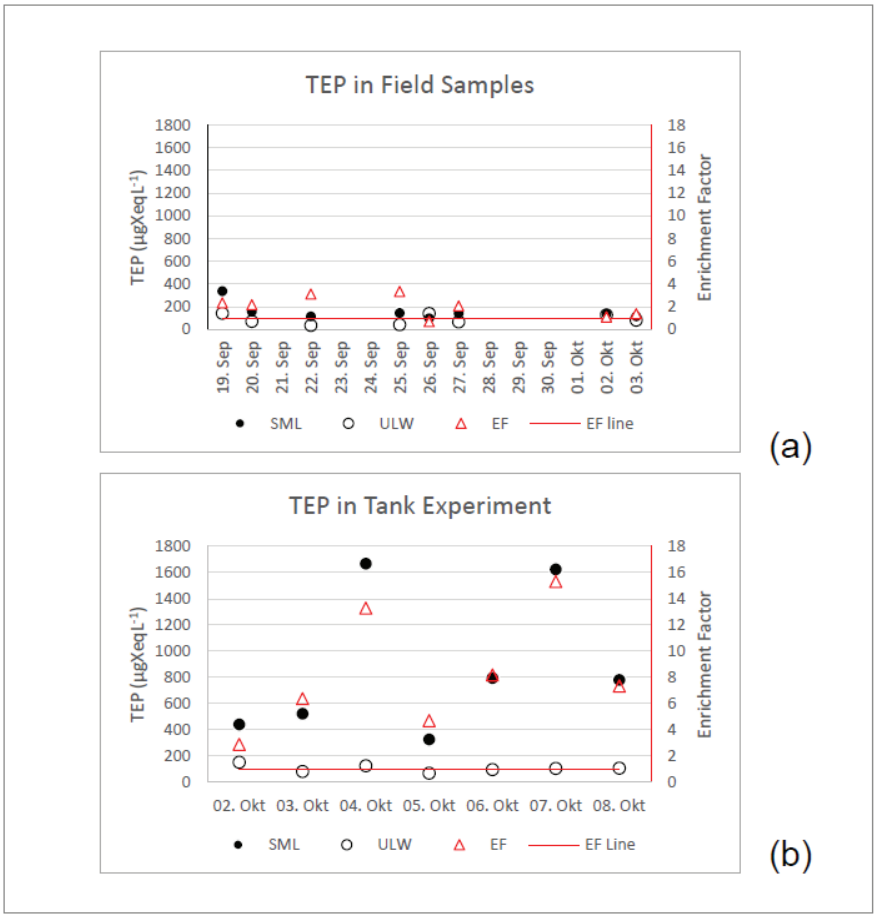


Figure 19

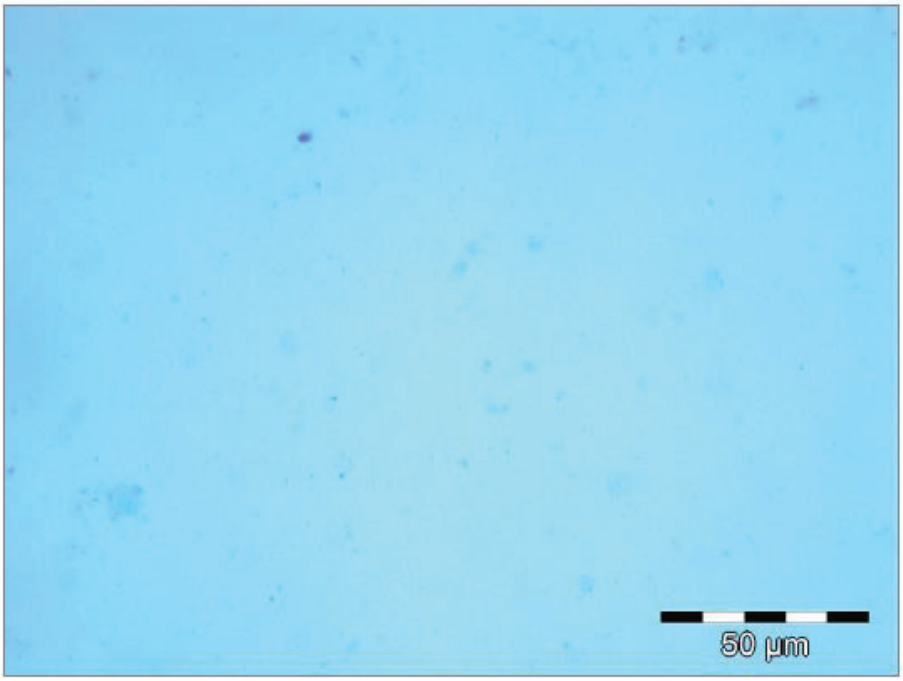


Figure 20

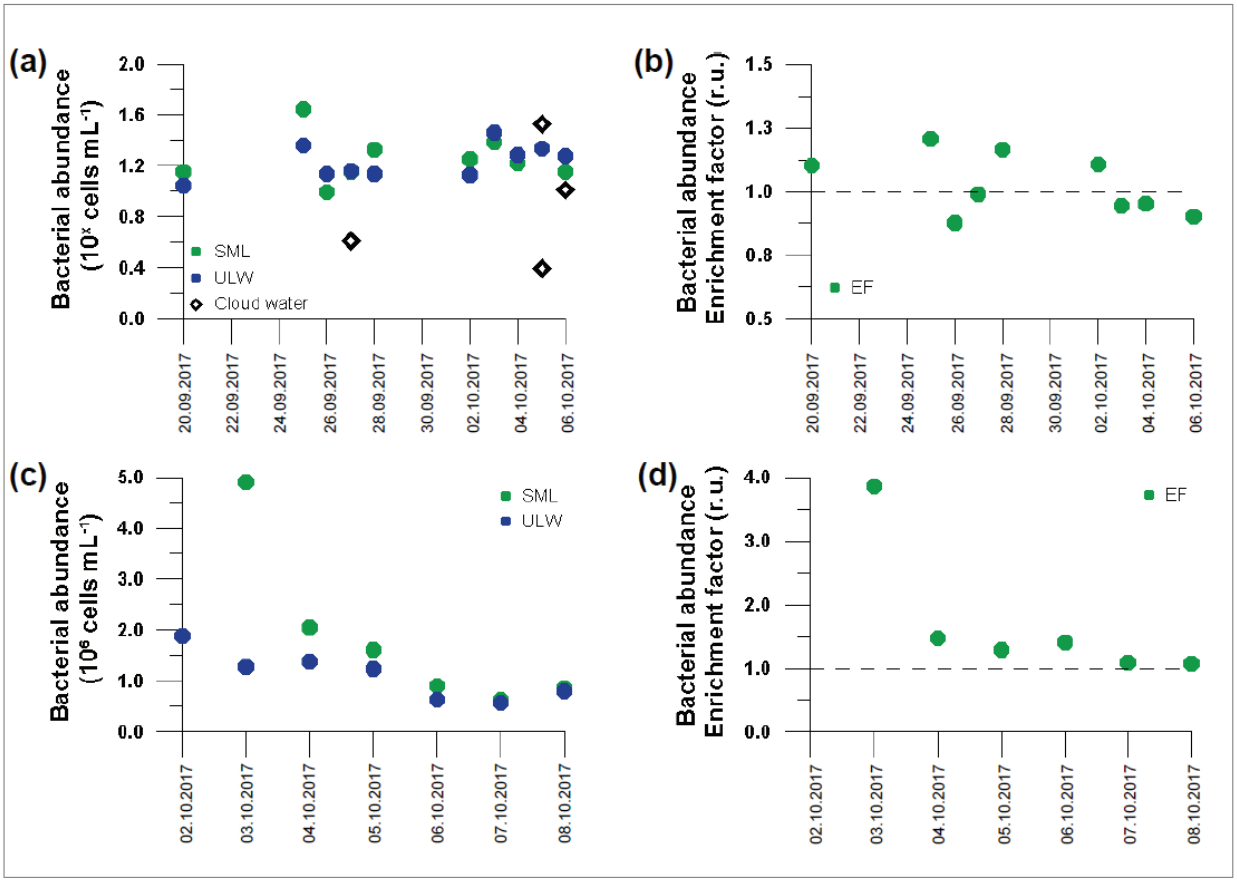


Figure 21

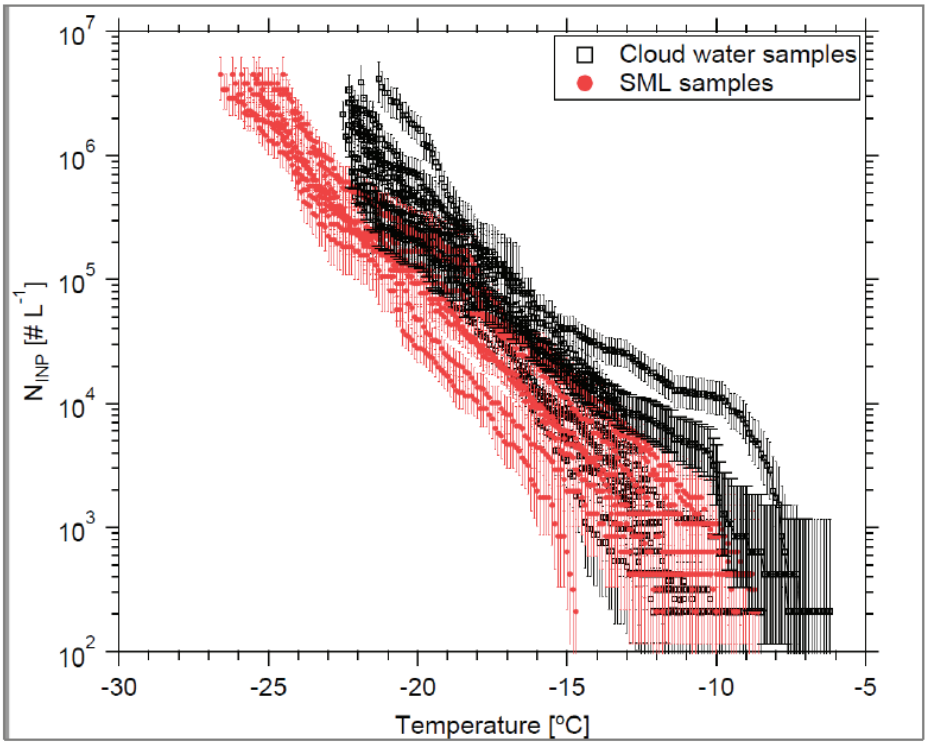
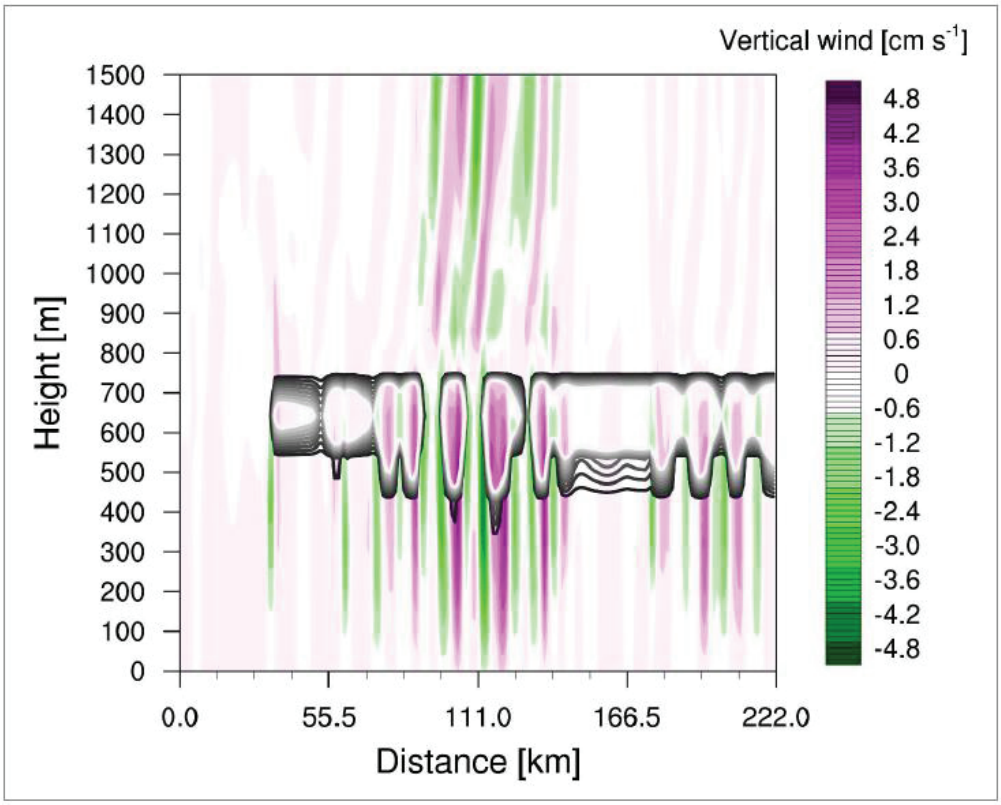


Figure 22


Vertical wind [cm s-1]
4.8
4.2
3.6
3.0
2.4
1.8
1.2
0.6
0
-0.6
-1.2
-1.8
-2.4
-3.0
-3.6
-4.2
-4.8
Height [m]
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0.0
55.5
111.0
166.5
222.0
Distance [km]

V.4 Références

Aiello, A., Fattorusso, E., Giordano, A., Menna, M., Navarrete, C. and Muñoz, E.: Clavaminols G–N, six new marine sphingoids from the Mediterranean ascidian Clavelina phlegraea, Tetrahedron, 65(22), 4384–4388, doi:10.1016/j.tet.2009.03.056, 2009.

Alpert, P. A., Ciuraru, R., Rossignol, S., Passananti, M., Tinel, L., Perrier, S., Dupart, Y., Steimer, S. S., Ammann, M., Donaldson, D. J. and George, C.: Fatty Acid Surfactant Photochemistry Results in New Particle Formation, Scientific Reports, 7(1), 12693, doi:10.1038/s41598-017-12601-2, 2017.

Barnes, H.: Oceanography And Marine Biology, CRC Press., 1999.

Bedjanian, Y., Romanias, M. N. and El Zein, A.: Interaction of OH Radicals with Arizona Test Dust: Uptake and Products, J. Phys. Chem. A, 117(2), 393–400, doi:10.1021/jp311235h, 2013.

Blunt, J. W. and Munro, M. H. G.: Dictionary of Marine Natural Products with CD-ROM, CRC Press., 2007.

Brüggemann, M., Hayeck, N., Bonnineau, C., Pesce, S., Alpert, P. A., Perrier, S., Zuth, C., Hoffmann, T., Chen, J. M. and George, C.: Interfacial photochemistry of biogenic surfactants: a major source of abiotic volatile organic compounds, Faraday Discuss., doi:10.1039/C7FD00022G, 2017.

Carpenter, L. J. and Nightingale, P. D.: Chemistry and Release of Gases from the Surface Ocean, Chem. Rev., 115(10), 4015–4034, doi:10.1021/cr5007123, 2015.

Carpenter, L. J., Fleming, Z. L., Read, K. A., Lee, J. D., Moller, S. J., Hopkins, J. R., Purvis, R. M., Lewis, A. C., Müller, K., Heinold, B., Herrmann, H., Fomba, K. W., Pinxteren, D. van, Müller, C., Tegen, I., Wiedensohler, A., Müller, T., Niedermeier, N., Achterberg, E. P., Patey, M. D., Kozlova, E. A., Heimann, M., Heard, D. E., Plane, J. M. C., Mahajan, A., Oetjen, H., Ingham, T., Stone, D., Whalley, L. K., Evans, M. J., Pilling, M. J., Leigh, R. J., Monks, P. S., Karunaharan, A., Vaughan, S., Arnold, S. R., Tschritter, J., Pöhler, D., Frieß, U., Holla, R., Mendes, L. M., Lopez, H., Faria, B., Manning, A. J. and Wallace, D. W. R.: Seasonal characteristics of tropical marine boundary layer air measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory, J Atmos Chem, 67(2–3), 87–140, doi:10.1007/s10874-011-9206-1, 2010a.

Carpenter, L. J., Fleming, Z. L., Read, K. A., Lee, J. D., Moller, S. J., Hopkins, J. R., Purvis, R. M., Lewis, A. C., Müller, K., Heinold, B., Herrmann, H., Fomba, K. W., Pinxteren, D. van, Müller, C., Tegen, I., Wiedensohler, A., Müller, T., Niedermeier, N., Achterberg, E. P., Patey, M. D., Kozlova, E. A., Heimann, M., Heard, D. E., Plane, J. M. C., Mahajan, A., Oetjen, H., Ingham, T., Stone, D., Whalley, L. K., Evans, M. J., Pilling, M. J., Leigh, R. J., Monks, P. S., Karunaharan, A., Vaughan, S., Arnold, S. R., Tschritter, J., Pöhler, D., Frieß, U., Holla, R., Mendes, L. M., Lopez, H., Faria, B., Manning, A. J. and Wallace, D. W. R.: Seasonal characteristics of tropical marine boundary layer air measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory, J Atmos Chem, 67(2–3), 87–140, doi:10.1007/s10874-011-9206-1, 2010b.

Chen, Y.-X., Xu, M.-Y., Li, H.-J., Zeng, K.-J., Ma, W.-Z., Tian, G.-B., Xu, J., Yang, D.-P. and Lan, W.-J.: Diverse Secondary Metabolites from the Marine-Derived Fungus Dichotomomyces cejpii F31-1, Marine Drugs, 15(11), 339, doi:10.3390/md15110339, 2017.

Cooper, P. L. and Abbatt, J. P. D.: Heterogeneous Interactions of OH and HO2 Radicals with Surfaces Characteristic of Atmospheric Particulate Matter, J. Phys. Chem., 100(6), 2249–2254, doi:10.1021/jp952142z, 1996.

Elsebai, M. F., El Maddah, F., Kehraus, S. and König, G. M.: New bicyclo-spartinols from the marine-derived fungus Phaeosphaeria spartinae, Nat Prod Commun, 10(4), 637–639, 2015.

Hassan, H. M., Rateb, M. E., Hassan, M. H., Sayed, A. M., Shabana, S., Raslan, M., Amin, E., Behery, F. A., Ahmed, O. M., Bin Muhsinah, A., A. M. Gulder, T. and Ramadan Abdelmohsen, U.: New Antiproliferative Cembrane Diterpenes from the Red Sea Sarcophyton Species, Marine Drugs, 17(7), 411, doi:10.3390/md17070411, 2019.

Kleindienst, T. E., Smith, D. F., Li, W., Edney, E. O., Driscoll, D. J., Speer, R. E. and Weathers, W. S.: Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol, Atmospheric Environment, 33(22), 3669–3681, doi:10.1016/S1352-2310(99)00121-1, 1999.

Lee, J. D., McFiggans, G., Allan, J. D., Baker, A. R., Ball, S. M., Benton, A. K., Carpenter, L. J., Commane, R., Finley, B. D., Evans, M., Fuentes, E., Furneaux, K., Goddard, A., Good, N., Hamilton, J. F., Heard, D. E., Herrmann, H., Hollingsworth, A., Hopkins, J. R., Ingham, T., Irwin, M., Jones, C. E., Jones, R. L., Keene, W. C., Lawler, M. J., Lehmann, S., Lewis, A. C., Long, M. S., Mahajan, A., Methven, J., Moller, S. J., Müller, K., Müller, T., Niedermeier, N., O'Doherty, S., Oetjen, H., Plane, J. M. C., Pszenny, A. A. P., Read, K. A., Saiz-Lopez, A., Saltzman, E. S., Sander, R., von Glasow, R., Whalley, L., Wiedensohler, A. and Young, D.: Reactive Halogens in the Marine Boundary Layer (RHaMBLe): the tropical North Atlantic experiments, Atmos. Chem. Phys., 10(3), 1031–1055, doi:10.5194/acp-10-1031-2010, 2010.

Li, R., Palm, B. B., Ortega, A. M., Hlywiak, J., Hu, W., Peng, Z., Day, D. A., Knote, C., Brune, W. H., de Gouw, J. A. and Jimenez, J. L.: Modeling the Radical Chemistry in an Oxidation Flow Reactor: Radical Formation and Recycling, Sensitivities, and the OH Exposure Estimation Equation, J. Phys. Chem. A, 119(19), 4418–4432, doi:10.1021/jp509534k, 2015.

Liu, J., Chu, B., Chen, T., Liu, C., Wang, L., Bao, X. and He, H.: Secondary Organic Aerosol Formation from Ambient Air at an Urban Site in Beijing: Effects of OH Exposure and Precursor Concentrations, Environ. Sci. Technol., 52(12), 6834–6841, doi:10.1021/acs.est.7b05701, 2018.

Müller, K., Lehmann, S., van Pinxteren, D., Gnauk, T., Niedermeier, N., Wiedensohler, A. and Herrmann, H.: Particle characterization at the Cape Verde atmospheric observatory during the 2007 RHaMBLe intensive, Atmos. Chem. Phys., 10(6), 2709–2721, doi:10.5194/acp-10-2709-2010, 2010.

Mungall, E. L., Abbatt, J. P. D., Wentzell, J. J. B., Lee, A. K. Y., Thomas, J. L., Blais, M., Gosselin, M., Miller, L. A., Papakyriakou, T., Willis, M. D. and Liggio, J.: Microlayer source of oxygenated volatile organic compounds in the summertime marine Arctic boundary layer, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 114(24), 6203–6208, doi:10.1073/pnas.1620571114, 2017.

Ortega, A. M., Hayes, P. L., Peng, Z., Palm, B. B., Hu, W., Day, D. A., Li, R., Cubison, M. J., Brune, W. H., Graus, M., Warneke, C., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Gouw, J. de, Gutiérrez-Montes, C. and Jimenez, J. L.: Real-time measurements of secondary organic aerosol formation and aging from ambient air in an oxidation flow reactor in the Los Angeles area, Atmospheric Chemistry and Physics, 16(11), 7411–7433, doi:https://doi.org/10.5194/acp-16-7411-2016, 2016.

Peng, Z., Day, D. A., Stark, H., Li, R., Lee-Taylor, J., Palm, B. B., Brune, W. H. and Jimenez, J. L.: HOx radical chemistry in oxidation flow reactors with low-pressure mercury lamps systematically examined by modeling, Atmospheric Measurement Techniques, 8, 4863–4890, doi:10.5194/amt-8-4863-2015, 2015.

Sun, L., Li, D., Tao, M., Chen, Y., Dan, F. and Zhang, W.: Scopararanes C-G: new oxygenated pimarane diterpenes from the marine sediment-derived fungus Eutypella scoparia FS26, Mar Drugs, 10(3), 539–550, doi:10.3390/md10030539, 2012.

Tang, M. J., Cox, R. A. and Kalberer, M.: Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: volume 1. Inorganic compounds, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(17), 9233–9247, doi:https://doi.org/10.5194/acp-14-9233-2014, 2014.

Tervahattu, H., Hartonen, K., Kerminen, V.-M., Kupiainen, K., Aarnio, P., Koskentalo, T., Tuck, A. F. and Vaida, V.: New evidence of an organic layer on marine aerosols, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 107(D7), AAC 1-1-AAC 1-8, doi:10.1029/2000JD000282, 2002.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Ce travail a été consacré à l'étude des réactions hétérogènes aux interfaces air/eau, qui restent partiellement comprises actuellement. En effet, des incertitudes liées à la formation et l'évolution des aérosols dans la troposphère limitent notre capacité à simuler et quantifier l'impact des aérosols ; ce qui se révèle être primordial dans l'état du climat mondial actuel.

Dans une première partie, la réactivité de l'acide stéarique à l'interface air/eau sous irradiation a été étudiée grâce un outil très sensible, la balance de Langmuir. Les résultats obtenus ont montré que les monocouches d'acide stéarique se dégradent sous irradiation et ce, même en l'absence de photosensibilisateur. Cependant, les monocouches irradiées en présence d'acides humiques sont définitivement moins stables que les monocouches irradiées sans acides humiques. L'addition d'ions chlorure à un milieu contenant des acides humiques a montré également une dégradation de l'acide stéarique plus importante que sans ions chlorure, grâce à l'activation de ses ions par l'état triplet des acides humiques. Quant à la pression de surface de l'acide stéarique, il a été montré au cours des différentes expériences qu'elle exerce une influence sur la réactivité de l'acide stéarique et par conséquent pourrait impacter directement la taille, la durée de vie des aérosols tout comme l'émission de composés volatils à l'interface air/mer. Le travail sur un mélange d'acides gras (insaturés ou saturés) pourrait être une des perspectives pour continuer à développer cette thématique de manière à se rapprocher des conditions environnementales. Le développement de méthodes d'extraction et de préconcentration quant à lui pourrait permettre la détection de produits de dégradation et faciliter ainsi la compréhension des mécanismes en jeu.

Des composés halogénés provenant de multiples générations ont été produits à partir d'une solution irradiée, contenant un photosensibilisateur, l'acide 4-benzoylbenzoïque. La production photoinduite de radicaux halogénés conduit à une chimie complexe qui entraîne le dégazage de composés organiques volatils halogénés qui peuvent avoir un impact sur la qualité de l'air et la formation de particules. Les effets de l'octanol comme surfactant et de l'acide citrique comme donneur de protons sur ces réactions ont également été étudiés. Ces résultats obtenus grâce au nouveau couplage APCI-Orbitrap participent à l'amélioration de la connaissance des processus photosensibilisés à l'interface air/mer. Une approche quantitative

de ces émissions de composés halogénés ainsi que l'étude de leur potentiel de formation de particules amèneraient à mieux estimer leur impact réel sur la chimie troposphérique.

Pour finir, les différents travaux pendant la campagne de mesures au Cap-Vert ont permis d'étudier sous différents aspects la formation d'aérosols secondaires. Les expériences d'exposition in situ aux rayons ultraviolets sont complémentaires à de précédentes études de laboratoire qui démontrent clairement l'existence de processus photosensibilisés à l'interface air/mer en tant que source d'aérosols secondaires marins. De plus, l'étude dans la phase liquide sur la photochimie de la matière organique issue de phytoplanctons a permis de récolter des informations sur cette réactivité (dégradation, formation, isomérisation), permettant une meilleure compréhension des mécanismes et des molécules responsables des émissions observées en phase gazeuse par PTR-MS et donc de la formation de particules associées. Ces résultats ont été obtenus à partir d'échantillons naturels (et semi-naturels) dans un temps limité durant des campagnes de mesures ; la répétition de ces expériences sur des matrices proches confirmerait nos observations. De plus, le travail sur quelques molécules issues des phytoplanctons permettrait dans un second temps de faciliter la compréhension des mécanismes et de pouvoir en tirer une compréhension de base sur la photochimie au niveau de l'interface air/mer.

Cette photochimie étudiée ici peut avoir une incidence très importante sur la microcouche superficielle des océans et, par extension, sur les aérosols marins. Néanmoins, des travaux supplémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre les processus et mécanismes associés et évaluer leur impact réel sur la chimie troposphérique.

Annexes

Annexe A : Spectres des sources d'irradiation

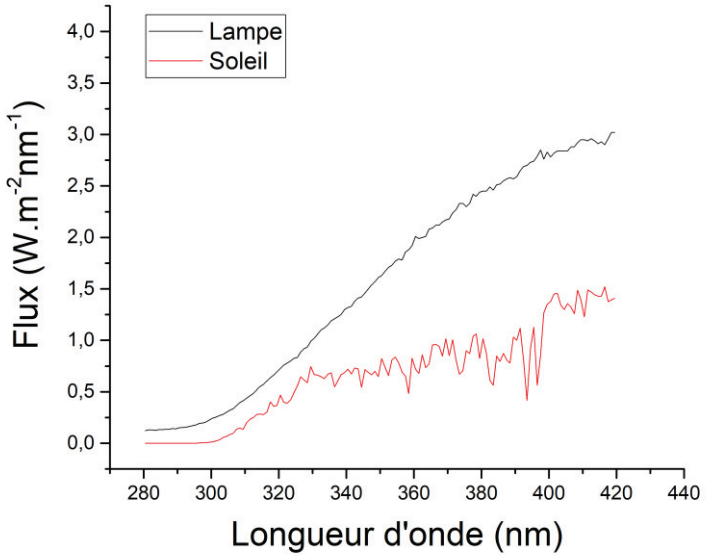


Figure A.1 : Irradiance solaire (calculée par "the Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model" version 5.2 ; http://cprm.acom.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV) et irradiance de la lampe Xénon avec un filter Pyrex en fonction de la longueur d'onde.

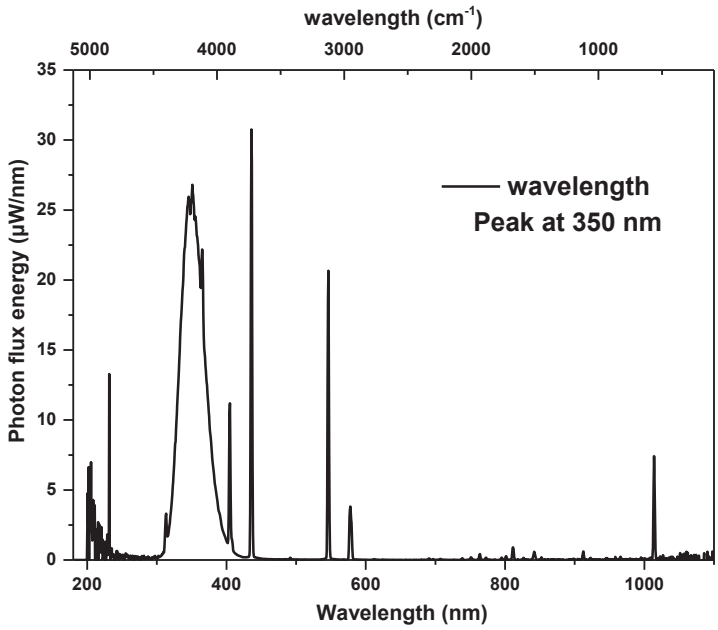


Figure A.2 : Spectre d'irradiation des lampes UV et lampe Penray utilisées pour irradier la cellule en quartz pendant la campagne au Cap-Vert.

Annexe B : Exposition aux radicaux OH dans la chambre PAM

L'estimation pour l'exposition aux radicaux OH (OH_{exp}) pour la chambre PAM est donnée par les équations B.1 et B.2, correspondant aux lumières UV1, UV1 et UV2 allumées :

$$\log(OH\,\exp) = 1.732 + 0.79292 \times \log(RH) + 0.023076 \times \log(RH)^2 + 0.978 \times \log(RT) - \log\left\{1 + \exp\left[\frac{-1.22 - \log(O_3/OHR)}{0.421}\right]\right\} \quad \text{(B.1)}$$

$$\log(OH\,\exp) = 1.991 + 0.79292 \times \log(RH) + 0.023076 \times \log(RH)^2 + 0.978 \times \log(RT) - \log\left\{1 + \exp\left[\frac{-1.22 - \log(O_3/OHR)}{0.41}\right]\right\} \quad \text{(B.2)}$$

L'exposition OH_{exp} estimée basée sur les équations B.1 et B.2 est comparée par rapport à l'exposition OH_{exp} mesurée à partir de la consommation de SO_2 ; le résultat est tracé en figure B.1. Les valeurs estimées sont très proches des valeurs mesurées.

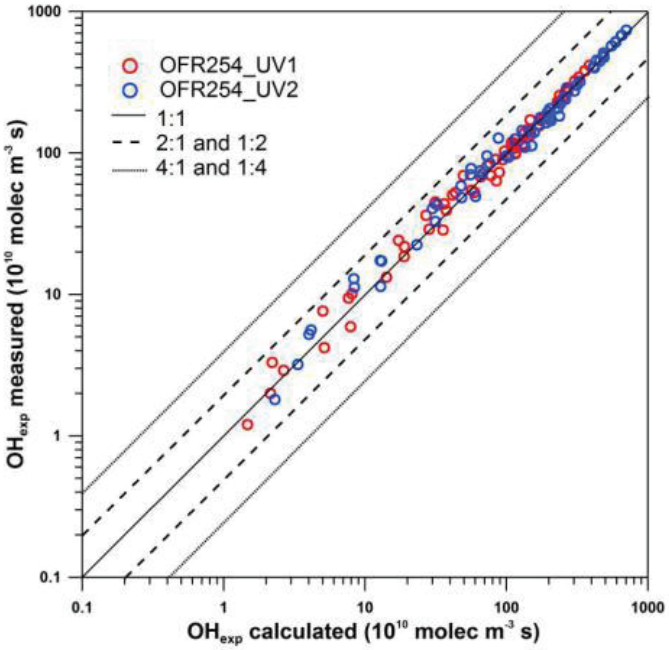


Figure B.1 : Comparaison de l'exposition aux radicaux OH (OH_{exp}) estimée à partir des équations B.1 et B.2 par rapport à l'exposition aux radicaux OH mesurée. Les lignes 1:1, 1:2, 2:1, 1:4, et 4:1 sont tracées pour faciliter la comparaison.

Annexe C : Paramètres physiques et météorologiques et composés détectés sur le site CVAO

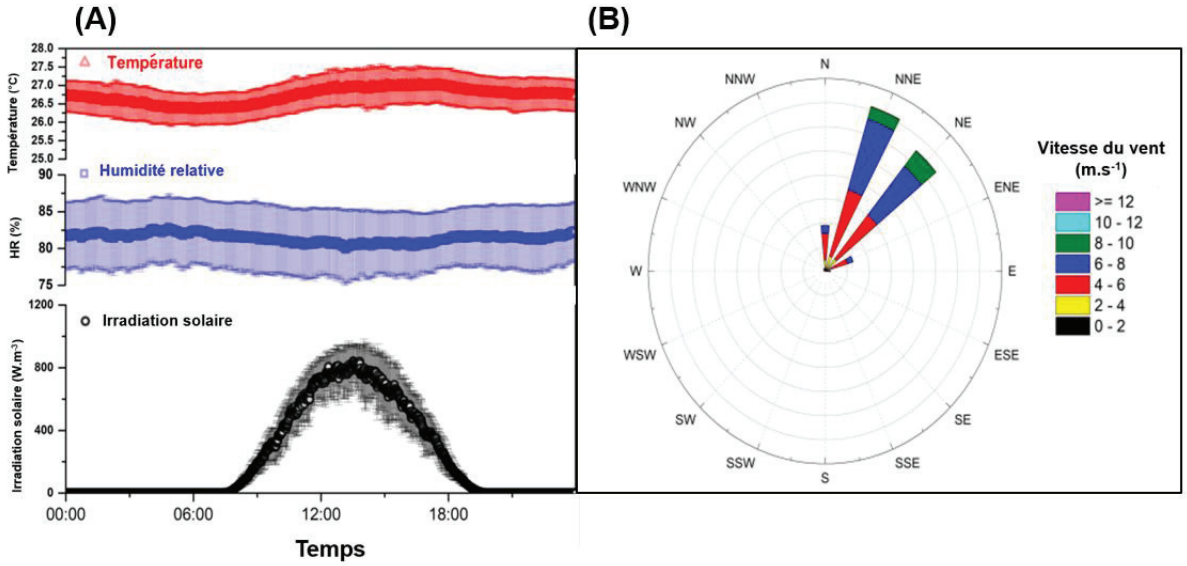


Figure C.1 : Paramètres météorologiques pendant la campagne au CVAO du 14 septembre au 12 octobre 2017. (A) enregistrement de la température diurne, de l'humidité et du rayonnement solaire ; (B) force et direction statistiques du vent sur le site d'échantillonnage.

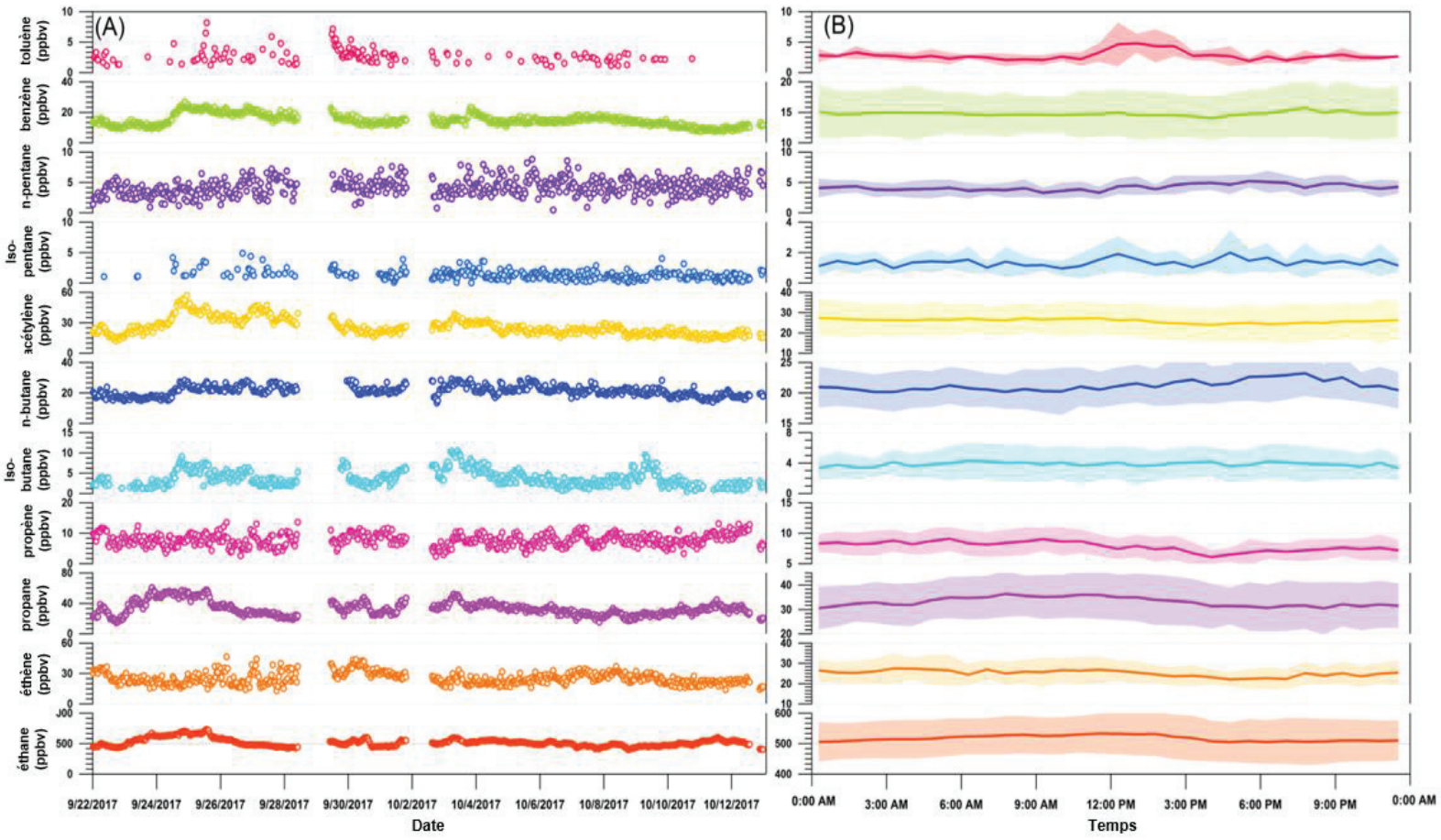


Figure C.2 : (A) Concentrations des espèces organiques à l'état de traces surveillées à l'Observatoire de l'atmosphère du Cap-Vert au cours de la période de campagne. (B) Concentrations moyennées selon la tendance diurne. Ces COVs ont été échantillonnés à 5 m du sol et mesurés toutes les 45 min à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse en ligne avec détection par ionisation de flamme (GC-FID).

Tableau C.1 : Résumé des espèces présentes dans l'air marin et de leur cinétique de réaction avec les radicaux OH.

Espèces chimiques	**Concentration moyennes diurnes (pptv)**	**k_{OH} (s^{-1} $molec^{-1}$ cm^3) à 26.5 °C, à 1 atm**	**Références**
éthane	517,2 ± 65,7	2.49×10^{-13}	cette campagne de mesure
éthène	25,1 ± 5,8	8.45×10^{-12}	
propane	33,1 ± 9,2	1.11×10^{-12}	
propène	7,8 ± 2,0	2.55×10^{-11}	
*iso*butane	3,8 ± 2,0	2.13×10^{-12}	
n-butane	21,2 ± 3,3	2.56×10^{-12}	
acétylène	25,9 ± 8,3	8.77×10^{-13}	
iso-pentane	1,4± 0,8	3.67×10^{-12}	
n-pentane	4,2 ± 1,4	3.96×10^{-12}	
benzène	14,8 ± 3,8	1.29×10^{-12}	
toluène	2,8 ± 1,2	6.13×10^{-12}	
acétaldéhyde	550 ±300	1.62×10^{-11}	(Carpenter et al., 2010; Lee et al., 2010)
méthanol	1046 ± 434	9.32×10^{-13}	
dimethy sulfide (DMS)	<5	1.70×10^{-12}	
acétone	680 ± 267	1.49×10^{-11}	
CO	$(1,04 \pm 0,10)\times10^{5}$	2.41×10^{-13}	
acide formique	79 ± 30	1.03×10^{-11}	
acide acétique	75 ±30	8.00×10^{-12}	
NO	<2	7.42×10^{-31}	
NO_2	<10	3.22×10^{-30}	
SO_2	<20	9.32×10^{-13}	
HNO_3	~120	1.31×10^{-13}	
NH_3	~60	1.37×10^{-13}	
Cl_2	<10	6.28×10^{-14}	
I_2	<10	2.10×10^{-10}	
IO_2	<20	9.78×10^{-11}	
méthane	$(1,89\pm 0,40)\times10^{6}$	6.91×10^{-15}	https://www.ncas.ac.uk/en/measured-data
Densité de surface des particules	75 ± 30 μm^2 m^{-3} **a**	Coefficient de capture des radicaux OH Υ_{OH} : 0,1-0,2**b**	**a** : (Carpenter et al., 2010) et (Lee et al., 2010) ; **b** : (Bedjanian et al., 2013) et (Cooper and Abbatt, 1996)

Annexe D : Résultats détaillés sur la formation d'aérosols secondaires en fonction du niveau d'oxydation

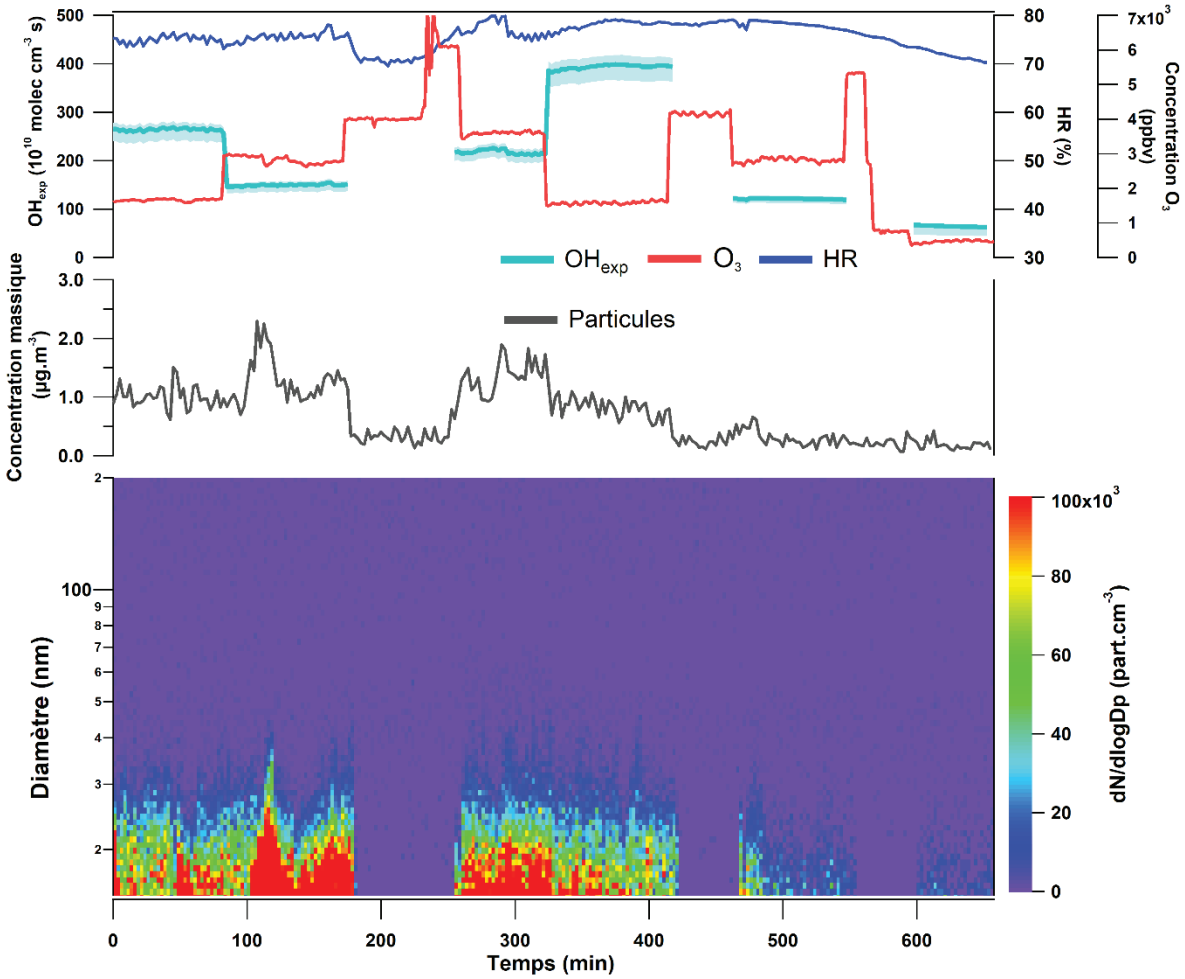


Figure D.1 : Formation d'aérosols secondaires en fonction d'OH_{exp} dans l'air marin. OH_{exp} dans la chambre est régulé périodiquement en augmentant le rapport de mélange initial d'ozone (O_3) et l'intensité de la lumière UV. Les concentrations en masse des aérosols secondaires ont été corrigées en éliminant les aérosols marins de fond et en supposant une densité de particules de 1,5 g cm^{-3}.

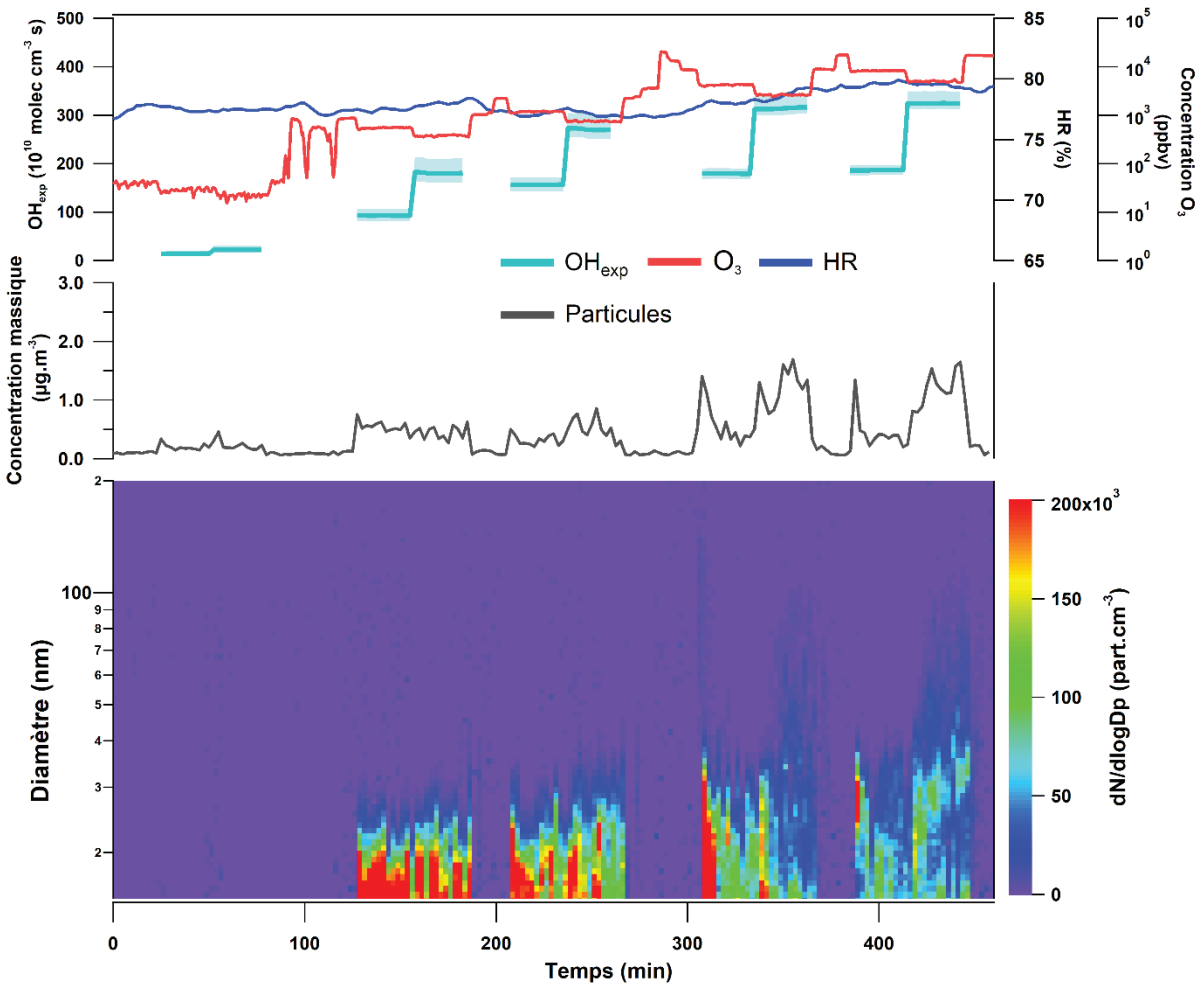


Figure D.2 : Formation d'aérosols secondaires en fonction d'OH_{exp} à partir d'air marin influencé par le transfert continental (poussières). OH_{exp} dans la chambre est régulé périodiquement en augmentant le rapport de mélange initial d'ozone et l'intensité de la lumière UV. Les concentrations en masse des aérosols secondaires ont été corrigées en éliminant les aérosols marins de fond et en supposant une densité de particules de 1,5 g cm^{-3}. Les mesures d'aérosols en arrière-plan indiquaient périodiquement que les tests étaient soumis à l'influence du transfert de poussières part le continent.

Annexe E : Résultats et données relatifs à l'étude de la photochimie de la SML et de BLW

Tableau E.1 : Paramètres physiques pour la SML et le BLW avant et après l'irradiation

Eau de mer	Paramètres	Avant l'expérience	Après l'expérience
SML concentrée	pH	7,53 ± 0,02	7,79 ± 0,06
	Conductivité (µS/cm)	(44,3 ± 0,9)×10^3	(60,1 ± 2,9)×10^3
BLW	pH	8,12 ± 0,02	7,88 ± 0,06
	Conductivité (µS/cm)	(77,6 ± 1,1)×10^3	(64,3 ± 0,7)×10^3

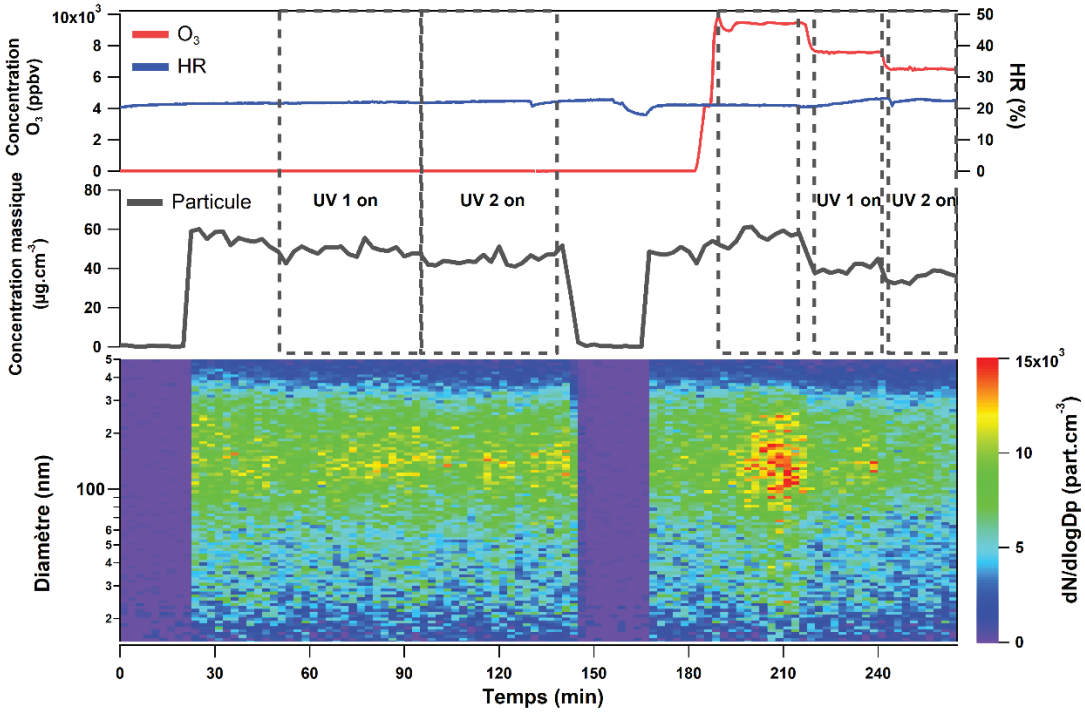


Figure E.1 : Distribution en taille et concentration des particules de SML pendant les réactions photochimiques. De 25 à 135 min, les particules de SML ont été irradiées par une lumière UV à 254 nm à travers la chambre sans réactions avec l'ozone ou OH. Entre 170 et 270 min, les particules de SML sont mélangées à une concentration élevée d'ozone dans la chambre, puis une irradiation UV initie les réactions radicalaires avec OH avec les particules de SML avec différentes intensités de photochimie. Le graphique du haut enregistre les profils temporels de l'humidité et de la concentration en ozone dans la chambre ; le graphique du milieu présente les changements de concentration en masse des particules de SML, ce qui correspond à l'évolution de la distribution en taille dans le graphique du bas.

Résumé

Les interfaces sont omniprésentes dans l'environnement et, de plus, de nombreux processus atmosphériques clés, comme les dépôts de gaz, la formation d'aérosols et de nuages, sont à un stade ou à un autre, fortement touchés par les processus physiques et chimiques qui se produisent au niveau de ces interfaces. Malheureusement, ces réactions hétérogènes ne sont pas entièrement comprises à ce jour ce qui limite notre capacité à simuler et quantifier l'impact des aérosols du fait de grandes incertitudes quant à leur formation et leur évolution dans la troposphère. Ce travail de thèse se propose donc d'améliorer nos connaissances sur les réactions photochimiques aux interfaces air/liquide afin d'obtenir une compréhension fondamentale des processus sous-jacents, ce qui pourrait être crucial pour l'évaluation de leurs impacts atmosphériques. Premièrement la réactivité de l'acide stéarique à l'interface air/eau sous irradiation a été étudiée dans différentes matrices grâce un outil très sensible, la balance de Langmuir. Nous avons observé la dégradation des monocouches d'acide stéarique sous irradiation et ce même en l'absence de photosensibilisateur. Les expériences réalisées avec des monocouches dans différents états de surface indiquent que la pression de surface exerce une influence sur cette réactivité. Le couplage APCI-Orbitrap a été utilisé pour détecter et identifier des composés halogénés produits à partir d'une solution irradiée contenant un photosensibilisateur à savoir l'acide 4-benzoylbenzoïque. Les effets de l'octanol comme surfactant et de l'acide citrique comme donneur de protons sur ces réactions photosensibilisées ont également été examinés. De plus, la formation d'aérosols secondaires et leur vieillissement en milieu marin (au Cap-Vert) ont été étudiés sous différents aspects. Les expériences démontrent clairement l'existence de processus photosensibilisés à l'interface air/mer en tant que source d'aérosols secondaires marins. Pour finir, des travaux sur la photochimie de la matière organique issue de phytoplanctons ont permis de récolter des informations sur leur réactivité dans la phase liquide. Globalement, les résultats obtenus durant cette thèse montrent que la photochimie étudiée ici peut avoir une incidence importante sur la microcouche superficielle des océans et, par extension, sur les aérosols marins.

Abstract

Interfaces are ubiquitous in the environment, and in addition many key atmospheric processes, such as gas deposition, aerosol and cloud formation are, at one stage or the other, strongly affected by physical and chemical processes occurring at interfaces. Unfortunately, these heterogeneous reactions are not fully understood to date and limit our ability to simulate and quantify the impact of aerosols due to large uncertainties in their formation and their evolution in the troposphere. This thesis aims to improve our knowledge about photochemical reactions at the air/liquid interfaces, which could be crucial for the assessment of their atmospheric impacts. Firstly, the reactivity of stearic acid at the air/water interface under irradiation was studied in different matrices thanks to a very sensitive tool, the Langmuir trough. We observed that monolayers of stearic acid undergo degradation under irradiation, even in the absence of photosensitizers. Experiments with monolayers in different surface states indicate that surface pressure influences this reactivity. APCI-Orbitrap coupling was used to detect and identify halogenated compounds produced from an irradiated solution containing a photosensitizer, 4-benzoylbenzoic acid. The effects of octanol as a surfactant and citric acid as a proton donor on these photosensitized reactions were also examined. In addition, the formation of secondary aerosols and their aging in the marine environment (at Cape-Verde) were studied in different conditions. The experiments clearly demonstrate the existence of photosensitized processes at the air/sea interface as a source of marine secondary aerosols. Finally, work on the photochemistry of organic matter from phytoplanktons gave information on their reactivity in the liquid phase. Overall, the results obtained during this thesis show that the photochemistry studied here can have a significant impact on the superficial microlayer of the oceans and, by extension, on marine aerosols.