



**HAL**  
open science

# Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques sur un site de mesure en forêt des Landes : impacts sur la qualité de l'air

Kenneth Mermet

## ► To cite this version:

Kenneth Mermet. Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques sur un site de mesure en forêt des Landes : impacts sur la qualité de l'air. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0363 . tel-02865396

**HAL Id: tel-02865396**

**<https://theses.hal.science/tel-02865396v1>**

Submitted on 11 Jun 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.



**IMT Lille Douai**  
École Mines-Télécom  
IMT-Université de Lille



THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPECIALITE CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

**Par Kenneth MERMET**

---

**Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces  
biogéniques sur un site de mesure en forêt des Landes : impacts  
sur la qualité de l'air**

---

Sous la direction de : **Éric VILLENAVE**  
(co-directrice : Nadine LOCOGE)

Soutenue le 17/12/2019

Devant un jury composé de :

M. WORTHAM Henri, Professeur	LCE	Président
M. MICHOUD Vincent, Maître de Conférences	LISA-UPEC	Examinateur
Mme BORBON Agnès, Chargé de Recherche	LAMP	Rapporteur
M. MELLOUKI Wahid, Directeur de Recherche	ICARE	Rapporteur
Mme POISSON Nathalie, Ingénieur	ADEME	Invitée
Mme PERRAUDIN Émilie, Maître de conférences	EPOC	Co-encadrante
M. DUSANTER Sébastien, Maître assistant	IMT Lille Douai	Co-encadrant
M. SAUVAGE Stéphane, Maître assistant	IMT Lille Douai	Co-encadrant
Mme LOCOGE Nadine, Professeur	IMT Lille Douai	Co-Directrice
M. VILLENAVE Éric, Professeur	EPOC	Directeur

UMR CNRS EPOC Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux  
Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'IMT Lille Douai



# Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques sur un site de mesure en forêt des Landes : impacts sur la qualité de l'air

## Résumé

A l'échelle globale, les forêts sont parmi les écosystèmes les plus émetteurs de composés organiques volatils (COV). Une fois émis dans l'atmosphère, ces COV vont rapidement être oxydés en composés oxygénés. Selon leur volatilité et leur réactivité, ces produits d'oxydation pourront eux-mêmes être oxydés et rester soit en phase gazeuse et/ou être transférés dans la phase particulaire pour former des aérosols organiques secondaires (AOS). Cette thèse a eu pour objet principal de mieux caractériser les COV biogéniques (COVB) en forêt des Landes, leurs concentrations et plus particulièrement leur réactivité avec les différents oxydants atmosphériques (i.e. le radical hydroxyle (OH), l'ozone (O<sub>3</sub>) et le radical nitrate (NO<sub>3</sub>)), afin d'identifier les principaux précurseurs de la formation des AOS biogéniques, au sein d'une forêt de pins maritimes. Le développement d'une nouvelle méthodologie chromatographique en phase gazeuse a permis la mesure spéciée et en ligne de 20 COVB comprenant l'isoprène, l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène, le 2 et le  $\Delta^3$ - carène, l' $\alpha$ - et le  $\gamma$ -terpinène, le linalool, le camphène, etc. Cette analyseur ainsi que d'autres instruments permettant la mesure de gaz traces et d'aérosols ont été utilisés au cours de l'été 2017 dans le cadre de la campagne intensive LANDEX, dans l'une des plus grandes forêts monospécifique d'Europe (>95% *Pinus pinaster*). Une analyse en composante principale des données météorologiques et des mesures en COVB, obtenues pendant la campagne a permis de montrer que les concentrations en COVB étaient principalement dépendantes de leurs émissions, de la température, de l'irradiation solaire et de la stabilité atmosphérique. L'analyse de la réactivité des COVB avec les principaux oxydants atmosphériques a permis de montrer le contraste entre le jour, où elle est principalement liée au radical OH et la nuit, où les processus d'ozonolyse dominant. Enfin, il a été mis en évidence que l'ozonolyse du  $\beta$ -caryophyllène, de l' $\alpha$ -pinène, du myrcène, et du linalol et l'oxydation de l'isoprène par le radical OH, étaient les principales sources de composés oxygénés, précurseurs d'AOS, en forêt des Landes.

**Mots Clés :** Composés Organique Volatils Biogéniques (COVB), Monoterpènes, Réactivité, Ozone, radical OH Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO)



# Physico-chemical characterization and reactivity of biogenic species at a measurement site in the Landes forest: impacts on air quality

## Abstract

At the global scale, forests are the largest emitters of VOCs. Once released into the atmosphere, VOCs will be fastly oxidized to oxygenated compounds. Depending on their volatility and reactivity, these oxidation products may themselves be re-oxidized, remain in the gas phase and/or be transferred to the particulate phase to form secondary organic aerosols (SOAs). This thesis aimed to better characterize biogenic VOC concentrations (BVOCs) and more especially their reactivity with atmospheric oxidants (i.e. the hydroxyl radical (OH), ozone (O<sub>3</sub>) and the nitrate radical (NO<sub>3</sub>)), in order to identify the main precursors of SOA formation within a maritime pine forest. The metrological development of a gas chromatographic analyzer has made possible the online and specified measurement of 20 BVOCs including isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, 2 and  $\Delta^3$ -carene,  $\alpha$ - and  $\gamma$ -terpinene, linalool, camphene, etc. This analyzer and some other instruments for the measurement of trace gases and aerosols were used during the summer of 2017 as part of the LANDEX intensive campaign in one of the largest pine forests in Europe (> 95% *Pinus pinaster*) located in the southwest of France. A principal component analysis of meteorological data and BVOC measurements showed that BVOC concentrations were mainly dependent on their emissions, the ambient temperature, the solar irradiation and the atmospheric stability. The analysis of the reactivity of the identified VOCs with the main atmospheric oxidants has helped to show the contrast between processes involving OH radical during daytime and ozonolysis at night. Finally, it was determined that the ozonolysis of  $\beta$ -caryophyllene,  $\alpha$ -pinene, myrcene, and linalool, and the OH initiated oxidation of isoprene were the main sources of oxidation products, as SOA precursors, within the Landes forest.

**Keywords** Biogenic Volatil Organic Compounds (BVOC), Monoterpenes, Reactivity, Ozone, Radical OH, Oxygenated Volatil Organic Compounds (OVOC)



## Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pu être réalisé sans l'apport d'un grand nombre de personnes que je souhaiterais remercier.

En premier lieu, je souhaite remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer cette thèse. Je remercie donc Agnès BORBON, Wahid MELLOUKI, Vincent MICHOUUD et Henry WORTHAM pour les remarques et corrections apportées au manuscrit et pour la discussion engagée au cours de la soutenance qui a été très intéressante et enrichissante.

Je remercie l'IMT Lille Douai et l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) d'avoir co-financé ces travaux de thèse ainsi que le LEFE-CHAT pour le financement de la campagne de terrain LANDEX épisode 1 2017.

Je remercie aussi Nathalie POISSON, Aurélie COLOMB et Jean-Luc BESOMBES pour avoir assuré le suivi de la thèse à travers les comités de pilotage ADEME. Pour vos avis et remarques toujours pertinentes et judicieuses qui ont aidé à l'orientation de ce travail de thèse. Je remercie également Frédéric CASTET et Anne THIENPONT d'avoir suivi ces travaux de thèse dans le cadre du comité de suivi de thèse de l'Université de Bordeaux.

Je remercie bien entendu mes directeurs de thèse et encadrants : Émilie PERRAUDIN, Éric VILLENAVE, Nadine LOCOGE, Sébastien DUSANTER et Stéphane SAUVAGE. Merci pour votre soutien, votre écoute et la confiance que vous m'avez accordé tout au long de cette thèse, qui m'ont permis de mener à bien cette aventure qu'est la thèse. Merci de m'avoir permis de découvrir vos différents domaines d'expertise en chimie de l'atmosphère, les joies de la recherche et des campagnes terrains.

Je voudrais remercier aussi Thierry LEORNADIS pour ce que tu m'as appris et ton aide précieuse dans le cadre du développement du BVOC et de ton accompagnement au cours de la campagne. Pierre Marie FLAUD pour tous ce que tu m'as appris sur les instruments et les moments partagés au laboratoire et au cours des campagnes terrains. Thérèse SALAMEH pour tes conseils et ton aide qui m'ont notamment facilité l'appréhension du calcul d'incertitudes.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des personnes ayant participé à la campagne LANDEX épisode 1 2017, pour nos échanges scientifiques, pour les moments passés ensemble sur le terrain ou à la « maison ».



Les membres du départements SAGE et du Laboratoire EPOC pour votre accueil et les moments d'échange scientifique et de convivialité partagé tout au long de ce travail de thèse.

Je remercie aussi ma famille et mes amis pour votre soutiens psychologique et vos relectures pour certains qui m'ont permis de réaliser ce travail.

## Tables des matières

<b>Tables des matières</b> .....	<b>IX</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>XII</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>XVI</b>
<b>Liste des notations</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>25</b>
<b>Chapitre 1 : État de l'art</b> .....	<b>29</b>
<b>I. Les composés organiques volatils biogéniques</b> .....	<b>29</b>
<b>II. Synthèse et émission des COVB par les plantes</b> .....	<b>31</b>
1. La photosynthèse chez les végétaux : source d'énergie et de carbone .....	33
2. Voies de synthèses des COVB .....	35
3. Emissions de COVB par les plantes .....	39
<b>III. Réactivité des COVB</b> .....	<b>48</b>
1. Les oxydants dans la troposphère .....	48
2. Mécanismes généraux d'oxydation des COV .....	52
3. Produits d'oxydation issus de la chimie des COVB .....	57
4. Impacts des COVB sur le bilan oxydatif .....	75
<b>IV. Les COVB précurseurs d'Aérosols Organiques Secondaires</b> .....	<b>76</b>
<b>V. État des connaissances sur la réactivité des COVB en milieu forestier</b> .....	<b>82</b>
1. Exhaustivité des mesures en COVB .....	83
2. Photochimie des COVB.....	84
3. Formations et vieillissements des AOS .....	87
4. Cas de la forêt des Landes .....	89
<b>VI. Objectifs du projet de thèse et démarche retenue</b> .....	<b>91</b>
1. Objectifs du projet de thèse .....	91

2. Démarche de la thèse .....	92
<b>Chapitre 2 : matériels et méthodes .....</b>	<b>94</b>
<b>I. Site de mesure .....</b>	<b>94</b>
1. Description du site de mesure.....	94
2. Choix de la période d'étude : conditions météorologiques .....	94
<b>II. Description de l'instrumentation déployée .....</b>	<b>95</b>
1. Techniques de caractérisation de la phase gazeuse .....	95
2. Techniques de caractérisation de la phase particulaire.....	105
<b>III. Déploiement instrumental.....</b>	<b>107</b>
1. Implantation sur le site de mesure .....	107
<b>Chapitre 3 : Développement analytique pour la mesure des COVB en air ambiant .....</b>	<b>111</b>
<b>Chapitre 4 : Caractérisation des COV en milieu forestier : cas de la forêt des Landes.....</b>	<b>137</b>
<b>I. Caractérisation physico-chimique de la phase gazeuse sur le site de Bilos 137</b>	
1. Conditions météorologiques pendant la campagne LANDEX.....	137
2. Origine des masses d'air sur le site de Bilos .....	138
3. Composition chimique de la phase gazeuse atmosphérique.....	139
<b>II. Etude de la distribution verticale et des profils de COVB sur le site de Bilos 146</b>	
1. Paramètres déterminant la variation des concentrations des composés du groupe « monoterpènes » .....	147
2. Paramètres déterminant la variation des concentrations des composés du groupe « isoprène » .....	149
3. Etude du gradient vertical des concentrations en COVB .....	151
<b>III. Conclusions du chapitre 4.....</b>	<b>155</b>

<b>Chapitre 5 : Etude de la réactivité des COVB en milieu forestier : cas de la forêt des Landes .....</b>	<b>157</b>
I. Réactivité des COVB en forêt des Landes : approche calculatoire.....	157
II. Conclusions du chapitre 5.....	204
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>205</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>211</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>244</b>

## Liste des figures

Figure 1 - 1. Schéma de la constitution d'une cellule végétale (Raven et al., 2010) .....	32
Figure 1 - 2. Rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère et au niveau de la mer. Le rayonnement d'un corps noir de 6000 K est représenté à titre de comparaison. Les espèces chimiques majoritairement responsables de l'absorption du rayonnement ( $O_3$ , $H_2O$ , $CO_2$ ) sont reportées sur les différentes régions du spectre où leur absorption est importante (représentée en hachuré). (UV = Ultraviolet) (adapté de Howard et al., 1960).....	34
Figure 1 - 3. Description des voies métaboliques de formation des COVB dans les feuilles et/ou les fleurs et les racines des plantes. Les composés volatils sont entourés en noir. (adaptée de Laothawornkitkul et al. (2009)).....	38
Figure 1 - 4. Localisation et fonction des émissions de terpénoïdes avec un nb d'atomes de carbone $\leq C_{15}$ (flèches bleues) et $>C_{15}$ (flèches rouges)(Tholl, 2015). .....	39
Figure 1 - 5. Relation entre la capacité synthèse d'un COV (I) et son émission (E) (Grote et Niinemets, 2008) .....	41
Figure 1 - 6. Schéma simplifié des réactions impliquant des composés halogénés inorganiques au sein de la couche de mélange ( $X = Cl, Br, I$ ) (Platt and Hönniger, 2003).....	52
Figure 1 - 7. Schéma du début du mécanisme de la réaction isoprène + OH + $O_2$ avec les principaux produits stables issus des différentes voies réactionnelles (Wennberg et al., 2018) .....	60
Figure 1 - 8. Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène par le radical OH en présence de NO (Capouet et al., 2004 et référence à l'intérieure) .....	63
Figure 1 - 9. Schéma simplifié de la photo-oxydation du $\beta$ -pinène initiée par le radical OH en présence de $NO_x$ (IUPAC, 2019).....	67
Figure 1 - 10. Schéma simplifié de la photo-oxydation du $\beta$ -caryophyllène initiée par le radical OH en présence de $NO_x$ (adaptée de (Lee et al., 2006b)) .....	70
Figure 1 - 11. Exemples d'épisodes de formation de nouvelles particules observés en forêt et en laboratoires. Ces phénomènes ont été observés a) en forêt boréale sur le site d'Hyytiälä en Finlande les 18 et 19 avril 2011 (Pennington et al., 2013), b) dans une forêt de feuillus près de la ville de Bloomington, Ind., USA (Pryor et al., 2011), et c) en laboratoire suite à l'ozonolyse du d-limonène (Ortega et al., 2012). .....	78
Figure 1 - 12. Schéma des deux principales voies de formation et d'évolution des aérosols organiques secondaires. «●» correspond à un gaz hypothétique A et «●» à un gaz B, «●» à des molécules présentes dans l'atmosphère et «S» à un support, solide ou ionique. (A) les étapes de formation de nouvelles particules incluent la nucléation, la condensation et la coagulation qui peuvent aboutir à la formation de noyaux de condensation de nuages et (B) les étapes de formation de nouvelles particules en présence d'un support sur lequel des molécules ou des noyaux peuvent se condenser (adapté de Delmas et al., (2005)). .....	80

Figure 2 - 1. Schémat du système de commutation de la vanne entre les colonnes utilisées sur le GC-FID en ligne HCnM, (A) situation avant commutation, (B) situation après commutation (Detournay, 2011) .....	98
Figure 2 - 2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse - à temps de vol - par transfert de proton (PTR-ToF-MS). Les pressions indiquées correspondent au modèle Série 2, Kore. D'après (Kammer, 2016).....	101
Figure 2 - 3. Schéma de principe du granulomètre à mobilité électrique (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer, TSI modèle 3080). Le schéma comprend la description des 3 parties de l'appareil : le neutraliseur, le classificateur électrostatique et le compteur optique.....	106
Figure 2 - 4. Localisation des instruments et mats de mesures au cours de la campagne Landex épisode 1 2017.....	107
Figure 4 - 1. Variations de la température (°C), de l'humidité relative (RH en %), des précipitations (mm pluie), du vent (vitesse ( $m s^{-1}$ ) et direction), de la turbulence ( $1/u^*$ ) ( $s m^{-1}$ ), de l'ensoleillement ( $W m^{-2}$ ) et de la hauteur de la couche de mélange (m) (HCM) durant la campagne Landex Episode 1 pendant l'été 2017 .....	138
Figure 4 - 2. Origines d'après l'études des rétro-trajectoires des masses d'air durant la campagne Landex 2017. La masse d'air est considéré comme anthropisé lorsqu'elle a été au-dessus du continent plus de 8h avant d'arriver sur le site. ....	139
Figure 4 - 3. Variation des concentrations en composés organiques volatils non méthaniques durant la campagne Landex 2017, mesurées à 12 m du sol. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes de masses d'air potentiellement anthropisées arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations .....	141
Figure 4 - 4. Variation des concentrations en NOx (ppb) et en ozone (ppb) durant la campagne Landex 2017, mesurées à 6 m du sol. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes de masses d'air potentiellement anthropisées arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations .....	142
Figure 4 - 5. Variations des concentrations en composés organiques volatils oxygénés (COVO) mesurées à 12 m du sol, durant la campagne Landex 2017. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes de masses d'air potentiellement anthropisées arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations .....	143
Figure 4 - 6. Variation mesurées pendant la campagne Landex 2017 de (a) la concentration des monoterpènes mesurée par le PTR-MS de l'IMT-LD à 6 m et à 12 m au-dessus du sol, (b) la mesure des masses $m/z=139$ et $m/z=151$ correspondant respectivement à la nopinone et au pinonaldéhyde par le PTR-MS de l'IMT-LD à 6 m, (c) (la concentration du $\beta$ -caryophyllène mesurée par le GC-« BVOC » et celle des sesquiterpènes mesurée par le PTR-MS de l'IMT-LD à 6 m et d) la concentration en isoprène mesurée par le GC-« BVOC » à 6 m et par le GC-« HCNM » à 12 m. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes	

masse d'air potentiellement anthropisé arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations .....	145
Figure 4 - 7. Analyse en composantes principales, selon les dimensions 1 et 2, des concentrations en COVB mesurées par le GC-FID « BVOC », sous FactoMineR. En noir : variables de calcul de l'ACP ; en bleu : variables illustratives. ....	147
Figure 4 - 8. Variations de la concentration en $\alpha$ - et $\beta$ -pinène en fonction de la stabilité atmosphérique ( $1/u^*$ ).....	148
Figure 4 - 9. Concentrations diurnes (de 4H à 19H TU) moyennes en $\alpha$ - et $\beta$ -pinène (6m), en fonction de la température moyenne associée. Barre d'erreur = $1\sigma$ .....	148
Figure 4 - 10. Concentrations moyennes nocturnes (de 19H à 4H TU) en $\alpha$ - et $\beta$ -pinène (6m), en fonction de la température moyenne nocturne ; les étiquettes indiquent la valeur moyenne de $1/u^*$ pour la nuit considérée. Barre d'erreur = $1\sigma$ .....	149
Figure 4 - 11. Concentrations en isoprène (6m) en fonction de l'irradiation solaire, sur le site de Bilos.....	150
Figure 4 - 12. Concentrations en isoprène (6m) en fonction de la température, mesurées sur le site de Bilos. ....	150
Figure 4 - 13. Variation des concentrations en monoterpènes (ppb), sesquiterpènes (ppb), nopinone (ppb), pinonaldéhyde (ppb), méthylvinylcétone (MVK) + méthacroléine (MACR) (ppb) mesurées par PTR-QiToF-MS et en ozone, à 4 niveaux (6m (bleu), 8 m (vert), 10 m (rouge) et 12 m (noir) du sol). En gris sont repérées les périodes où la stabilité atmosphérique $1/u^* > 5 \text{ s m}^{-1}$ . I : nuits $1/u^*_{\text{moy}} \leq 2,5 \text{ s m}^{-1}$ , S : nuits $1/u^*_{\text{moy}} \geq 5 \text{ s m}^{-1}$ ; PS : nuits $2,5 \text{ s m}^{-1} < 1/u^*_{\text{moy}} < 5 \text{ s m}^{-1}$ , C : nuits $T_{\text{moy}} \geq 19^\circ\text{C}$ , F : nuits $T_{\text{moy}} \leq 19^\circ\text{C}$ .....	152
Figure 4 - 14. Variations des concentrations en $\alpha$ -pinène (ppb), $\beta$ -pinène (ppb), myrcène (ppb), $\Delta^3$ -carène (ppb), limonène (ppb) et ocimène (ppb) mesurées du 01/7/2017 au 14/7/2017 à 6m (rouge), et 12 m (noir) au-dessus du sol, pendant la campagne Landex. La période sélectionnée correspond à la période de fonctionnement simultané des deux instruments de chromatographies. Les zones grises correspondent aux périodes où $1/u^*$ est supérieure à $5 \text{ s m}^{-1}$ , le carré rouge encadre la période de forte oxydation. I : nuits $1/u^*_{\text{moy}} \leq 2,5 \text{ s m}^{-1}$ , S : nuits $1/u^*_{\text{moy}} \geq 5 \text{ s m}^{-1}$ ; PS : nuits $2,5 \text{ s m}^{-1} < 1/u^*_{\text{moy}} < 5 \text{ s m}^{-1}$ , C : nuits $T_{\text{moy}} \geq 19^\circ\text{C}$ , F : nuits $T_{\text{moy}} \leq 19^\circ\text{C}$ . ....	154
Figure C 1. La distribution granulométrique en nombre des particules entre 5 et 650 nm (1), la contribution de chacun des oxydants à la consommation des BVOC et COVO identifiées ( $\alpha$ -pinène, $\beta$ -pinène, myrcène, isoprène, linalol, etc.) scénario concentration du radical OH élevée (2), sur le troisième les concentrations en $\alpha$ -pinène, $\beta$ -pinène et nopinone (3), la concentration en ozone et la stabilité atmosphérique ( $1/u^*$ ) (4), et la température et l'irradiance solaire (5) durant la campagne LANDEX 2017. ....	209
Figure A1 - 1. Spectres d'absorption de la chlorophylle a et b. ....	244
Figure A2 - 1. Schéma du début du mécanisme d'ozonolyse de l'isoprène selon Nguyen et al (2016) .....	245

Figure A2 - 2. Schéma réactionnel de l'oxydation du $\alpha$ -pinène initié par l'ozone (IUPAC, 2019).....	245
Figure A2 - 3. Schéma réactionnel de l'oxydation du $\beta$ -pinène initiée par l'ozone (IUPAC, 2019).....	246
Figure A2 - 4. Schéma réactionnel de l'oxydation du $\beta$ -caryophyllène initiée par l'ozone (IUPAC, 2019) .....	246
Figure A4 - 1. Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'ozone à l'absorption UV (APOA 370, HORIBA) (Kammer, 2016).....	249
Figure A4 - 2 . Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxydes d'azote à chimiluminescence (APNA 370, HORIBA) (Kammer, 2016). PM : Photo-multiplicateur...	249
Figure A4 - 3. Schéma de principe de l'analyseur Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy (CAPS) du NO <sub>2</sub> à fluorescence UV (Aerodyne Research).(Kebabian et al. 2008).....	250
Figure A8 – 1. Variations temporelles des concentrations en monoterpènes, sesquiterpènes, pinonaldéhyde, nopinone, MVK + MACR et ozone au cours de deux périodes de la campagne où les concentrations nocturnes en ozone ont été proche de 0 ppb.....	257



## Liste des tableaux

Tableau 1 - 1. Composés organiques volatiles biogéniques.....	30
Tableau 1 - 2. Description et fonction des compartiments cellulaires présentés dans la figure 1 (Raven et al., 2010) .....	33
Tableau 1 - 3. Abréviations de la Figure 1 - 3.....	38
Tableau 1 - 4. Niveaux moyens de (C) concentration moyennes (ppb), (E) taux d'émission moyens ( $\mu\text{g gms} - 1 \text{ h}^{-1}$ ) et (F) flux d'émissions moyens ( $\text{nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) reportés dans la littérature. Pour chacun des paramètres, les valeurs des minima et maxima sont données entre parenthèses lorsqu'ils sont disponibles. Les valeurs négatives de flux indiquent un dépôt du composé associé à l'écosystème. LD : Limite de Détection. (Kammer, 2016) .....	44
Tableau 1 - 5. Rendements de formation des produits majoritaires de dégradation de l'isoprène (selon (Atkinson and Arey, 2003b)). Les constantes de vitesses de réactions sont données en $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (recommandation de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (26/02/2019), (Atkinson et al., 2006)).....	61
Tableau 1 - 6. Rendement de formation des produits majoritaires de dégradation de l' $\alpha$ -pinène. Les constantes de vitesses de réactions sont données en $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (recommandation IUPAC (26/02/2019), (Atkinson et al., 2006)).....	65
Tableau 1 - 7. Rendement de formation des produits majoritaires de dégradation du $\beta$ -pinène (Atkinson and Arey 2003b; Lee, Goldstein, Keywood, et al. 2006; Lee, Goldstein, Kroll, et al. 2006). Les constantes de vitesses de réactions sont données en $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (recommandation IUPAC (26/02/2019), (Atkinson et al., 2006)) .....	69
Tableau 1 - 8. Temps de résidence d'une sélection de COV (constante de vitesse utilisée en Annexe 3).....	74
Tableau 1 - 9. Ratios entre concentrations mesurées et modélisées pour les radicaux OH et HO <sub>2</sub> dans des conditions de faibles concentrations en NO <sub>x</sub> (adapté de Dusanter and Stevens, 2017).....	85
Tableau 2 - 1. Liste des composés suivis à l'aide de la chaîne analytique « HCNM » lors de la campagne LANDEX épisode 1 2017 .....	99
Tableau 2 - 2. Composés suivis à l'aide de la chaîne analytique « COVO ».....	100
Tableau 2 - 3. Paramètres des chaînes COVO et HCNM .....	100
Tableau 2 - 4. Répartition verticale des différentes mesures réalisées par les équipes de l'IMT Lille Douai et du laboratoire EPOC .....	108
Tableau 2 - 5. Histogramme des périodes de fonctionnement des instruments durant la campagne de Landex épisode 1 2017.....	109
Tableau 2 - 6. Tableau récapitulatif de l'ensemble des mesures chimiques et physiques réalisées par les équipes de l'IMT Lille Douai et du laboratoire EPOC au cours de la campagne intensive Landex épisode 1 2017 et exploitées durant de ce travail de thèse. ....	110

Tableau 4 - 1. Rapports moyens des concentrations nocturnes (19H à 4H TU) des composés à 12 et 6 m au-dessus du sols en fonctions du types de périodes d'oxydations (faibles ou fortes). La constante de vitesse de l'ozonolyse de chacun des composés est reportés entre parenthèses ( $\times 10^{17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Composés (constante de vitesse de la réaction d'ozonolyse en $\times 10^{17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).....	155
Tableau A3 - 1. Constante de vitesse de réaction d'une sélection de COV le radical OH, l'ozone, le radical nitrate et le radical Chlore (molécules $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).....	247
Tableau A4 - 1. Caractéristiques fournies par les fabricants pour les PTR-ToF-MS déployés par IMT Lille Douai et EPOC.....	250
Tableau A5 - 1. Composition de l'étalon certifié NPL (D09 0451, 2016).....	251
Tableau A5 - 2. Composition de l'étalon certifié Appel-Rimer (2016).....	251
Tableau A5 - 3. Composition de l'étalon certifié Ionicon (2016).....	252
Tableau A5 - 4 . Composition de l'étalon certifié NPL (D09 0523, Juin 2014).....	252
Tableau A7 - 1. Statistiques descriptives des niveaux de concentration en HCNM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) durant la campagne Landex épisode 1 2017 .....	255
Tableau A7 - 2. Moyenne pour le mois de juillet d'une sélection de composés HCNM pour les sites MERA Peyrusse-Vielle (2002-2013), La Tardière (2003-2013) (Waked et al. 2016) et le site de Bilos (2017) .....	256
Tableau A7 - 3. Statistiques descriptives des COVO observé durant la campagne Landex épisode 1 2017.....	256

## Liste des notations

### Chimie atmosphérique

AOS (SOAs)	Aérosols Organiques Secondaires ( <i>Secondary organics aerosols</i> )
CH <sub>2</sub> O	Méthanal
CO	Monoxyde de carbone
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
COSV	Composé Organique Semi-Volatil
COV (VOCs)	Composés Organiques Volatils ( <i>Volatile Organic Compounds</i> )
COVB (BVOCs)	Composés Organiques Volatils Biogéniques ( <i>Biogenic Volatile Organic Compounds</i> )
COVO (OVOCs)	Composés Organiques Volatils Oxygénés ( <i>Oxygenated Volatile Organic Compounds</i> )
ELVOC	<i>Extremly low Volatile Organic Compounds</i>
HCNM (NMHCs)	Hydrocarbonés non méthanique ( <i>Non methane hydrocarbons</i> )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
HONO	Acide nitreux
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Dimère de molécule d'eau
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Péroxyde d'hydrogène
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Ion hydronium
HO <sub>2</sub>	Radical hydroperoxydes
HO <sub>x</sub>	Radicaux hydroxyle et radical hydroperoxyde
HOMs	<i>Highly Oxidized Multifunctional organic compounds</i>
IC	Intermédiaires de Criegee
ISOPOOH	isoprene hydroxyl hydroperoxides
JA	Acide Jasmonique
KI	Iodure de potassium
MACR	MéthACRolène
MBTCA	Acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique
MeBA	Benzoate de méthyle
MeJA	Jasmonate de méthyle
MeSA	Salicylate de méthyle
MT	Monoterpènes

MVK	<i>Methyl Vinyl Ketone</i> (Méthyl vinyl cétone)
NO	Monoxyde d'azote
NO <sub>2</sub>	Dioxyde d'azote
NO <sub>3</sub>	Radical nitrate
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion nitrate
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azotes
NPF	<i>New Particules Formation</i>
O( <sup>1</sup> D)	Atome d'oxygène atomique à l'état excité
O <sub>2</sub>	Dioxygène
O <sub>3</sub>	Ozone
O( <sup>3</sup> P)	Atome d'oxygène atomique à l'état fondamental
OH	Radical hydroxyle
R <sup>•</sup>	Radical alkyle
RO <sup>•</sup>	Radical alkoxyde
RO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	Radical peroxyde
ROOH	Hydroperoxyde
RONO <sub>2</sub>	Nitrate organique
ROOOH	Trioxyde
SO <sub>2</sub>	Dioxyde de soufre
SQT	Sesquiterpènes
TAME	Tert-Amyl Méthyl Ether

### **Biochimie**

ACC	Acide 1-aminocyclopropane-1-carboxylique
AdoMét	S-adénosyl-L-méthionine
ADP	Adénosine DiPhosphate
ATP	Adénosine TriPhosphate
CoA	Coenzyme A
DAHP	3-déoxy-D-arabino-heptulonose
DMAPP	Diméthylallyle pyrophosphate
F6P	Fructose-6-phosphate
FPP	Féranésyl diphosphate
GaP	Glycéraldéhyde-3-phosphate
GGPP	Géranylgéranyl diphosphate

GPP	Géranyl diphosphate
HG	Acide homogalaturonique
Indole-3GP	Indole 3-glycérol phosphate
IPP	Isopentenyl diphosphate
LOX	Lipoxygénase / voie d'oxydation de l'acide linoléique
MEP	Méthyllerythritol phosphate
MVA	Acide mévalonique
NADPH	Nicotinamide Adénine Dinucléotide phosphate
OPDA	Acide 12-oxo-phytodiénoïque
PEP	Phosphoénolpyruvate
Phe	Phénylalanine
RE	Réticulum Endoplasmique
SA	Acide Salicylique

### **Techniques analytiques et métrologie**

AMS	<i>Aerosol Mass Spectrometer</i>
API-ToF	<i>Atmospheric pressure interface –Time of Flight</i>
ATD	<i>Automatic Thermal Desorption</i>
CIMS	<i>Chemical Ionization Mass Spectrometer</i>
CRM	<i>Comparative reactivity method</i>
FID	<i>Flame Ionisation Detector</i>
GC	<i>Gaz Chromatograph</i>
LIF-FAGE	<i>laser-induced fluorescence assay by gas expansion technique</i>
LP-LIF	<i>Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence</i>
NAIS	<i>Neutra Air Ion Spectrometer</i>
PSM	<i>Particle-Size Magnifier</i>
PTR-Qi-ToF-MS	<i>Proton Transfert Reaction -Quadrupole- Time of Flight -Mass Spectrometry</i>
PTR-Tof-MS	<i>Proton Transfert Reaction - Time of Flight -Mass Spectrometry</i>
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
TD	<i>Thermo-Désorbeur</i>
TEOM-FDMS	<i>Tapped Element Oscillating Microbalance – Filter Dynamic Measurement System (microbalance électronique à élément oscillant)</i>

## Méthodes, paramètres et unités

ACP (PCA)	Analyse en Composante Principale ( <i>Principal Component Analysis</i> )
a. g. l.	<i>above ground level</i>
amu	<i>atomic mass unit</i>
GDAS	<i>Global Data Assimilation</i>
CPS	<i>Counts Per Second</i>
HYSPLITT	<i>Hybrid Single Particle Integrated Trajectory Model</i>
$J_i$	Vitesse de photodissociation
LD (DL)	Limite de détection ( <i>Detection Limit</i> )
m/z	Rapport masse/charge
MEGAN	<i>Model of Emission of Gases and Aerosols from Nature</i>
NA	Non Applicable
NQ	Non Quantifié ou Quantifiable
PMF	<i>Positive Matrix Factorization</i>
ppb	<i>part per billion</i>
ppm	<i>part per million</i>
ppt	<i>part per trillion</i>
S/N	<i>signal-to-noise</i>
Td	Towsend
UA	Unité d'Aire
$u^*$	Vitesse de frottement

## Micro-météorologie

CCN	<i>Cloud Condensation Nuclei</i>
PAR	Rayonnement Photo-synthétiquement Actif
RH	<i>Relative Humidity</i>

## Nom des instituts, d'organismes de recherche, de projets scientifiques et de stations de mesure

ACTRIS	<i>Aerosols, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure</i>
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AEROBIC	<i>Aerosol formation from Biogenic organic Carbon</i>
BEARPEX	<i>Biosphere Effects on Aerosols and Photochemistry Experiment</i>
BEACHON-ROCS	<i>Bio-hydro-atmosphere interactions of Energy, Aerosols, Carbon, H<sub>2</sub>O, Organics and Nitrogen-Rocky Mountain Organic Carbon Study</i>

CABINEX	<i>Community Atmosphere Biosphere Interactions Experiment</i>
CLOUD	Chambre de simulation atmosphérique « <i>Cosmics Leaving Outdoor Droplets</i> » du CNRS
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifiques
EMEP	<i>Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe</i>
EPOC	Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentales
GABRIEL	<i>Guyanas Atmosphere-Biosphere Exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet</i>
GAW	<i>Global Atmosphere Watch</i>
GIEC (IPPC)	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
ICOS	<i>Integrated Carbon Observation System</i>
IMBE	Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie
IMT	Instituts Mines-Télécom
INERIS	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
IUPAC (UICPA)	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, UICPA)
INTEX-A	<i>Intercontinental Chemical Transport Experiment-A</i>
LANDEX	LANDes EXperiment
LBA-CLAIRE	<i>Large-scale Biosphere-Atmopshere experiment - Cooperative LBA Airbone Regional Experiment</i>
LCE	Laboratoire de Chimie de l'Environnement
LSCQA	Laboratoire Centrale de la Surveillance de la Qualité de l'Air
LSCE	Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement
MERA	observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance
NPL	National Physical Laboratory
OMS (WHO)	Organisation Mondial de la Santé ( <i>World Health Organization</i> )
OP3	<i>Oxidants and Particle Photochemical Processes</i>
PROPHET	<i>Program for Research on Oxidants : Photochemistry, Emissions and Transport</i>
PC2A	Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère
SAGE	Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement

SOAS		<i>Southern Oxidant and Aerosol Study</i>
UMR		Unité Mixte de Recherche
WMO		<i>World Meteorological Organization</i>





## Introduction

Les forêts sont impliquées dans les cycles biogéochimiques naturels par exemple en fixant le dioxyde de carbone et en réémettant une fraction de ce carbone sous une forme moins oxydée. Les hommes ont de tout temps été dépendant des forêts. Elles leurs ont servis d'habitat, de source de nourriture mais aussi de matériaux de construction ou de chauffage pour ne citer qu'une partie des services rendus par les écosystèmes forestiers qui sont très nombreux (MAES, 2018). Les activités humaines (agriculture, construction, etc.) impactent localement les forêts depuis au moins 3 millénaires. Lors de la révolution industrielle, l'impact des activités humaines est devenu global à cause de l'émission d'importantes quantités de gaz à effet de serre dans l'atmosphère entraînant une augmentation de la température moyenne à la surface du globe. La rapidité du réchauffement rend difficile l'adaptation des écosystèmes, alors qu'ils sont eux-mêmes acteurs, par leur capacité de régulation, notamment via la fixation du dioxyde de carbone, dans ce changement climatique. De plus, les forêts sont impliquées dans les différents cycles biogéochimiques des nutriments (azote, phosphore, etc.), de l'eau et du carbone. Les interactions biosphère-atmosphère, mises en jeu au sein de ces cycles, impactent donc le climat, au-delà des échanges de CO<sub>2</sub>. Par exemple, les forêts sont capables de synthétiser et d'émettre une large gamme de composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère tels que l'isoprène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), des mono- ou sesqui-terpènes (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> ou C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> respectivement), mais aussi des composés oxygénés tels que l'acétone et le méthanol. Certains de ces COV biogéniques sont émis pour lutter contre un stress biotique (ex. attaque de prédateur) et/ou abiotique (sécheresse, température, etc.), ou encore pour attirer les pollinisateurs en période de floraison. Les COV biogéniques (COVB) tels que l'isoprène et les terpènes vont rapidement réagir dans l'atmosphère avec les principaux oxydants que sont l'ozone (O<sub>3</sub>), le radical hydroxyle (OH) ou le radical nitrate (NO<sub>3</sub>). La chimie secondaire qui en découle va conduire à la formation de composés généralement plus fonctionnalisés ou COV oxygénés (COVO), tels que des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques, mais aussi des composés multi-fonctionnalisés. Ces produits d'oxydation peuvent ensuite également réagir avec les oxydants atmosphériques, ou s'ils ont une pression de vapeur suffisamment faible, être impliqués dans les processus de formation de l'aérosol organique secondaire (AOS).

Les AOS ont également un impact important sur le climat en modifiant le bilan radiatif de la planète (Peñuelas et Staudt, 2010; GIEC, 2013) et la formation de nuages en jouant le rôle de

noyaux de condensation (Kazil et al. 2010). Selon le GIEC, l'évaluation du bilan radiatif terrestre est très incertaine en raison du manque de connaissances sur les propriétés optiques des aérosols. Les AOS sont des polluants secondaires néfastes pour la santé humaine (WHO 2017). L'exposition, même épisodique, à une concentration de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  en particules de diamètre aérodynamique inférieur à  $2.5 \mu\text{m}$  augmente significativement le risque de mortalité (Pope III et Dockery 2006).

Les AOS sont formés à la suite de multiples processus d'oxydation des COV. À l'échelle mondiale, les COV émis dans l'atmosphère sont à 90 % d'origine biogénique (Guenther et al., 1995; Messina et al., 2016; Sindelarova et al., 2014) et les trois quarts de ces émissions proviennent des écosystèmes forestiers (Guenther et al., 1995). Ainsi, les forêts sont prises en compte comme une source clé de précurseurs gazeux d'AOS biogéniques. Au cours de ces vingt dernières années, l'étude en laboratoire des différents processus impliquant les COVB a permis de mieux caractériser leur capacité à former des AOS (Hallquist et al., 2009; Lee et al., 2006a, 2006b) et leurs implications dans les processus de formation de nouvelles particules comme la nucléation (hétérogène ou homogène) (Almeida et al., 2013; Bianchi et al., 2019; Kirkby et al., 2016; Tröstl et al., 2016). Plusieurs de campagnes ont été réalisées pour étudier l'AOS biogénique. Les campagnes américaines CABINEX (Community Atmosphere Biosphere Interaction EXperiment) et plus récemment SOAS (Southern Oxidant and Aerosol Study (SOAS)) se sont essentiellement focalisés sur la chimie atmosphérique de l'isoprène, COVB majoritaires sur ces sites, et sur la détermination de ses produits d'oxydation. La meilleure connaissance des mécanismes d'oxydation de l'isoprène permet de mieux comprendre aujourd'hui la formation de l'AOS biogénique à partir de ce précurseur et d'isoler des traceurs de processus secondaires parmi les composés issus de son oxydation (Kim et al. 2011; Riva et al., 2016; Budisulistiorini et al., 2015). Par ailleurs, concernant les écosystèmes pour lesquels les émissions en monoterpènes sont majoritaires, seules des études encore parcellaires existent, tant sur la réactivité de ces composés en phase gazeuse (Carslaw et al., 2001; Hakola et al., 2012; Hellén et al., 2018; Yáñez-Serrano et al. 2018) que sur leur implications et celle de leurs produits d'oxydation dans les processus de formation des AOS biogéniques (Bianchi et al., 2019; Kulmala et al., 2013).

Dans ce contexte, le projet global LANDEX a été initié afin d'améliorer nos connaissances sur la réactivité atmosphérique des COVB et leur(s) rôle(s) dans les processus de formation de l'AOS. Il s'attache à caractériser les niveaux de concentration des COV biogéniques émis par la forêt landaise (essentiellement des monoterpènes), leur réactivité avec les oxydants

atmosphériques (ozone, radicaux OH et nitrate) et la formation d'aérosols organiques secondaires, par la caractérisation chimique de la phase particulaire et la mesure de traceurs et de marqueurs spécifiques. Cette thèse, s'attache à décrire les déterminants des concentrations en COVB et plus particulièrement leur réactivité en phase gazeuse afin d'identifier les principaux précurseurs à la formation des AOS. En tant qu'une des forêts les plus grandes d'Europe, relativement compacte et monospécifique, avec plus de 95% de pins maritimes (*Pinus pinaster*) et peu d'apports anthropiques, la forêt des Landes représente un véritable « laboratoire à ciel ouvert » pour étudier les AOS d'origine biogénique dans des conditions variées (rayonnement solaire, humidité relative, embruns marins).

Ce manuscrit décrit la démarche et les résultats obtenus lors de ce travail, articulés sous la forme de chapitres :

- Le premier chapitre est une revue bibliographique des connaissances scientifiques qui traitent (1) des processus de formation et d'émissions des COVB; (2) de leur réactivité dans la troposphère et plus particulièrement en milieu forestier ; et (3) de leur rôle dans les mécanismes de formation de l'AOS. Les objectifs de la thèse et de la démarche retenue pour ce travail de recherche sont également présentés en fin de chapitre.
- Dans le second chapitre, les techniques analytiques utilisées pour la mesure des COV et des particules dans le cadre de la campagne intensive de l'été 2017 seront présentées. Une première section est consacrée à la description du site de mesure. Dans une seconde partie les instruments déployés au cours de la campagne sont présentés en détaillant le principe de mesure de chaque instrument et les paramètres de performance. Une troisième partie présente l'implantation spatiale et les systèmes de prélèvements utilisés pour les différents instruments.
- Le troisième chapitre concerne le développement métrologique d'une méthode d'analyse chromatographique en ligne pour la mesure d'une vingtaine de COVB. Nous présentons les principaux éléments de la chaîne analytique, les tests réalisés afin de sélectionner certains de ces éléments (scrubber d'ozone, colonne chromatographique), l'optimisation des paramètres de fonctionnement, ainsi que les paramètres de performance liés à la méthode. Ce travail a fait l'objet d'un article "*Optimization of a gas chromatographic unit for measuring BVOCs in ambient air*" publié dans *Atmospheric Measurement Techniques*.

- Le quatrième chapitre présente une analyse descriptive des mesures en phase gazeuse de la campagne intensive au regard des conditions météorologiques. Le niveau d'anthropisation du site est évalué et les principaux déterminants des concentrations en COVB sont mis en évidence.
- Dans le dernier chapitre, nous avons étudié la réactivité des oxydants atmosphériques avec les BVOC mesurés lors de la campagne intensive afin de mettre en évidence les processus réactifs dominants à l'intérieur et au-dessus du couvert de cette forêt de pins maritimes.

Une conclusion générale reprend les éléments principaux de ce travail et présente les perspectives envisagées.

## Chapitre 1 : État de l'art

Ce chapitre est une revue bibliographique des connaissances scientifiques qui traite (1) des composés organiques volatils d'origine biogénique (COVB) ; (2) du comment les COVB sont formés et émis par les plantes ; (3) de la réactivité des composés organiques volatils (COV) au sein de la troposphère et leur impact sur le potentiel oxydant ; (4) des mécanismes de formation des aérosols organiques secondaires (AOS) et de l'implication des COVB dans ces processus ; (5) des connaissances sur le devenir et l'impact des COVB dans le cas des milieux forestiers avec le cas particulier de la forêt des Landes.

### I. Les composés organiques volatils biogéniques

Les COVB regroupent différentes familles de composés : les terpénoïdes (isoprène, monoterpènes et sesquiterpènes), des composés organiques volatils oxygénés (COVO), et dans des proportions plus faibles des composés azotés ou soufrés (Tableau 1 – 1).

Les émissions globales de COVB sont de 520-760 Tg(C) par an, l'isoprène représente  $70\pm 2\%$  de celles-ci, contre  $12\pm 1\%$  pour les monoterpènes,  $6,0\pm 0,5\%$  pour le méthanol,  $3,0\pm 0,2\%$  pour l'acétone,  $2,5\pm 0,2\%$  pour les sesquiterpènes et les autres espèces représentent chacune moins de 2% (Messina et al., 2016; Sindelarova et al., 2014). Selon Sindelarova et al. (2014), les émissions d'isoprène et des monoterpènes des écosystèmes tempérés situés dans l'hémisphère nord, représentent respectivement 7% et 11% des émissions globales. Selon les inventaires d'occupations des sols, les émissions de COVB pour la France se répartissent principalement entre les COVO (247-411 Gg/an), l'isoprène (226-228 Gg/an), les monoterpènes (123-275 Gg/an) et les sesquiterpènes (5-12 Gg/an) (Oderbolz et al., 2013).

Avant d'être émis dans l'atmosphère, les COVB sont émis par différents organismes, tels que les plantes, les bactéries, les champignons et les animaux. En dehors des organismes d'autres sources d'émissions de COVB minoritaires ont été mises en évidence comme le le trafic automobile pour l'isoprène (Borbon et, 2001), et l'usage de produits ménagers (Huang et al., 2011; Lamorena et Lee, 2008; Nazaroff et Weschler, 2004; Singer et al., 2006) et certains processus de combustion peuvent être source de monoterpènes et/ou d'isoprène (Dai et al., 2010; Pallozzi et al., 2018). Les plantes et les bactéries des sols particulièrement, par la quantité de leurs émissions, sont les seuls organismes/sources à pouvoir influencer la composition de l'atmosphère (Guenther et al., 2006).

Tableau 1 - 1. Composés organiques volatils biogéniques

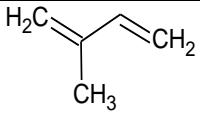
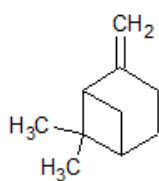
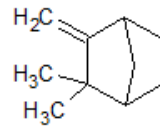
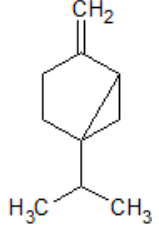
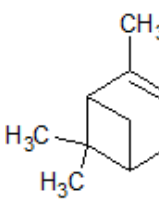
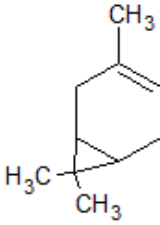
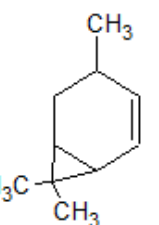
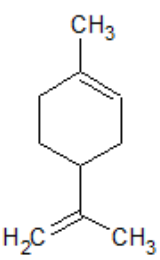
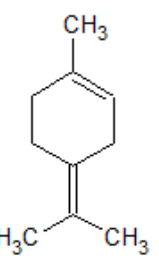
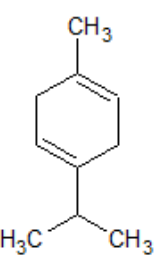
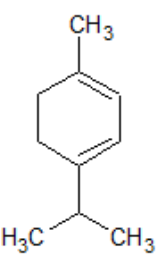
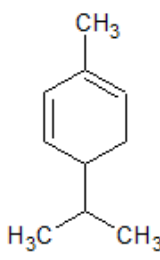
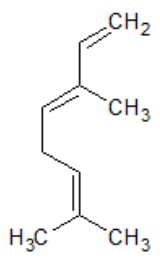
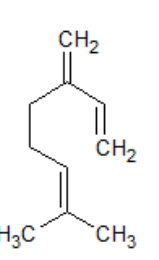
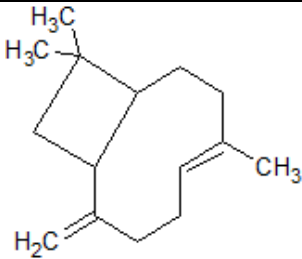
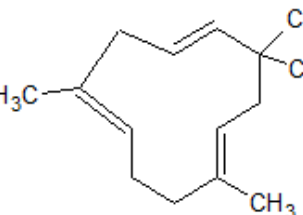
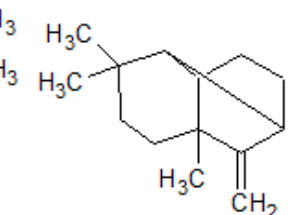
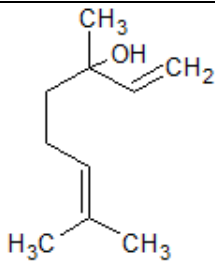
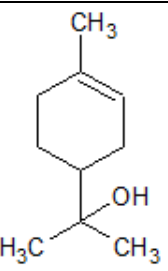
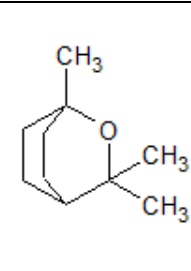
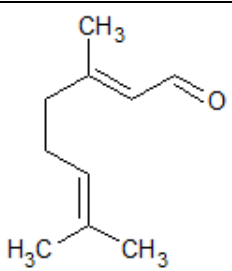
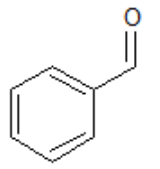
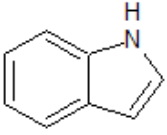
Famille de composés	Formule chimique	Exemples de composés / structures
Isoprénoïdes	Composés à 5 Carbones	 <p>Isoprène</p>
Monoterpènes	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>β-pinène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Camphène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Sabinène</p> </div> </div>
		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>α-pinène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Δ<sup>3</sup>-carène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>2-carène</p> </div> </div>
		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Limonène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Terpinolène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>γ-terpinène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>α-terpinène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>α-phellandrière</p> </div> </div>
		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Ocimène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Myrcène</p> </div> </div>
Sesquiterpènes	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>β-caryophyllène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>α-humulène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-Longifolène</p> </div> </div>

Tableau 1- 1. (suite)

Famille de composés	Formule chimique	Exemples de composés / structures			
Monoterpènes oxygénés	Composés à 10 Carbones contenant un ou plusieurs atomes d'Oxygène $C_{10}H_{16}O_n, n \geq 1$				
		$\alpha$ -terpinéol	Linalool	1,8-cinéole	Citral
Autres composés oxygénés	Composés contenant au moins un atome d'Oxygène	$H_3C-OH$ Méthanol	$H_2C=O$ Formaldéhyde	$H_3C-CHO$ Acéthaldéhyde	
		$H_3C-CH_2-OH$ Ethanol	$H_3C-CO-CH_3$ Acétone	$H_3C-CO-CH_3$ Acétone	Benzaldéhyde
Composés azotés et soufrés			$HC \equiv N$ Cyanure d'hydrogène	$H_3C-S-CH_3$ Sulphure de diméthyle	
		Indole			

## II. Synthèse et émission des COVB par les plantes

Les plantes sont capables de synthétiser des composés très variés dont seulement une partie est émise vers l'atmosphère. Cette dernière est composée essentiellement d'espèces oxygénées et de terpénoïdes dont le nombre de carbones est inférieur ou égal à 15. La synthèse de ces composés s'effectue dans différents compartiments cellulaires spécialisés (Figure 1 - 1) dont les fonctions sont décrites dans le Tableau 1 - 2. Les voies de synthèse sont contrôlées par des facteurs physiologiques mais aussi et surtout en réponse à des paramètres environnementaux (lumière, température, pathogènes ou autres stress que peut subir la plante). Ce contrôle de l'activité de synthèse ainsi que la capacité de stockage d'un composé par la plante influent sur l'émission.



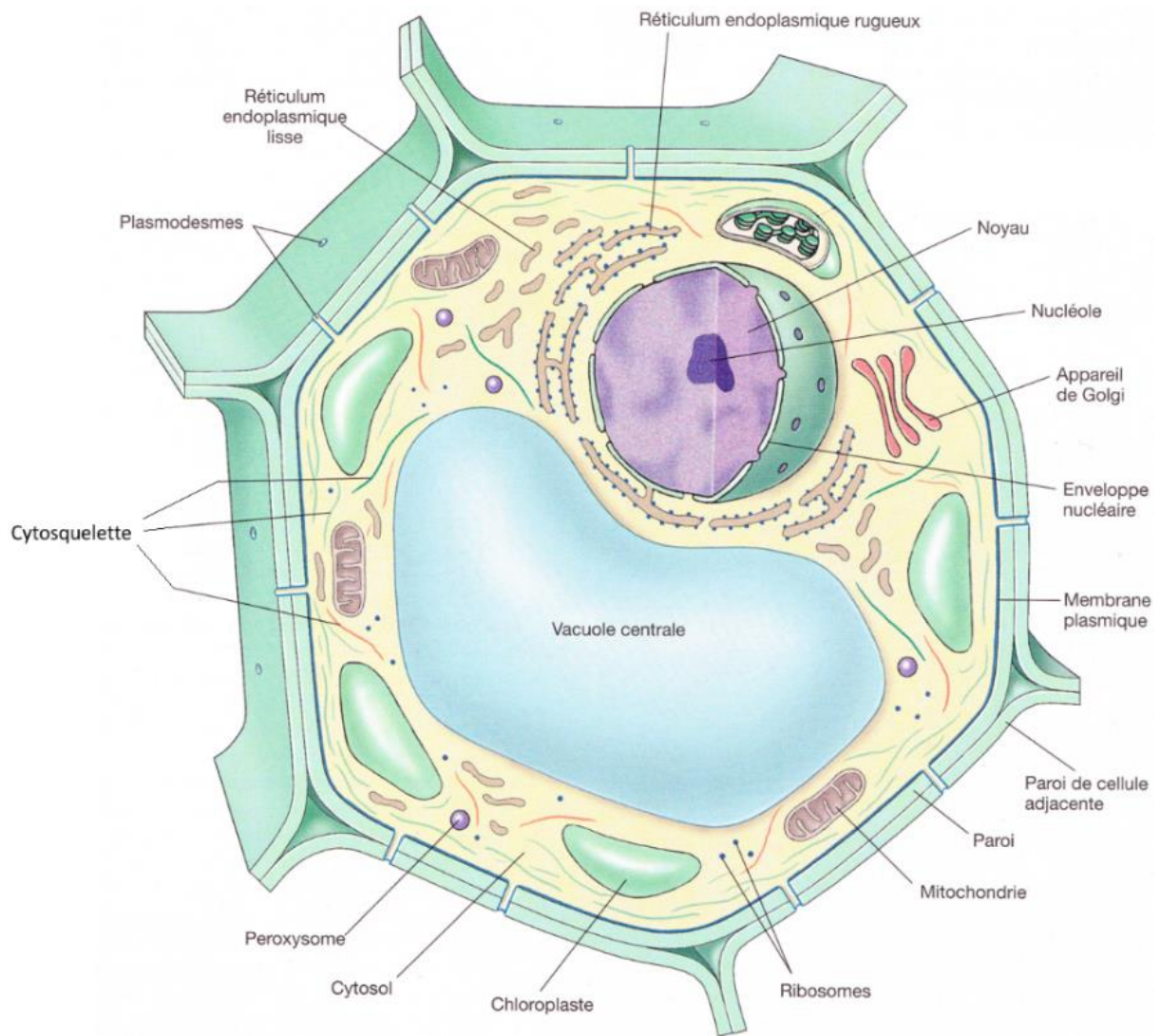


Figure 1 - 1. Schéma de la constitution d'une cellule végétale (Raven et al., 2010)

**Tableau 1 - 2. Description et fonction des compartiments cellulaires présentés dans la Figure 1 - 1 (Raven et al., 2010)**

Structure		Description	Fonction
Paroi		Couche externe de cellulose ou de chitine ; peut être parfois absente	Protection, soutien
Cytosol		Matrice liquide	Stockage de composés solubles (protéine, enzyme, sucre)
Cytosquelette		Réseau de protéines filamenteuses	Soutien ; mouvement
Membrane plasmique		Bicouche de lipides incluant des protéines	Régulation des entrées et sorties de la cellule ; reconnaissance entre les cellules
Réticulum endoplasmique (RE)	Lisse	Réseau de membranes internes	Compartiment du contenu cellulaire ; Participation à la synthèse de protéines et de lipides
	Rugueux		
Noyau		Structure sphérique contenant les chromosomes et entourée d'une bicouche lipidique	Centre de contrôle de la cellule dirigeant la synthèse protéique et la reproduction cellulaire
Appareil de Golgi		Empilement de vésicules aplaties	Conditionnement de protéines à exporter de la cellule ; formation de vésicule sécrétrices
Peroxisome		Vésicule formée par division après incorporation de lipides et de protéines et contenant des enzymes oxydatives et autres	Confinement d'activités chimiques particulières au sein de la cellule
Mitochondrie		Organite ressemblant à une bactérie, à double membrane	« Centrale énergétique » de la cellule ; site du métabolisme oxydatif
Chloroplaste		Organite ressemblant à une bactérie, contenant de la chlorophylle (pigment photosynthétique)	Site de la photosynthèse
Nucléole		Site d'assemblage des acides ribonucléiques (ARN)	Assemblage des ribosomes
Ribosome		Assemblage complexe de protéines et d'ARN, souvent lié au (RE)	Sites de la synthèse des protéines
Enveloppe nucléaire		Bicouche de lipide	Régulation des entrées et sorties du noyau
Plasmodesmes		Trous dans la paroi	Communication entre les cellules
Vacuole		Compartiment volumineux entouré d'une membrane lipidique	Stockage de l'eau, pigments, protéines ; rigidité de la cellule

### ***1. La photosynthèse chez les végétaux : source d'énergie et de carbone***

Pour l'essentiel, l'énergie libre utilisée par les écosystèmes biologiques provient de l'énergie solaire grâce à la photosynthèse. Au-dessus de l'atmosphère, le rayonnement solaire peut être décrit comme celui d'un corps noir d'une température d'environ 5770K. L'atmosphère

terrestre du fait de ses constituants va absorber et diffuser une partie du rayonnement solaire. Sur la Figure 1 - 2, l'absorption liée à des composés naturellement présents dans l'atmosphère est représentée par les aires hachurées (Howard et al., 1960). Le rayonnement atteignant la surface est maximal dans le domaine de longueur d'onde du visible (400-800 nm). Lors de la photosynthèse, le domaine de longueur d'ondes du rayonnement solaire absorbé est compris entre 360 et 760 nm. Ceci correspond aux domaines d'absorption des pigments impliqués dans la photosynthèse telle que la chlorophylle a qui est le pigment plus représenté après la chlorophylle b et les caroténoïdes (spectres en annexe 1). Par ailleurs, la mesure du rayonnement photosynthétiquement actif (PAR) a été définie par convention comme l'irradiance totale mesurée entre 400 et 700 nm. Les radiations en-dehors de ce domaine de longueurs d'ondes ont une faible incidence sur la photosynthèse (Möttus et al., 2012).

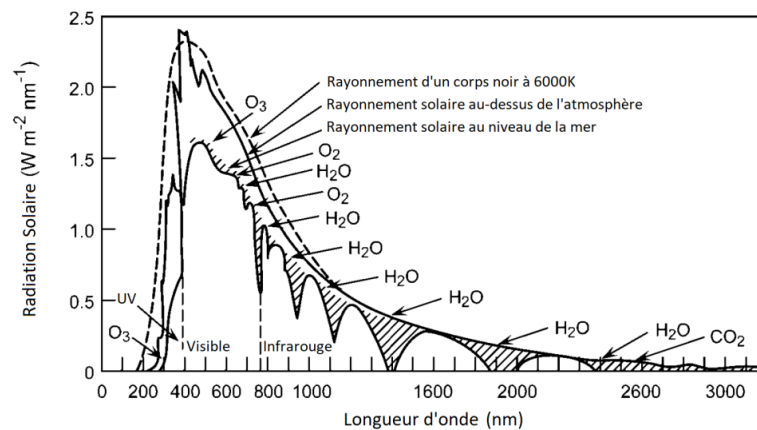
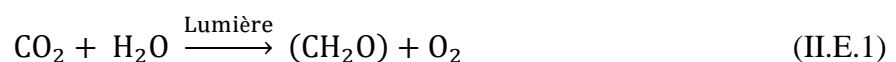


Figure 1 - 2. Rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère et au niveau de la mer. Le rayonnement d'un corps noir de 6000 K est représenté à titre de comparaison. Les espèces chimiques majoritairement responsables de l'absorption du rayonnement (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) sont reportées sur les différentes régions du spectre où leur absorption est importante (représentée en hachuré). (UV = Ultraviolet) (adapté de Howard et al., 1960)

La photosynthèse permet de convertir l'énergie solaire en énergie chimique et de fixer le dioxyde de carbone. L'équation simplifiée de la photosynthèse donne l'illusion de la simplicité (II.E.1).



La photosynthèse est réalisée au sein d'organites cellulaires, appelés les chloroplastes. La composition d'un chloroplaste est décrite dans la Figure 1 - 1 et le Tableau 1 - 2. La photosynthèse se divise en deux phases : la phase « lumineuse » ou claire et la phase « obscure » ou cycle de Calvin-Benson.

La phase lumineuse permet la transformation de l'énergie solaire en énergie chimique. Pour se faire, deux photosystèmes protéiques captent l'énergie lumineuse à l'aide de pigments (chlorophylle a, chlorophylle b et caroténoïdes). Ils utilisent cette énergie afin de décomposer

deux molécules d'eau en 4 protons ( $H^+$ ), 4 électrons ( $e^-$ ) et une molécule de dioxygène. Les 4 électrons ainsi arrachés sont amenés à très haut potentiel oxydo-réducteur et « transférés » au sein d'un système complexe qui permet finalement la formation de deux molécules de nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (NADPH) ( $E_{\frac{NADP^+}{NADPH}}^0 = -0,32 V$ ). La génération et le transfert de protons au sein du chloroplaste au cours de la formation de NADPH crée un gradient entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Il est utilisé pour former 2,6 molécules d'adénosine triphosphate (ATP) ( $ATP \rightarrow ADP ; \Delta G^0 = - 30,5 kJ mol^{-1}$ ). L'ATP et la NADPH sont deux molécules à haut potentiel énergétique, elles forment un stockage d'énergie chimique utilisable par le système métabolique des cellules végétales (Emerson et Rabinowitch, 1960; Govindjee et al., 2017; Hill et Bendall, 1960).

Lors de la phase obscure le  $CO_2$  est fixé sous forme de molécule de glycéraldéhyde 3-phosphate (GaP) à l'aide d'un cycle métabolique complexe nommé « cycle de Calvin-Benson ». Pour une molécule de  $CO_2$  fixé, une molécule de GaP est formée grâce à l'énergie fournie par trois molécules d'ATP et deux molécules de NADPH. La molécule de GaP est par la suite utilisée comme unité primaire au sein de différentes voies métaboliques (Calvin, 1962; Calvin et Benson, 1948).

La photosynthèse permet de fournir de l'énergie à la plante (ATP et NADPH) et de fixer le carbone minéral ( $CO_2$ ) en carbone organique (GaP). Le GaP est le précurseur de l'ensemble des molécules organiques de la plante.

## ***2. Voies de synthèses des COVB***

### ***a. Les Terpénoïdes***

Les terpénoïdes sont constitués d'au moins 40 000 composés (Tholl, 2015). Leurs fonctions sont multiples : maintien de la souplesse des membranes, respiration, photosynthèse, régulation de la croissance et du développement de la plante (Vranova et al., 2013), communication entre les individus (Steiner et Goldstein, 2007) et la défense contre les stress biotiques et abiotiques (Tholl, 2015).

Ils sont synthétisés selon la règle décrite par Ruzicka (1953), appelée la règle de l'isoprène. L'ensemble de ces composés est synthétisé à partir d'un composé  $C_5$ , l'isopentenyl diphosphate (IPP), aussi appelé unité de base. Les composés comprenant plus de 5 carbones dans leur structure résultent de l'association de plusieurs unités de base. Les  $C_{10}$  sont appelés monoterpénoïdes et les  $C_{15}$  sont des sesquiterpénoïdes. L'IPP est synthétisé selon deux voies : (i) la voie cytosolique appelée « voie MVA (acide mévalonique) » et (ii) la voie plastidique

nommée « voie MEP (méthyllerythritol phosphate) » (Figure 1 - 3 et Tableau 1 - 3). Les deux voies permettent la formation de l'IPP. L'IPP synthétisé par chacune des voies ainsi que d'autres intermédiaires de synthèse peuvent être transférés d'une voie à l'autre afin de palier à une carence (Hemmerlin et al., 2012; Vranova et al., 2013; Tholl 2015). La synthèse de l'isoprène et des monoterpènes se fait par la voie MVA, dépendante de la quantité de pyruvate disponible dans le chloroplaste (Hemmerlin et al., 2012). Le pyruvate est un composé dont la biosynthèse dépend de la respiration et celle du GaP dépend de la photosynthèse. La biosynthèse des terpénoïdes est de ce fait liée à la lumière mais pourrait aussi être influencée par la concentration de CO<sub>2</sub> (Niinemets et al., 2004; Laothawornkitkul et al. 2009). Les sesquiterpènes sont synthétisés à partir d'IPP issue de la voie MEP, dépendante de l'Acétyl-Coenzyme A. Cette molécule peut être formée selon de nombreuses voies métaboliques et n'est donc pas une source de limitation pour la synthèse des sesquiterpènes.

L'isoprène est directement produit à partir de l'isomère allylique de l'IPP, le diméthylallyle pyrophosphate (DMAPP). Les monoterpènes sont produits à l'aide d'une molécule d'IPP et d'une molécule de DMAPP. Pour leur part les sesquiterpènes sont synthétisés à partir d'une molécule d'IPP et de deux molécules de DMAPP.

Au sein de la plante, la synthèse et le stockage des terpénoïdes de moins de 15 carbones a lieu principalement dans des cavités dédiées telles que les canaux résinifères et les trichomes glandulaires. Les sesquiterpènes et les monoterpènes peuvent être stockés à la différence de l'isoprène. Le stockage impacte les émissions de la plante de même que les paramètres environnementaux (Grote et Niinemets, 2008).

### ***b. Synthèse des composés oxygénés***

Les composés organiques volatils oxygénés (COVO) sont une classe très disparate de composés. Cette classe regroupe l'ensemble des composés contenant au moins un atome d'oxygène dans sa structure. Ces composés possèdent des groupes fonctionnels différents tels qu'acide carboxylique (- COOH), carbonyle (- CO -), alcool (- COH). Les composés oxygénés sont biosynthétisés selon de nombreuses voies et dans différents compartiments des plantes. Ils sont pour la plupart émis dans des situations de stress, de défense ou à la suite de lésions physiques.

Le méthanol (6 % des émissions en COVB (Messina et al., 2016; Sindelarova et al., 2014)) est émis en période de croissance ou lors de la dégradation des végétaux par d'autres organismes. Il est biosynthétisé à partir du glucose. Ce dernier est issu de la fixation du CO<sub>2</sub> par les plantes grâce à la photosynthèse. Il est ensuite utilisé par la plante et transformé sous

forme de pectine méthylée. La pectine est l'un des constituants de la paroi cellulaire des végétaux. La pectine selon son niveau de méthylation apporte de la souplesse à la paroi ou de la rigidité. La pectine peut être décomposée grâce à la méthylpectine estérase et former du méthanol. Le méthanol peut être oxydé dans la plante et former du formaldéhyde (Figure 1 - 3) (Laothawornkitkul et al. 2009).

L'acétone est principalement formée lors de la libération de cyanotoxines par la plante pour lutter contre les attaques d'herbivores ou de pathogènes. Ces cyanotoxines sont formées à partir d'acides aminés tels que la valine. L'une des cyanotoxines les plus répandues est la linamarine qui peut être stockée par les plantes. Lors de sa dégradation par les plantes, la linamarine forme de l'acétone et du cyanure d'hydrogène. Le cyanure d'hydrogène est éliminé par deux procédés. Le premier est la formation de l'acide aminé  $\beta$ -cyanoalanine à partir de cystéine ou de sérine. Le second consiste à éliminer l'ion cyanide en le faisant réagir avec du thiosulfate pour former du thiocyanate et du sulfite (Figure 1 - 3) (Zagrobelyny et al., 2008; Zagrobelyny et Møller, 2011).

La synthèse des oxygénés en C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> est liée à la voie d'oxydation de l'acide linoléique (LOX) qui se forme lors de la synthèse des acides gras au sein de la cellule. L'acide linoléique est dégradé par plusieurs enzymes. Des composés oxygénés de 6 à 9 atomes de carbone sont ainsi formés comme les « green leaf volatils » et le jasmonate de méthyle (MeJA) (Figure 1 - 3) (Laothawornkitkul et al., 2009; Koppman et Jürgen, 2007).

La dernière voie connue permettant la formation de composés oxygénés dépend de la synthèse de l'acide aminé aromatique (la phénylalanine). La phénylalanine permet ensuite de former plusieurs composés tels que le méthylbenzoate, le benzaldéhyde et le méthylsalicylate qui peuvent se retrouver émis dans l'atmosphère. Les composés aromatiques formés par cette voie permettent aux plantes d'attirer des pollinisateurs (Figure 1 - 3) (Laothawornkitkul et al., 2009).

L'ensemble de ces voies de biosynthèses des COVB est représenté de manière simplifiée sur la Figure 1 - 3.

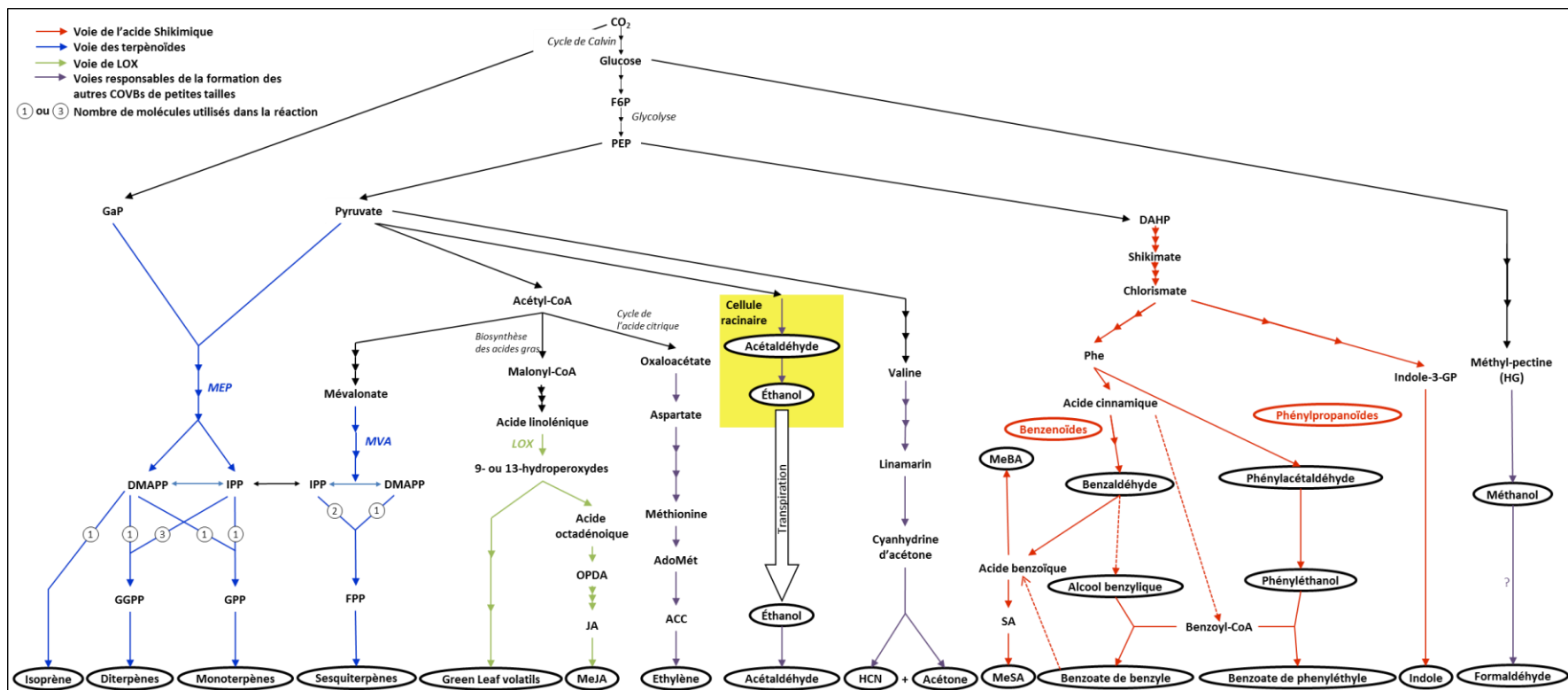


Figure 1 - 3. Description des voies métaboliques de formation des COVB dans les feuilles et/ou les fleurs et les racines des plantes. Les composés volatils sont entourés en noir. (adaptée de Laothawornkitkul et al. (2009))

Tableau 1 - 3. Abréviations de la Figure 1 - 3

Abréviations	Noms	Abréviations	Noms	Abréviations	Noms
ACC	Acide 1-aminocyclopropane-1-carboxylique	AdoMét	S-adenosyl-L-méthionine	CoA	Coenzyme A
DAHP	3-déoxy-D-arabino-heptulonose	DMAPP	Diméthylallyl diphosphate	FPP	Féranésyl diphosphate
F6P	Fructose-6-phosphate	GaP	Glycéraldéhyde-3-phosphate	GPP	Géranyl diphosphate
GGPP	Géranylgéranyl diphosphate	HG	Acide homogalaturonique	Indole-3GP	Indole 3-glycérol phosphate
IPP	Isopentenyl diphosphate	JA	Acide jasmonique	LOX	Lipoxygénase
MeBA	Benzoate de méthyle	MeJA	Jasmonate de méthyle	MEP	Méthyllerythritol phosphate
MeSA	Salicylate de méthyle	MVA	Mévalonate	OPDA	Acide 12-oxo-phytodiénoïque
PEP	Phosphoénolpyruvate	Phe	Phénylalanine	SA	Acide salicylique

### 3. Emissions de COVB par les plantes

Les plantes émettent des COVB dans l'atmosphère pour répondre à différents types de besoins (physiologique, communication, réponse à un stress, etc.) (Figure 1 - 4).

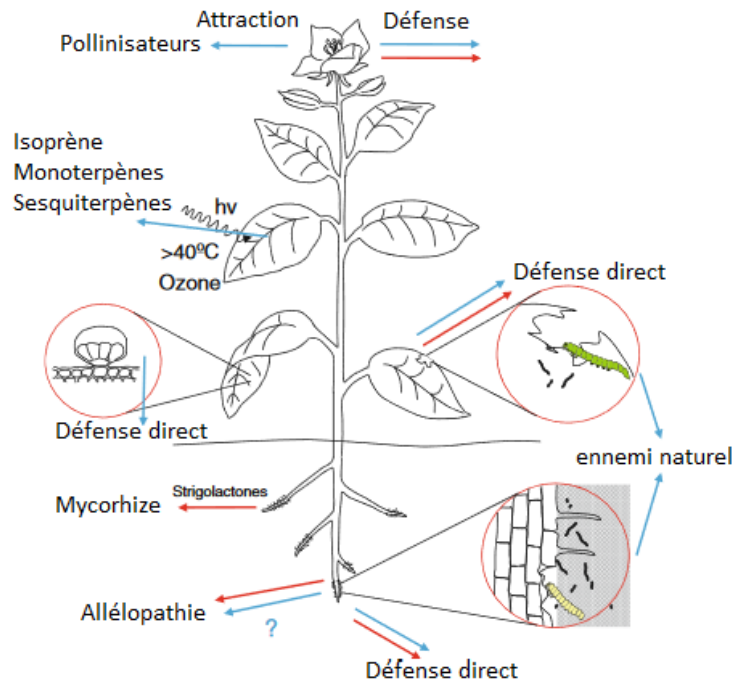


Figure 1 - 4. Localisation et fonction des émissions de terpénoïdes avec un nb d'atomes de carbone  $\leq C_{15}$  (flèches bleues) et  $> C_{15}$  (flèches rouges)(Tholl, 2015).

#### a. Voies d'émission

Il existe différentes voies d'émissions possibles pour les plantes : la voie stomatique, la diffusion cuticulaire, l'émission générée à la destruction ou à l'endommagement de la matrice végétale.

##### 1) La voie stomatique

Les stomates sont des pores présents dans l'épiderme des organes supérieurs des plantes. Leur ouverture est régulée par l'activité physiologique de la plante et certains paramètres de l'environnement extérieur, tels que la lumière ou la température. Ces pores permettent, via leur ouverture/fermeture, le contrôle des échanges gazeux de la plante. Ils jouent un rôle primordial dans l'apport de CO<sub>2</sub> pour la photosynthèse ainsi que la circulation d'eau dans la plante en contrôlant l'évapotranspiration. Ces échanges gazeux sont décrits par la conductance stomatique exprimée généralement en  $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Elle représente la quantité d'un composé gazeux qui diffuse par voie stomatique pour les composés dont la constante de Henry est inférieure à  $10 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$  (formaldéhyde, méthanol, acide formique...) et qui sont



majoritairement présents dans l'eau circulant dans la plante. Leurs gradients de pression partielle ( $\Delta P$ ) entre l'intérieur de la cavité sous stomatique et l'air ambiant ne sont alors pas suffisamment élevés pour contrebalancer la fermeture du stomate lorsque la plante limite l'évapotranspiration et la conductance stomatique décroît alors. Pour les composés dont la constante de Henry est supérieure et/ou peu/non soluble, comme les terpènes, la diminution de la conductance stomatique est contrebalancée par le gradient de pression ( $\Delta P$ ), dépendant de la pression partielle du composé dans la cavité sous stomatique et de la pression partielle du composé dans l'air ambiant (Grote et Niinemets, 2008).

## 2) Les voies non stomatiques

Les COVB peuvent également diffuser à travers la cuticule des plantes, soit la pellicule recouvrant et protégeant les tiges et les feuilles de l'arbre, et être émis dans l'atmosphère. Ce processus est plus lent que l'émission par voie stomatique (Guenther et al., 2000) et s'observe au niveau des trichomes glandulaires ou des cavités dédiées au stockage de résine. Ces cavités sont présentes chez les conifères tels que le pin maritime.

Les feux, la coupe des plantes ou leur dégradation sur le sols induisent l'ouverture à l'air libre de résine ou de zone de stockage des COVB (Guenther et al., 1995; Sindelarova et al., 2014). Ceux-ci peuvent alors s'évaporer progressivement dans l'air en fonction de la température ambiante.

### *b. Paramètres influençant l'émission*

Les principaux paramètres influençant l'émission de COVB dans l'atmosphère sont : l'activité enzymatique, la capacité de stockage du composé par la plante, la lumière et la température (Figure 1 - 5) (Grote et Niinemets, 2008; Laothawornkitkul et al., 2009; Niinemets et al., 2004).

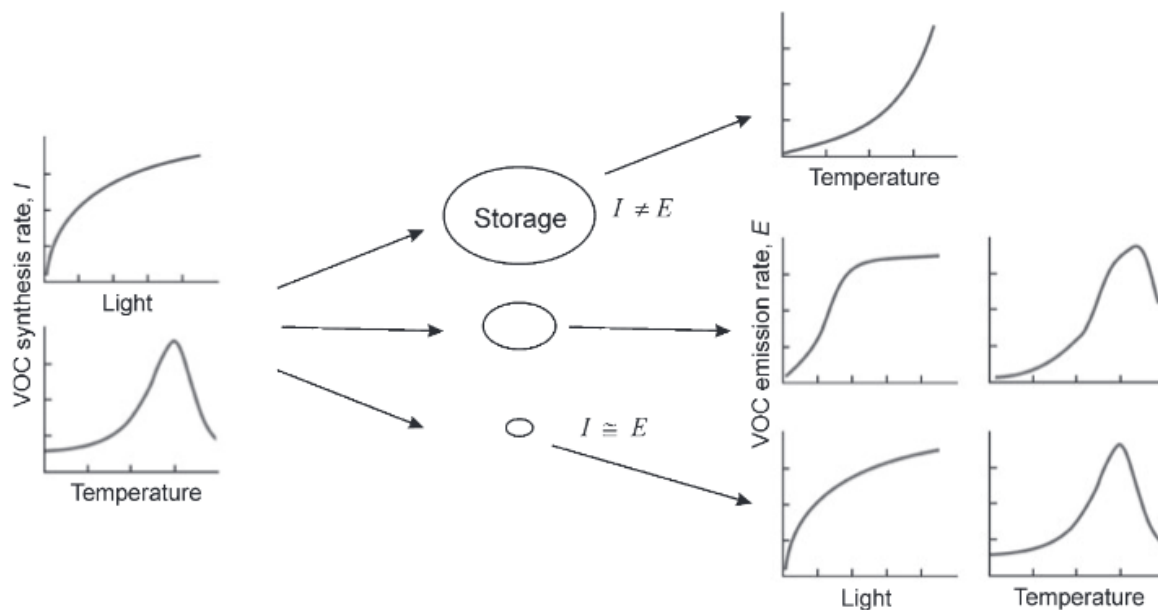


Figure 1 - 5. Relation entre la capacité synthèse d'un COV (I) et son émission (E) (Grote et Niinemets, 2008)

La capacité de stockage d'un composé par une plante influence le facteur d'émission et sa dépendance à l'activité enzymatique. Si la quantité de composé stocké est importante (cf. 1<sup>er</sup> cas en haut de la Figure 1 - 5), l'émission est indépendante de la capacité de synthèse du composé. Elle dépend alors de la résistance du tissu de stockage à la diffusion du composé (gouvernée par la température). Les plantes telles que les *Pinus*, *Abies* (sapins), *Eucalyptus* et ceux de la famille des *Rutaceae* (famille contenant notamment les citronniers, les orangers et les pamplemoussiers) stockent les COVB dans des compartiments spécifiques (des cavités pour stocker de la résine, des glandes de stockage d'huiles ou des trichomes glandulaires). Les mono- et sesquiterpènes ainsi que les diterpènes sont les principaux composés volatils stockés dans ces compartiments.

Dans le cas de l'isoprène, la capacité de stockage n'est pas assez importante dans les plantes pour être indépendante de sa synthèse. Son émission est donc régie dans un premier temps par la température puis elle dépend de la capacité de synthèse de la plante. Comme vu précédemment, les précurseurs de la plupart des COVB émis dépendent de la photosynthèse et donc de l'irradiation solaire. Celle-ci influe donc sur le taux d'émission du composé. Par ailleurs, les enzymes ont une activité qui dépend de la température de la plante, avec une température optimale de travail. Au-delà de cette température, leur capacité de synthèse se dégrade. Sans stockage, l'émission est régie par la capacité de synthèse de la plante (cf. 3<sup>ème</sup> cas en haut de la Figure 1-5).

D'autres facteurs sont à prendre en compte pour une modélisation fine des émissions, comme l'âge de la feuille, la localisation de la feuille dans la canopée et la teneur atmosphérique en

CO<sub>2</sub> (son influence n'est pas encore totalement décrite). Par exemple, dans le cas d'une augmentation de la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'air ambiant, la quantité d'isoprène émise diminue (Grote et Niinemets, 2008; Niinemets et al., 2010; Sindelarova et al., 2014) alors que la quantité de monoterpènes et de sesquiterpènes augmente (Huang et al., 2018). Des études réalisées sur plusieurs plantes de la même espèce ont montré une forte variabilité entre les arbres, même au sein d'une même forêt (Hakola et al., 2017; Messina et al., 2016). Ces différences concernent à la fois les quantités de composés émis mais aussi l'émission ou non d'un composé. Cette disparité est également observée au niveau des branches d'un même arbre. Selon des études récentes, l'âge de l'arbre semble avoir une influence sur la composition et la quantité des émissions (Hakola et al., 2017; Laothawornkitkul et al., 2009; Niinemets et al., 2010, 2004). Les conditions météorologiques précédant la mesure peuvent avoir une influence non négligeable. Par exemple, dans le cas d'une forêt des pins Ponderosa (*Pinus ponderosa L.*) il a été constaté qu'à la suite d'une pluie, les arbres ont tendance à émettre de manière plus intense (Schade et al., 1999). Les infections par des parasites peuvent conduire à l'émission de composés spécifiques par la plante afin de se défendre directement (composés favorisant la fuite du parasite ou toxique pour lui) ou indirectement en attirant un prédateur naturel de ce dernier (Hakola et al., 2017; Laothawornkitkul et al., 2009; Tholl, 2006; Vranova et al., 2013). Par exemple, Nagnan et Clement (1990) ont montré que certains terpènes, comme le linalol, le bornylacétate, l' $\alpha$ -terpinéol ou encore l' $\alpha$ -pinène, étaient toxiques et utilisés par les pins maritimes dans la lutte contre les termites du genre *Reticulitermes* présente en forêt des Landes.

### c. *Mesure des émissions*

Considérant la variabilité des émissions des COVB par les plantes tant en terme quantitatif qu'en terme de composition, la mesure des émissions de COVB par les plantes est indispensable, afin d'améliorer nos connaissances de ces processus et leur représentation dans les modèles de chimie-transport atmosphérique.

Le Tableau 1 – 4 répertorie les concentrations (C), flux démissions (F) à l'échelle de la canopée et les taux démissions (E) déterminés dans plusieurs études réalisées en milieu ambiant ou en conditions contrôlées. La concentration des COVB est aussi un paramètre intégrateur qui résulte d'un ensemble de processus : émission, dépôt, réactivité photochimique, advection. Le terme de flux réfère à une mesure intégrative (par exemples, par les méthodes d'Eddy covariance, de gradient similaire (K-méthode) ou de Relaxed Eddy Accumulation (REA) (Park et al., 2014; Ruppert et al., 2006)), qui englobe la quantité de

COVB émise à l'échelle d'un écosystème entier. Les taux d'émissions représentent en revanche la quantité de COVB émise par une plante ou une partie de plante (branche, tronc, feuille) par unité de matière sèche et unité de temps (généralement exprimée en  $\mu\text{g g}_{\text{ms}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Ils sont déterminés sur le terrain en conditions réelles ou en laboratoire dans des conditions contrôlés.

Tableau 1 - 4. Niveaux moyens de (C) concentration moyennes (ppb), (E) taux d'émission moyens ( $\mu\text{g g}_{\text{ms}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) et (F) flux d'émissions moyens ( $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) reportés dans la littérature. Pour chacun des paramètres, les valeurs des minima et maxima sont données entre parenthèses lorsqu'ils sont disponibles. Les valeurs négatives de flux indiquent un dépôt du composé associé à l'écosystème. LD : Limite de Détection. (Kammer, 2016)

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

Tableau 1- 4. Suite et fin (Kammer, 2016)

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

#### *d. Paramétrisation des émissions dans les modèles*

La paramétrisation des émissions est essentielle afin de représenter au mieux ces processus dans les modèles d'émissions. Les modèles d'émissions permettent ainsi de calculer des flux de COVB émis. Les flux de COVB émis calculés sont alors utilisés comme données d'entrée dans les modèles de chimie-transport, avec lesquels le rôle des COVB dans la production d'espèces secondaires tels que l'ozone ou les aérosols organiques secondaires peut éventuellement être estimé à différentes échelles spatiales et temporelles. Le modèle le plus utilisé est « Model of Emission of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) » (Guenther et al., 2000; Guenther, 2006; Niinemets et al., 2011; Sindelarova et al., 2014). Ce modèle est basé sur des relations empiriques décrivant l'évolution des émissions en fonction de la température et de l'ensoleillement. Ces relations sont décrites par un algorithme mathématique basé sur l'équation suivante (Guenther et al. 2000; Guenther et al. 1995; Guenther 1993; Guenther 2006) :

$$F = ER \times S \times \gamma \quad \text{II.E.2}$$

Avec :

$F$  ( $\mu\text{g.grid cell}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) représente le flux d'un composé émis par l'écosystème dans une cellule du modèle

$ER$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) est le taux d'émission du composé pour l'écosystème considéré à  $30^\circ\text{C}$  et à une intensité lumineuse de  $1000\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$S$  est la surface de la cellule ( $\text{m}^2$ )

$\gamma$  est un facteur correctif permettant de prendre en compte les paramètres environnementaux (tels que l'intensité lumineuse et la température).

Le modèle a été régulièrement réactualisé depuis 1993 et la version utilisée actuellement est MEGAN v2.1 (Sindelarova et al., 2014). Cette paramétrisation est très dépendante de la qualité des données d'entrée.

L'amélioration des modèles d'émission, tels que MEGAN, est basée sur la comparaison (1) directe des flux d'émission calculés par les modèles à ceux mesurés sur le terrain ou (2) indirecte des concentrations déterminées à l'aide d'un modèle de chimie-transport, - intégrant les flux d'émissions calculés par le modèle d'émission mais aussi d'autres processus tels que le dépôt, les transformations physico-chimique, l'advection - , aux concentrations mesurées sur le terrain.

Plusieurs campagnes de mesures intensives récentes ont fait l'objet de comparaisons avec les résultats de modélisation : « Large-scale Biosphere-Atmosphere experiment - Cooperative LBA Airbone Regional Experiment » (LBA-CLAIRE) (Kuhn et al., 2007), « Community Atmosphere Biosphere Interactions Experiment » (CABINEX) (Kim et al., 2011), « Oxidants and Particle Photochemical Processes » (OP3) (Langford et al., 2010), « Southern Oxidant and Aerosol Study » (SOAS) (Sareen et al., 2016) afin de les valider. Sindelarova et al. (2014) comparent par exemple des flux obtenus par MEGAN v2.1 aux mesures de terrain de LBA-CLAIRE en Amazonie et d'OP3 à Bornéo. La comparaison des flux d'émissions mesurés pour l'isoprène et les monoterpènes avec les résultats du modèle montre qu'en moyenne, les flux calculés sont supérieurs de 50% aux flux mesurés lors de la campagne LBA-CLAIRE. Par ailleurs, la différence d'approche entre le modèle MEGAN v2.1, intégrant que les flux nets sortant de la canopée et la mesure des flux d'émissions, intégrant les flux entrants et sortants de la canopée, génère de grandes différences dans le cas de mesure de flux négatifs (entrants), qui explique en partie la différence constatée entre le modèle et la mesure (Sindelarova et al., 2014). La moyenne journalière des émissions mesurées lors de la campagne OP3 à Bornéo est en bon accord pour les monoterpènes mais une surestimation d'un facteur 1,7 est obtenue pour le flux d'isoprène. En forêt amazonienne, la modélisation des émissions d'isoprène par MEGAN v2.1 représente bien les variabilité saisonnières des émissions d'isoprène (Sindelarova et al., 2014). Pour affiner les modèles, il faut fournir de nouvelles mesures d'émission des végétaux tant pour comparer les modèles que pour obtenir des données d'entrée plus exhaustives. Ces mesures sont de mieux en mieux maîtrisées aujourd'hui (Sindelarova et al., 2014).

#### *e. Les émissions en France*

Selon Simon et al. (2006), la part des émissions biogéniques dans le bilan total en COV est moins importante en France qu'à l'échelle globale (50 % contre 90 %). Par ailleurs, cette part reste importante et encore mal décrite dans les modèles comme vu précédemment. Dans leur étude ciblée sur la région méditerranéenne, Simon et al. (2006) montrent que les COVB émis sont constitués à 50 % de monoterpènes, 27 % d'isoprène et 17 % de COVO. Les proportions des différentes espèces de COVB varient fortement selon les régions françaises et en partie selon le climat considéré. Le territoire français peut ainsi être caractérisé par 8 climats différents (Joly et al., 2010) et pour lesquels les émissions des COVB sont différentes. Alors que l'étude d'Oderbolz et al. (2013), concernant l'ensemble de l'Europe, conclut à une répartition des émissions très différente où les COVOs représentent 50% des 603-975 Gg an<sup>-1</sup>



d'émissions de COVB en France. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la région méditerranéenne possède une activité agricole relativement peu importante par rapport à d'autres régions françaises. Or, les terpénoïdes contribuent à seulement 39% du total des COVB émissions agricoles, contre 61% pour les COVO (Karl et al., 2009). De plus, la région méditerranéenne est dominée en peuplement par des arbres émetteurs de monoterpènes, ce qui peut aussi expliquer les proportions déterminées dans l'étude de Simon et al. (2006).

### III. Réactivité des COVB

Après leurs émissions dans l'atmosphère, les COV vont réagir avec les oxydants présents dans la troposphère, c'est-à-dire la partie basse de l'atmosphère au contact avec le sol.

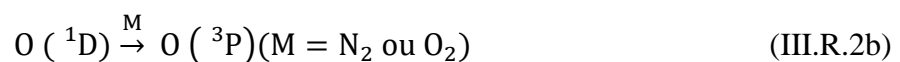
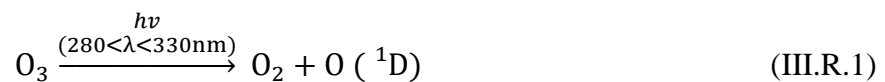
#### 1. Les oxydants dans la troposphère

Les principaux oxydants atmosphériques sont l'ozone O<sub>3</sub>, les radicaux hydroxyles OH<sup>\*</sup> et les radicaux nitrates NO<sub>3</sub>. Les radicaux halogénés peuvent également participer aux processus de photo-oxydation dans certaines régions spécifiques, telles que les zones sous influences marines. Dans cette section nous traiterons des caractéristiques de chacun des oxydants, de leur concentration troposphérique, de leur temps de vie et de leurs sources.

##### a. Radical hydroxyle

Le radical hydroxyle (OH) est l'espèce oxydante la plus réactive au sein de l'atmosphère, avec un temps de vie variant entre 10<sup>-2</sup> s (milieu pollué) et 1 s (milieu éloigné des sources de pollution) et une concentration moyenne annuelle de l'ordre de 1×10<sup>6</sup> molécules cm<sup>-3</sup> (Spivakovsky et al., 2000). Il est particulièrement réactif avec les COV dans l'atmosphère, mais aussi avec le méthane et le monoxyde de carbone (Finlayson-Pitts et Pitts, 2009).

Le radical OH provient principalement de la réaction entre l'eau présente dans la troposphère et l'atome d'oxygène à l'état excité singulet O(<sup>1</sup>D) issue de la photolyse de l'ozone :



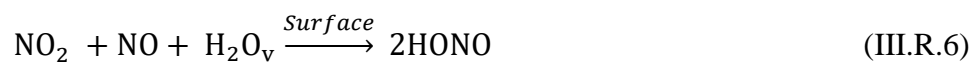
Il est à noter qu'une partie seulement des O (<sup>1</sup>D) formés réagissent avec l'eau pour former OH (réaction III.R.2a), le reste des O (<sup>1</sup>D) formés sont désactivés à l'état fondamental

O (<sup>3</sup>P), selon la réaction (III.R.2b) puis ils reforment O<sub>3</sub>. A 50% d'humidité relative et 300K, environ 10% des O (<sup>1</sup>D) formés génèrent des radicaux OH.

En présence de NO<sub>x</sub> (concentration supérieure à 20 ppt) des sources additionnelles sont rencontrées, comme la photolyse de l'acide nitreux (HONO) (III.R.3) et la photolyse du peroxyde d'hydrogène (III.R.4) :



L'acide nitreux peut provenir de source multiple. La plus connue et la principale source provient des réactions (III.R.5) et (III.R.6), mettant en jeu seulement les NO<sub>x</sub> et l'eau :



Ces réactions (III.R.5 et 6) fonctionent par des mécanisme hétérogènes sur des surfaces comme les suies, les particules minérales ou organiques (Ammann et al., 1998; Aubin et Abbatt, 2007 ;George et al., 2005 ; Han et al., 2016 ; Kalberer et al., 1999 ; Kleffman et al., 1999 ; Liu et al.,2015 ; Meusel et al., 2017). Il a été montré en laboratoire que la réaction (III.R.6) est une voie minoritaire de formation en milieu non pollué (Jenkin et al, 1988 ;Pitts et al., 1984 ; Sakamaki et al, 1983)

Il peut aussi être issue de réaction homogène en phase gazeuse source minoritaire comme la réaction HO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>. La réaction du radical OH avec NO peut être une source importante la nuit, son implication la journée est difficile à déterminer car la réaction de photolyse de HONO est très rapide.

Des sources naturels de HONO provenant de l'activité du sols ont pu être identifiées récemment (Oswald et al., 2013 ; Weber et al., 2015 ; Meixner et Yang,, 2016 ; Meusel et al., 2018).

De plus, si la concentration en NO est supérieure à 10 ppt, alors les sources de radicaux hydroperoxydes sont des sources de radicaux OH :

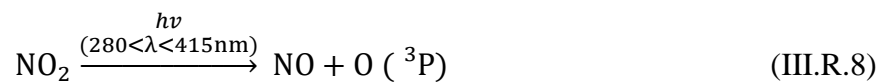


Le radical OH est principalement d'origine photolytique, même s'il existe des sources produisant OH en l'absence de lumière, telles que l'ozonolyse des alcènes ou de la réactivité nocturne du radical nitrate (Atkinson ET Arey, 2003a) et il est un oxydant majeur durant les périodes diurnes.

### *b. Ozone*

L'ozone est l'oxydant le plus abondant dans la troposphère. Les concentrations en ozone troposphérique ont augmenté d'un facteur 5 au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, principalement en raison de l'augmentation des émissions d'oxydes d'azote et de COV, en lien avec les activités de combustion (biomasse et combustibles fossiles). Sa concentration moyenne annuelle est comprise entre 10 et 60 ppb et son temps de vie est de 1 à 2 mois (Stocker et al., 2013).

L'ozone présent dans la troposphère provient de deux sources différentes : (i) le transport vertical de l'ozone stratosphérique vers la troposphère (Seinfeld et al., 1998) (ii) et la photolyse de NO<sub>2</sub> en présence d'oxygène suggérée pour la première fois par Blacet (1952) :



Lors de sa photolyse, le NO<sub>2</sub> se dissocie en une molécule de NO et un atome d'oxygène à son état fondamental (III.R.8). L'atome d'oxygène réagit immédiatement avec l'oxygène de l'air pour former de l'ozone. M est un troisième corps permettant la dissipation de l'excès d'énergie redistribué sur l'ozone lors de la réaction (III.R.9). Les molécules d'ozone ainsi formées vont réagir avec NO et reformer NO<sub>2</sub> (III.R.10).



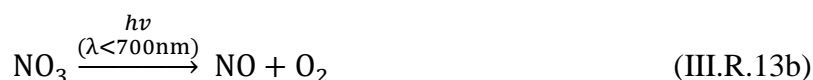
Les réactions (III.R8), (III.R9) et (III.R10) constituent le cycle de Leighton, qui décrit l'équilibre photo-stationnaire de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> dans la troposphère en milieu pauvre en NO<sub>x</sub> (concentration inférieure à 20 ppt).

Bien que l'ozone soit principalement formé dans la troposphère par la photolyse de NO<sub>2</sub>, il possède un temps de vie assez long pour être transporté par le vent et influencer la réactivité nocturne. L'ozone est donc une espèce oxydante qui influence la réactivité troposphérique à la fois diurne et nocturne.

### c. Radical nitrate

Le radical nitrate est un oxydant qui peut être photodissocié par le rayonnement solaire et très réactif avec les COV. Son temps de vie est estimé à environ 5 secondes en période diurne et entre 1 et 6 minutes en période nocturne. La nuit, sa concentration moyenne est autour de  $1 \times 10^8$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (Brown et Stutz, 2012; Khan et al., 2015).

La principale source de radicaux nitrates dans la troposphère est la réaction de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) avec l'ozone (III.R.11 et 12). Le radical nitrate possède deux voies de photolyse (III.R.12a et 12b) selon le domaine de longueur d'onde. La voie (III.R.13a) est la voie de photolyse majoritaire du radical nitrate ( $\approx 90\%$ ) (Magnotta et Johnston, 1980; Wayne et al., 1991).



Pour cela, le radical nitrate est un oxydant dont la réactivité avec les COV est généralement considérée comme significative seulement durant la nuit. Néanmoins en milieux pollués riches en  $\text{NO}_x$ , il peut induire jusqu'à 25% de l'oxydation journalière des COV (Geyer et al., 2001).

### d. Radicaux halogénés

Les composés halogénés réactifs proviennent des sels marins, des embruns ou de la photodégradation des espèces organohalogénées. Lors de leur formation ou du transport des composés halogénés, ils peuvent être évaporés sous forme gazeuse ou radicalaire. Les trois principaux halogénés atomiques observés dans la troposphère sont le chlore, le brome et l'iode. Les radicaux Cl sont 100 fois plus réactifs que les radicaux OH (Atkinson, 1990; Atkinson et al., 1997; Atkinson et Aschmann, 1985). Les concentrations en radical Cl sont estimées être de l'ordre de  $10^4$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  dans la troposphère (Saiz-Lopez et Glasow, 2012) et peuvent atteindre l'ordre de  $10^5$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  en milieux côtiers (Saiz-Lopez et Glasow, 2012; Spicer et al., 1998). Les réactions impliquant les composés halogénés sont complexes et représentées schématiquement sur la Figure 1 – 6.

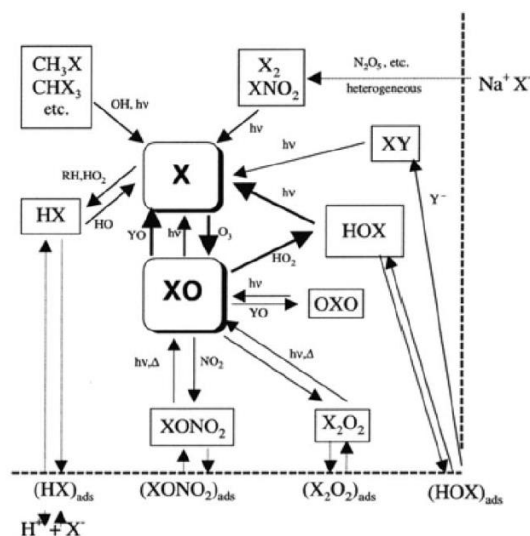


Figure 1 - 6. Schéma simplifié des réactions impliquant des composés halogénés inorganiques au sein de la couche de mélange (X = Cl, Br, I) (Platt et Hönninger, 2003)

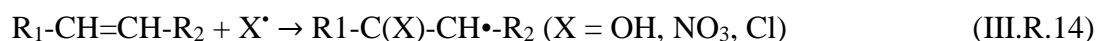
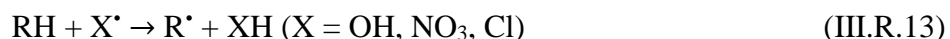
## 2. Mécanismes généraux d'oxydation des COV

Dans cette section, la réactivité des COV sera présentée et traitée dans un cas général vis-à-vis de chaque oxydant principal évoqué précédemment. Les éléments présentés ici sont basés sur l'étude des livres de chimie atmosphérique suivants : « Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere » par Finlayson-Pitts et Pitts (2009) et « Physique et Chimie de l'Atmosphère » par Delmas et al. (2005).

### a. Mécanisme d'oxydation des COV par un oxydant radicalaire (OH, NO<sub>3</sub> et Cl)

Un oxydant radicalaire peut initier un processus d'oxydation soit par abstraction d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison C=C. Selon la structure chimique du COV, l'une ou l'autre des réactions initiation est favorisée. La répartition ainsi que la nature des produits de l'oxydation d'un COV dépendent de la structure de la molécule oxydée mais aussi de l'oxydant.

Dans le cas des alcanes, des alcools, des composés carbonylés, des éthers et des esters, l'abstraction d'un atome d'hydrogène (III.R.13) est la principale voie d'oxydation observée. Dans ce cas, il y a formation d'un ou plusieurs radicaux alkyles (R<sup>•</sup>). L'addition est prépondérante pour les composés contenant une liaison carbonée insaturée tels que les composés terpéniques, les alcynes et les alcènes (III.R.14).



Dans le cas du radical nitrate le produit de l'addition du radical (III.R.14) peut former un epoxyde et NO<sub>2</sub>. Cette voie est largement minoritaire dans les conditions troposphériques (Wayne et al., 1991).

Le radical alkyle formé réagit alors rapidement avec l'oxygène pour former un radical peroxy (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) (III.R16).



Deux cas peuvent ensuite être considérés pour le devenir du radical RO<sub>2</sub> selon la présence ou non de NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>). En présence de NO<sub>x</sub>, les radicaux peroxy vont principalement réagir avec NO et NO<sub>2</sub> selon les réactions suivantes :



La réaction III.R.17a conduit à la formation de NO<sub>2</sub>, qui, comme vu précédemment, est une source d'ozone. En absence de NO<sub>x</sub> (ou dans des conditions de très faibles concentrations de NO<sub>x</sub>), les radicaux peroxy réagissent avec le radical hydroperoxy (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) ou alors entre eux selon le schéma réactionnel suivant :



La réaction III.R.19 mène à la formation de produits stables. La voie (a) mène à la formation d'un hydroperoxyde et de dioxygène. La voie (b) forme un alcool, de l'eau et du dioxygène. La voie (c) conduit à la formation d'un alcool et d'ozone. La voie (a) de la réaction III.R.20 conduit à la formation de produits stables : un alcool, un aldéhyde et du dioxygène. La voie (c) conduit à la formation de produits stables : un ester et du dioxygène.

L'ester formé par la voie (c) de la réaction III.R.20 conduit à la formation de composés avec un grand nombre de carbones. Les radicaux impliqués dans cette réaction peuvent provenir d'autres étapes du processus d'oxydation et déjà être fonctionnalisés. Cette voie conduit alors à la formation de composés organiques hautement oxydés (HOM) possédant un ratio oxygène sur carbone très élevé et faiblement volatils. De même, la réaction III.R.21 entre un radical peroxy et un radical alkoxy peut conduire à la formation d'un composé stable de type HOM (Bianchi et al., 2019). Les réactions III.R.20c et III.R.21 correspondent aux mécanismes d'auto-oxydations des molécules.

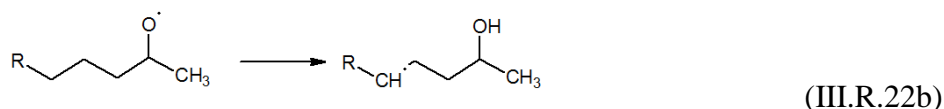
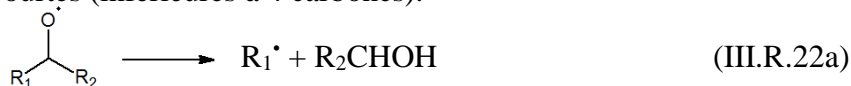


Le radical peroxy peut subir une isomérisation unimoléculaire par réarrangement de la molécule par abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupement C-H conduisant à la formation d'un radical alkyl portant un groupement acide carboxylique (-OOH) à la place du peroxy. Ce processus est aussi un mécanisme d'auto-oxydation mais intramoléculaire. Cette voie favorise la formation de HOM.

Le radical alkoxy (RO) formé par la voie b de la réaction III.R.20 peut réagir à son tour de plusieurs manières :

- Il peut se dissocier selon une décomposition unimoléculaire en formant un aldéhyde court et un radical alkyle (III.R.22a)
- Il peut subir une isomérisation unimoléculaire par réarrangement de la molécule par abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupement C-H conduisant à la formation d'un radical alkyl portant un groupement hydroxyle (-OH) à la place de l'alkoxy (III.R.22b). Ce processus est une auto-oxydation intramoléculaire.
- Il peut réagir avec le dioxygène pour former un composé carbonyle et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (III.R.223) qui peut réagir avec NO et reformer le radical hydroxyle (III.R.7).

Les réactions III.R.22 dominent les processus de dégradation de composés à longues chaînes carbonées alors que la réaction III.R.23 dominera les processus de dégradation de chaînes carbonées plus courtes (inférieures à 4 carbones).



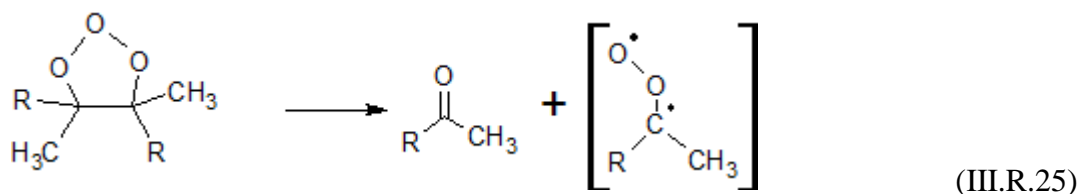
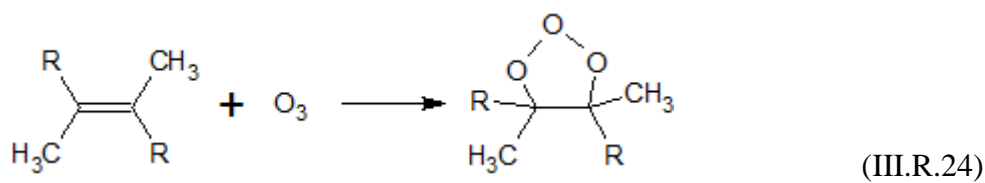
Les produits d'oxydation des COV avec le radical OH sont donc variés, comptant notamment divers cétones, acides carboxyliques, alcools ou esters (Atkinson et Arey, 2003b; Calogirou et

al., 1999). *In fine*, les réactions d'oxydation conduisent à la formation de produits oxydés simples tels que CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, etc. L'addition du radical nitrate et du chlore atomique sur les doubles liaisons des COV peuvent conduire, en plus des produits retrouvés dans le cas du radical OH, à des produits portant respectivement une ou plusieurs fonctions nitrées ou chlorées (Atkinson et al., 2006; Atkinson et Arey, 2003b).

### b. Mécanisme d'oxydation des COV par ozonolyse

Le mécanisme d'oxydation des COV par ozonolyse concerne les composés possédant une liaison carbone-carbone insaturée comme les alcènes ou les alcynes. Les composés terpéniques sont des alcènes qui peuvent être oxydés par réaction avec l'ozone.

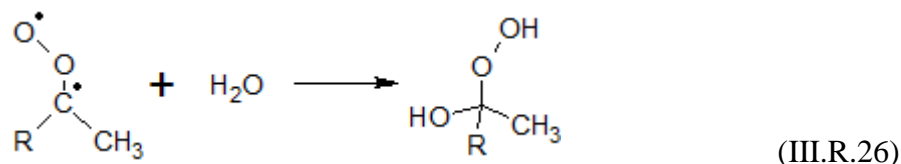
La réaction d'initiation dans le cas de l'ozone diffère de celle présentée pour les oxydants radicalaires. L'ozone vient se fixer sur une liaison insaturée pour former un ozonide primaire (III.R.24). Cet intermédiaire est peu stable thermiquement. Il va se décomposer rapidement en un composé carbonylé et un composé biradicalaire appelé intermédiaire de Criegee (III.R.25).



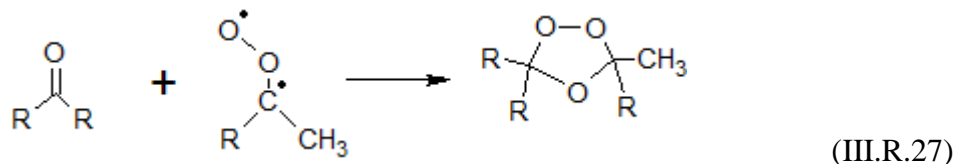
Lorsque l'intermédiaire de Criegee est formé dans un état excité, il sera impliqué dans des réactions unimoléculaires rapides (i.e. les voies ester, peroxyde et élimination d'un atome d'oxygène). La voie peroxydes, lorsqu'elle est possible conduit à la formation du radical OH (Calogirou et al., 1999; Hakola et al., 1994; Reissell et al., 1999). Lorsqu'il est formé sans excès d'énergie ou après stabilisation par collision avec l'azote ou l'oxygène de l'air, l'intermédiaire de Criegee présente une durée de vie suffisante pour réagir avec des composés présents dans l'atmosphère et former des produits différents :

- L'intermédiaire de Criegee stabilisé peut réagir avec l'eau pour former un  $\alpha$ -hydroxyhydroperoxyde, qui peut lui-même produire, selon différentes voies, une cétone (+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), un acide carboxylique (+H<sub>2</sub>O) ou un radical  $\alpha$ -hydroxyalcoyle (+OH)



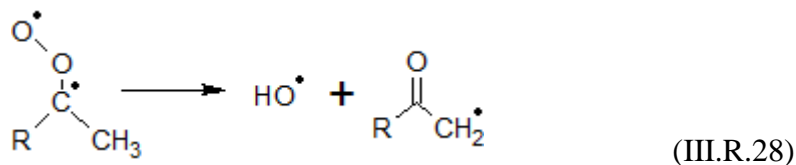


- Il peut aussi réagir avec des composés carbonylés et former un ozonide secondaire



L'ozonide secondaire peut ensuite se décomposer pour former un acide carboxylique et une cétone ou un ester.

- Il peut se dissocier en un radical hydroxyle et un radical alkyle qui va lui-même réagir selon les mécanismes présentés dans la section précédente (III.2.a).



Les produits de l'oxydation des COV par l'ozone sont très variés et surtout poly-fonctionnalisés : composés carbonylés, mono ou diacides carboxyliques, acides hydroxycarboxyliques et hydroperoxydes (Atkinson et al., 2006).

### c. Photolyse

Un COV présent dans la troposphère peut être photolysé, s'il est exposé à un rayonnement lumineux (1) qu'il est capable d'absorber, (2) suffisamment énergétique pour induire la rupture d'une de ses liaisons chimiques et (3) si la probabilité que l'énergie absorbée conduise à la rupture de la liaison soit non nulle. La photolyse correspond à la rupture homolytique d'une liaison covalente. Elle induit la formation d'espèces radicalaires qui vont être impliquées dans un ou des processus d'oxydation (III.R.29).



La photolyse peut être un processus de dégradation important pour les espèces capables d'absorber le rayonnement solaire (280-700nm) disponible dans la troposphère. Par exemple, la photolyse constitue un puits important pour l'acétone (45-65%) selon Seco et al. (2007). De même pour les aldéhydes, la photolyse constitue un puits important (Atkinson, 2000), et notamment le formaldéhyde qui est une source significative de radicaux HO<sub>x</sub>, en milieu peu pollués par les NO<sub>x</sub> (Cooke et al., 2010; Fried et al., 1997).

### **3. Produits d'oxydation issus de la chimie des COVB**

Dans ce paragraphe, il sera discuté (i) des premières étapes d'oxydation et des produits d'oxydation majoritaires des principaux COVB et (ii) l'influence des conditions d'oxydation sur les rapports entre les différents produits d'oxydation.

#### **a. Isoprène**

L'isoprène est une molécule qui peut réagir avec l'ensemble des oxydants présents dans la troposphère. Le mécanisme d'oxydation de l'isoprène en phase gazeuse avec le radical OH, l'ozone et le radical nitrate comprend 602 espèces et 1926 réactions dans le « Master Chemical Mechanism (MCM) » v3.3.1 (Jenkin et al., 2015).

Comme vu précédemment, l'isoprène étant émis le jour il réagit principalement avec les oxydants diurnes que sont le radical OH, l'ozone et le cas échéant radical Cl. Les réactions avec le radical nitrate peut avoir une influence non négligeable dans la formation de produits nitrés (50%) mais la quantité d'isoprène consommée par cet oxydant reste faible par rapport aux autres (6-7%) (Horowitz et al., 2007; Ng et al., 2008).

La photo-oxydation de l'isoprène initiée par le radical OH débute par l'addition du radical OH sur l'une des deux doubles liaisons de l'isoprène. Elle peut se faire sur les atomes carbones 1-, 2-, 3- et 4- de l'isoprène, les probabilités d'addition sur chacune des positions sont respectivement de 57,6%, 4,2%, 4,2% et 34% à 300K, selon Jenkin et al. (2015). Dans la revue récente de Wennberg et al. (2018), les voies d'addition du radical OH sur C<sub>2</sub> et C<sub>5</sub> ont des rapports de branchement proches de zéro et sont négligées. L'addition du dioxygène conduit alors à la formation de huit radicaux peroxy (Figure 1 – 7). La réactivité des radicaux peroxy est dépendante de la teneur en NO<sub>x</sub>. (Section III.2.a). La teneur en NO<sub>x</sub> influence la nature et/ou la quantité de produits formés lors de l'oxydation de l'isoprène par le radical OH. En présence de NO<sub>x</sub>, les produits observés sont le formaldéhyde (57-66%), la méthylvinyle cétone (MVK) (32-44%) et la méthacroléine (MACR) (22-30%), 3-méthylfurane ( $\leq 5\%$ ), des hydroxynitrates (4-13%) et des hydroxycarbonyles (Atkinson et al., 1997; Baker et al., 2005; Karl et al., 2006; Kwok et al., 1995; Liu et al., 2013; Miyoshi et al., 1994; Paulson et al., 1992; Sprengnether et al., 2002). En l'absence de NO<sub>x</sub>, les rendements de formation pour le formaldéhyde, la MVK, la MACR et le 3-méthylfurane sont respectivement de 33-34%, de 4-22%, de 2,5-22% et de 3-5% (Tableau 1 - 5). Un autre produit stable aussi observé sur le terrain est un hydroxy-hydroperoxide nommé « ISOPOOH ». En réagissant avec OH, il conduit à la formation de l'isoprène epoxydiol qui est impliqué dans la formation d'AOS (Wennberg et al., 2018). La photo-oxydation de l'isoprène initiée par le radical OH est

aussi influencée par le rapport des concentrations en HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> (Fuchs et al., 2018; Navarro et al., 2011). Ce rapport influe sur les mécanismes de réaction des radicaux peroxy. En régions à faibles concentrations en NO<sub>x</sub> (<100 ppt), les réactions majoritaires sont les réactions croisées entre les radicaux peroxy et hydroperoxy comme présentées dans le point (III.2.a).

Le mécanisme de l'oxydation de l'isoprène par l'ozone est relativement bien compris. L'addition de l'ozone sur l'isoprène peut se faire sur les deux doubles liaisons. Elle conduit à la formation de deux ozonides différents qui se scindent ensuite en deux comme sur la Figure A2-1 de l'annexe 2. A ce stade, le formaldéhyde, la MVK et la MACR sont formés comme produits stables avec des rendements variant de 79-90%, de 16-17% et de 38-44% respectivement (Tableau 1 - 5). De plus, neuf intermédiaires de Criegee (IC) différents sont formés. Les IC stabilisés (sIC) réagissent alors selon les voies présentées dans les sections III.2.a et b. Lors de la réactivité des sICs, des radicaux OH sont formés avec un rendement global de 24%-28% ainsi que des radicaux hydroperoxy (Aschmann et al., 1996; Malkin et al., 2009; Neeb et Moortgat, 1999; Nguyen et al., 2016; Paulson et al., 1998; Ren et al., 2017).

Le mécanisme de la photo-oxydation de l'isoprène par le radical nitrate a été établi grâce à une série d'études des produits finaux (Berndt et Böge, 1997; Jay and Stieglitz, 1989; Kwan et al., 2012; Kwok et al., 1996; Ng et al., 2008; Perring et al., 2009; Rollins et al., 2009; Skov et al., 1992). Le principal produit observé est le C<sub>5</sub>-nitrooxycabonyl, 4-nitrooxy-3-méthyl-2-butanal. Le radical nitrate peut s'ajouter sur une double liaison et former 4 nitrooxylkyles distincts possibles. Des quatre sites d'addition, les positions 1- et 4- sont les plus favorables. Ensuite, ces radicaux réagissent selon les mécanismes présentés en section III.2.a. Comme pour les processus d'oxydations vus précédemment, la quantité de NO (Berndt et Böge, 1997; Kwok et al., 1996; Perring et al., 2009) et les rapports des concentrations HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> vont influencer les rendements des produits (Kwan et al., 2012; Perring et al., 2009; Schwantes et al., 2015). Selon la référence utilisée pour le calcul du rendement moléculaire, soit la quantité d'isoprène ayant réagi, soit la quantité de radicaux nitrates ayant réagi, les rendements en nitrates organiques sont différents, respectivement entre 60% et 90% (Barnes et al., 1990; Berndt et Böge, 1997; Kwan et al., 2012; Perring et al., 2009; Schwantes et al., 2015) et entre 50 et 95% (Berndt et Böge, 1997; Kwan et al., 2012; Perring et al., 2009; Rollins et al., 2009). Cette variabilité est expliquée par la différence des conditions expérimentales qui influencent la formation des radicaux peroxy. Les produits non nitrés sont la MACR, la MVK et le 3-méthylfurane. Kwok et al. (1996) ont rapporté un

rendement de 3,5% pour la MVK et la MACR, ce qui est cohérent avec les valeurs <10% pour la somme des deux produits déterminés par Perring et al. (2009). La présence de NO diminue ces rendements (Berndt and Böge, 1997).

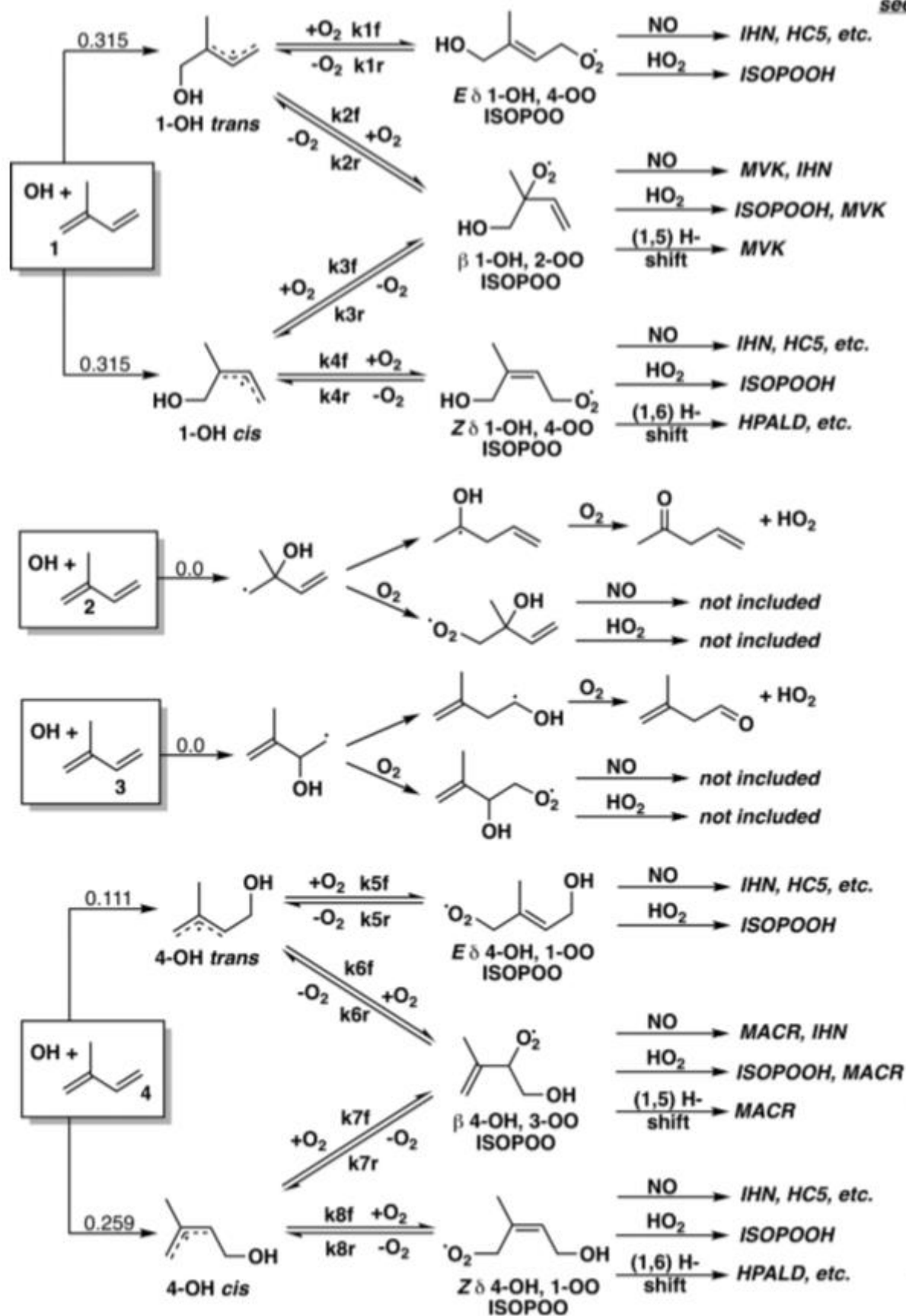


Figure 1 - 7. Schéma du début du mécanisme de la réaction isoprène + OH + O<sub>2</sub> avec les principaux produits stables issus des différentes voies réactionnelles (Wennberg et al., 2018)

Tableau 1 - 5. Rendements de formation des produits majoritaires de dégradation de l'isoprène (selon (Atkinson and Arey, 2003b)). Les constantes de vitesses de réactions sont données en  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  (recommandation de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (26/02/2019), (Atkinson et al., 2006))

	Formaldéhyde	MVK	MACR	Référence
<b>Réaction avec OH</b> $k = 2,7 \cdot 10^{-11} e^{(390/T)}$	63%±10%	32%±7%	22%±5%	Tuazon and Atkinson (1990)
		35,5%±3%	25%±3%	Paulson et al. (1992)
NO <sub>x</sub> élevés	57%±6%	32%±5%	22%±2%	Miyoshi et al. (1994)
correspond à un ratio		32%	23%	Kwok et al. (1995)
		31%±3%	20%±2%	Ruppert et Heinz Becker (2000)
COV/NO <sub>x</sub> <8	66%±12%	44%±6%	28%±4%	Sprengnether et al. (2002)
		41%±3%	27%±3%	Karl et al. (2006)
		41,4%±5,5%	29,6%±4,2%	Liu et al. (2013)
NO <sub>x</sub> faibles	34%	17%	22%	Miyoshi et al. (1994)
correspond à un ratio	33%±3%	15,3%±1,2%	17,8%±1,4%	Ruppert et Heinz Becker (2000)
COV/NO <sub>x</sub> >8		14,4%±0,1%	19,0%±0,2%	Lee et al. (2005)
		9-15%	11-13%	Navarro et al. (2011)
		3,8%±1,3%	2,5%±0,9%	Liu et al. (2013)
		22,2%±2%	9,2%±0,8%	Navarro et al. (2013)
<b>Réaction avec O<sub>3</sub></b> $k = 10,5 \cdot 10^{-15} e^{(-2000/T)}$	90%	17%	44%	Grosjean et al. (1993)
		15,9%±1,3%	38,7%±3,0%	Aschmann et Atkinson (1994)
		13%	32%	Rickard et al. (1999)
	79%	16,8%	40,8%	Nguyen et al. (2016)
<b>Réaction avec NO<sub>3</sub></b> $k = 10,3 \cdot 10^{-12} e^{(-450/T)}$		3,5%±1,4%	3,5%±1,4%	Kwok et al. (1996)

Les produits de première génération de l'oxydation de l'isoprène sont le formaldéhyde, la MVK et la MACR. La MVK et la MACR sont donc de bons traceurs de la dégradation de l'isoprène. Les produits de seconde et troisième générations sont le glycolaldéhyde, l'hydroxyacétone, le méthylglyoxal et le glyoxal selon Spaulding et al. (2003).

La MVK et la MACR sont produits quel que soit l'oxydant qui réagit avec l'isoprène. Ils sont de bons traceurs de l'oxydation de l'isoprène. Le calcul du ratio entre les concentrations de MVK et MACR pourra permettre de déterminer le processus de dégradation dominant. En effet, un ratio supérieur ou égal à 1,4 en journée traduira une dominante de dégradation de l'isoprène par les radicaux OH. Un ratio inférieur à 0,4 correspondra à une dégradation par ozonolyse. Une dégradation nocturne par les radicaux NO<sub>3</sub> donnera un ratio de l'ordre de 1 selon les études répertoriées dans la Tableau 1 - 5. Par ailleurs, dans la troposphère ces deux produits réagissent également avec les oxydants, ce qui peut modifier ces rapports au cours du vieillissement de la masse d'air.

### *b. Monoterpènes*

La famille des monoterpènes regroupe une grande diversité de composés, celle-ci est présentée dans le paragraphe I.1. Dans cette section, la réactivité des composés les plus mesurés dans la troposphère sera présentée ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène).

#### 1) Cas de l' $\alpha$ -pinène

L' $\alpha$ -pinène peut réagir avec l'ensemble des oxydants présents dans la troposphère. Le mécanisme d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en phase gazeuse avec le radical OH, l'ozone et le radical nitrate comprend 293 espèces et 894 réactions dans le MCM v3.2 (*via site internet : <http://mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.2>*).

La photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène initiée par le radical OH peut évoluer selon deux voies : l'abstraction ou l'addition. Dans le cas de la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène, l'abstraction représente 12% des attaques selon Peeters et al. (2001), elle s'effectue majoritairement sur le carbone noté « a » sur la Figure 1 - 8. Cette voie conduit à la formation d' $\alpha$ -pinène oxyde. Après l'addition successive du radical OH et d'O<sub>2</sub> sur la double liaison de l' $\alpha$ -pinène, trois radicaux peroxy substitués sont formés. Ils vont réagir selon le mécanisme présenté Figure 1 - 8. Comme pour l'isoprène, la présence de NO et le rapport des concentrations HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> influencent le rendement des produits d'oxydation (Capouet et al., 2008, 2004; Eddingsaas et al., 2012). Dans le Tableau 1 - 6, seules les études en présence de NO<sub>x</sub> sont reportées. Le pinonaldéhyde est le produit majeur avec un rendement compris entre 28%-87% (Arey et al., 1990; Hakola et al., 1994; Hatakeyama et al., 1991; Lee et al., 2006b; Nozière et al., 1999; Wisthaler et al., 2001). D'autres produits comme le formaldéhyde, l'acétone et l'acide formique ont été observés à des rendements respectifs de 6-15%, de 16-23% et de 4-7% (Tableau 1 - 6) mais aussi des produits avec des poids moléculaires plus élevés tels que des dihydroxycarbonyles, des hydroxynitrates et des dihydroxynitrates (Aschmann et al., 1998,

2002b). En l'absence de NO ou à faible teneur en NO<sub>x</sub>, les réactions majoritaires sont les réactions croisées entre les radicaux peroxy et hydroperoxydes présentées dans le point (III.2.a). Elles conduisent à la formation de produits tels que des hydroxyperoxydes, des hydroxycarbonyles et des composés dihydroxylés.

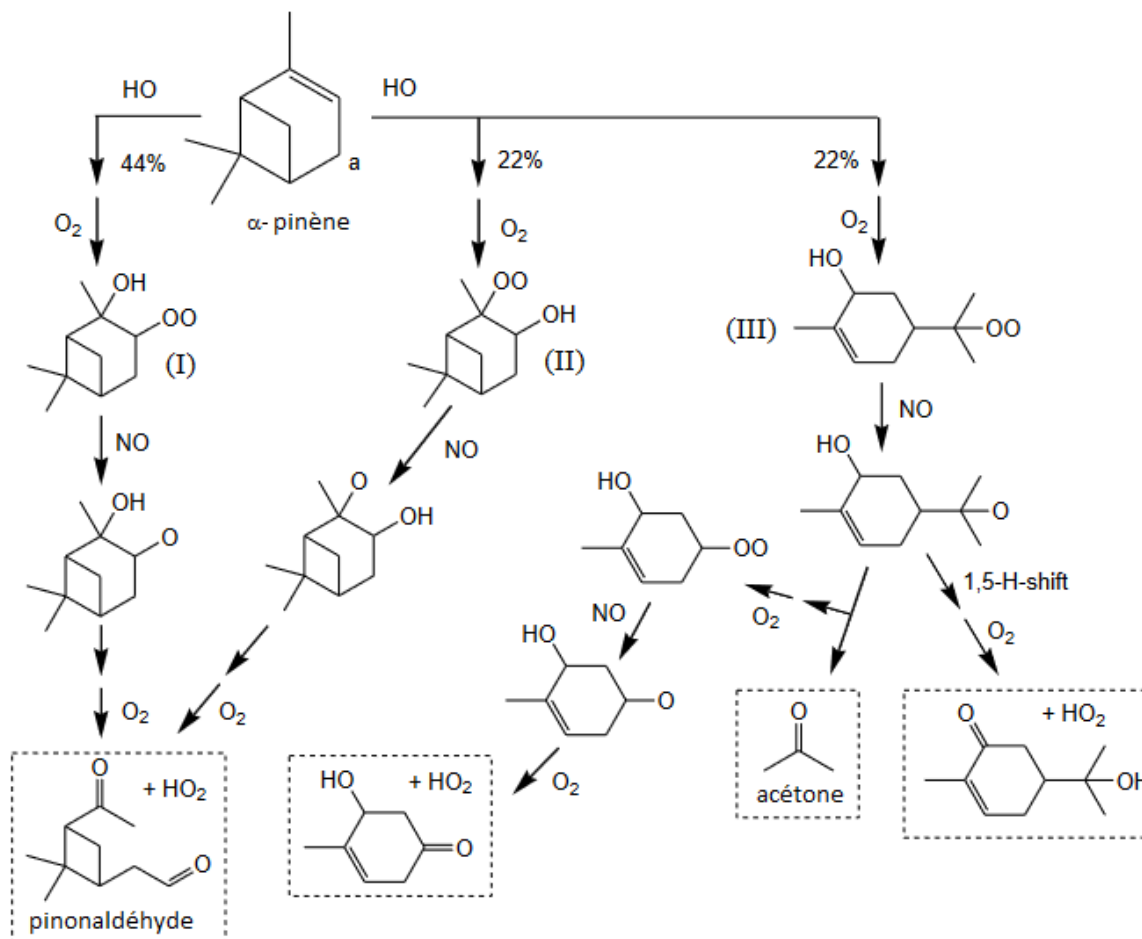


Figure 1 - 8. Schéma réactionnel simplifiée de la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène initiée par le radical OH en présence de NO<sub>x</sub> (IUPAC, 2019)

La photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène initiée par l'ozone commence par l'addition de l'ozone sur la double liaison qui forme l'ozonide primaire. Celui-ci, se décompose pour former deux intermédiaires de Criegee (IC) (I) et (II) (Annexe 2, Figure A2-1) qui possèdent chacun deux conformations. La stabilisation des intermédiaires de Criegee est faible, l'IUPAC recommande un rendement de 15%±5% basé sur Drozd et Donahue (2011) et Sipilä et al. (2014). La décomposition des conformères Z-IC (I), Z- et E-IC (II) conduit à la formation de radicaux OH et de radicaux  $\beta$ -oxo-alkyles. Pour les radicaux OH, un rendement moléculaire de 68-91% a été observé (Aschmann et al., 2002a; Atkinson et al., 1992; Berndt et al., 2003; Chew et Atkinson, 1996; Forester et Wells, 2011; Paulson et al., 1998; Presto et Donahue, 2004; Rickard et al., 1999). La chimie des radicaux  $\beta$ -oxo-alkyles va conduire à la formation de composés avec plusieurs fonctions organiques, comme des fonctions hydroxyles,



hydroperoxydes, carbonyles et acides carboxyliques. Les principaux produits stables formés sont le pinonaldéhyde, l'acétone et le formaldéhyde (rendements moléculaires dans le Tableau 1 - 6) ainsi que l'acide norpinique, l'acide pinonique ou l'acide pinique (Ma et al., 2007; Yu et al., 1999). L'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA) est un produit issu de plusieurs étapes d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, largement utilisé comme traceur de l'oxydation de ce précurseur. En raison de sa faible vapeur saturante il se trouve majoritairement en phase particulaire.

La photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène initiée par le radical nitrate commence par l'addition du radical nitrate sur la double liaison qui forme un radical nitrooxyalkyle. Le radical nitrooxyalkyle à pression atmosphérique peut se dissocier en  $\alpha$ -pinène oxyde et  $\text{NO}_2$  ( $3\% \pm 0,5\%$ ) (Wängberg et al., 1997), mais surtout le dioxygène va s'ajouter sur le radical nitrooxyalkyle pour former deux radicaux nitrooxyperoxydes. Ces deux radicaux peuvent réagir avec les radicaux hydroperoxydes, les radicaux peroxydes organiques,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et les radicaux nitrates (Atkinson et Arey, 2003b, 2003a). En laboratoire, le produit majoritaire est le pinonaldéhyde (49-69%). Des nitrates organiques sont aussi formés (14-20%) (Hallquist et al., 1999; Spittler et al., 2006; Wängberg et al., 1997), dont le 2-hydroxypinan-3-nitrate ( $5 \pm 0,4\%$ ) et le 3-oxopinan-2-nitrate ( $3 \pm 0,2\%$ ) (Wängberg et al., 1997). Fry et al. (2014), ont détecté des nitrates organiques en phase gazeuse représentant un rendement de formation à 10%. Perraud et al. (2010) et Nah et al., (2016) ont identifié des nitrates organiques (en phase particulaire et gazeuse) avec 5, 6 ou 9 atomes d'oxygène, incluant le 3-oxopinane-2-nitrate, le 2-hydroxypinane-3-nitrate, pinonaldéhyde-PAN ou encore le norpinonaldéhyde-PAN. Les faibles rendements en nitrates organiques (comparé à ceux du  $\beta$ -pinène par exemple) sont attribués à la dissociation rapide du radical alkoxyde tertiaire formé à partir du radical peroxyde tertiaire (Perraud et al., 2010; Spittler et al., 2006). Les rendements des produits observés en laboratoire peuvent varier dans la troposphère selon les concentrations (absolue et relative) en radicaux hydroperoxydes, peroxydes et nitrates et en  $\text{NO}_x$ .

Les HOMs sont observés, depuis quelques années seulement, quelques soit l'oxydant initiant la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène, en chambre et sur le terrain grâce aux progrès de la spectrométrie de masse en ligne et en particulier l'API-ToF-MS (atmospheric pressure injector coupled to a time of flight mass spectrometer) avec ionisation chimique au  $\text{NO}_3^-$ . Ils ont été détectés à de faibles teneurs en phase gazeuse Ces composés sont suspectés de jouer un rôle clé dans la nucléation mettant en jeu les COVB (Berndt et al., 2016; Bianchi et al., 2017; Ehn et al., 2014; Jokinen et al., 2015; Kahnt et al., 2018; Nah et al., 2016).

Le pinonaldéhyde est l'un des produits d'oxydation primaire observé quel que soit l'oxydant atmosphérique (OH, Ozone et NO<sub>3</sub>). Il est spécifique de ce précurseur, ce qui fait de lui un bon traceur gazeux de la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène. Le rapport [pinonaldéhyde]/[ $\alpha$ -pinène] peut donner des indications sur la réactivité dominante dans l'air ambiant. D'après les études citées précédemment, un rapport inférieur à 0,3 indiquera une réactivité initiée majoritairement par l'ozone alors qu'une valeur supérieure à 0,3 indiquera plutôt une réactivité initiée par le radical OH (jour) et radical nitrate (nuit).

**Tableau 1 - 6. Rendement de formation des produits majoritaires de dégradation de l' $\alpha$ -pinène. Les constantes de vitesses de réactions sont données en cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (recommandation IUPAC (26/02/2019), (Atkinson et al., 2006))**

	<b>Pinonaldéhyde</b>	<b>Acétone</b>	<b>Formaldéhyde</b>	<b>Acide Formique</b>	<b>Références</b>
<b>Réaction avec OH</b>	29%				Arey et al. (1990)
$k = 1,34 \cdot 10^{-11} e^{(410/T)}$	56%±4%				Hatakeyama et al. (1991)
	28%±5%				Hakola et al. (1994)
NO <sub>x</sub> élevé	87%±20%	11%±3%			Aschmann et al. (1998)
COV/NO <sub>x</sub> <8		9%±6%	23%±9%		Nozière et al. (1999)
		5%±2%	19%±5%	7%±2%	Orlando et al. (2000)
	34%±9%	11%±2%			Wisthaler et al. (2001)
			76%	12%	Librando et Tringali (2005)
NO <sub>x</sub> faible	48%				Hatakeyama et al. (1991)
COV/NO <sub>x</sub> >8	6%±2%	11%±3%	28%±3%		Larsen et al. (2001)
			8%	18%	Librando et Tringali (2005)
	47%-83%	6,3%±0,2%	16%±2%	4,5%±0,5%	Lee et al. (2006b)
<b>Réaction avec O<sub>3</sub></b>	51%±6%*		22%±1%		Hatakeyama et al. (1991)
$k = 8,05 \cdot 10^{-16} e^{(-640/T)}$	6-19%				Yu et al. (1999)
	19%-48%	7%±2%	15%±4%	3%-20%	Ruppert et al. (1999)
	16,4%±2,9%				Baker et al. (2002)
	19%-34%	5,9%			Lee et al. (2006a)
<b>Réaction avec NO<sub>3</sub></b>	62%±4%				Wängberg et al. (1997)
$k = 1,2 \cdot 10^{-12} e^{(490/T)}$	69%				Hallquist et al. (1999)
	49%±10%				Spittler et al. (2006)

## 2) Cas du $\beta$ -pinène

Comme l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène est un composé très réactif du fait de sa double liaison C-C. Le mécanisme d'oxydation du  $\beta$ -pinène en phase gazeuse avec le radical OH, l'ozone et le radical nitrate comprend 392 espèces et 1190 réactions dans le MCM v3.2 (*via site internet : <http://mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.2>*)

La photo-oxydation du  $\beta$ -pinène est initiée par le radical OH selon deux voies : l'abstraction ou l'addition. Dans le cas de la photoxydation du  $\beta$ -pinène l'abstraction représente 10% des attaques selon Vereecken et Peeters (2012). Elle s'effectue majoritairement sur le carbone noté « a » sur la Figure 1 - 9. Après l'addition successive du radical OH et d'O<sub>2</sub> sur le  $\beta$ -pinène, trois radicaux peroxy substitués sont formés notés (I), (II) et (III) sur la Figure 1 - 9. Le radical (III) est favorisé par l'ouverture du cycle cyclobutyle. Les contributions reportées sur la Figure 1 - 9 sont basées sur les calculs de Vereecken et Peeters (2012) à 298 K et 1 bar. Le formaldéhyde et la nopinone sont principalement formés par la réactivité des radicaux (I) et (II). Ils ont respectivement des rendements moléculaires expérimentaux de 17-35% et de 25%-49% (Tableau 1 - 7). Le rendement plus important pour le formaldéhyde par rapport à la nopinone, alors qu'ils sont coproduits, s'explique par des sources secondaires plus importantes en formaldéhyde au sein du mécanisme complet de photo-oxydation. Comme pour l'isoprène et l' $\alpha$ -pinène, la présence de NO et le rapport des concentrations en HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> influencent le rendement des produits d'oxydation. D'autres produits comme l'acétone et l'acide formique ont été observés lors la photo-oxydation du  $\beta$ -pinène respectivement à des rendements de 6-15%, de 2-19% et de 2-8% (Tableau 1 - 7) mais aussi des produits avec des poids moléculaires plus élevés tels que des dihydroxycarbonyles, des hydroxynitrates et des dihydroxynitrates (Aschmann et al., 2002b, 1998). En l'absence de NO ou à faible teneur en NO<sub>x</sub>, les réactions majoritaires sont les réactions croisées entre les radicaux peroxy et hydroperoxydes comme présentées dans le point (III.2.a). Elles conduisent à la formation de produits tels que des hydroxyperoxydes, des hydroxycarbonyles et des composés dihydroxylés.

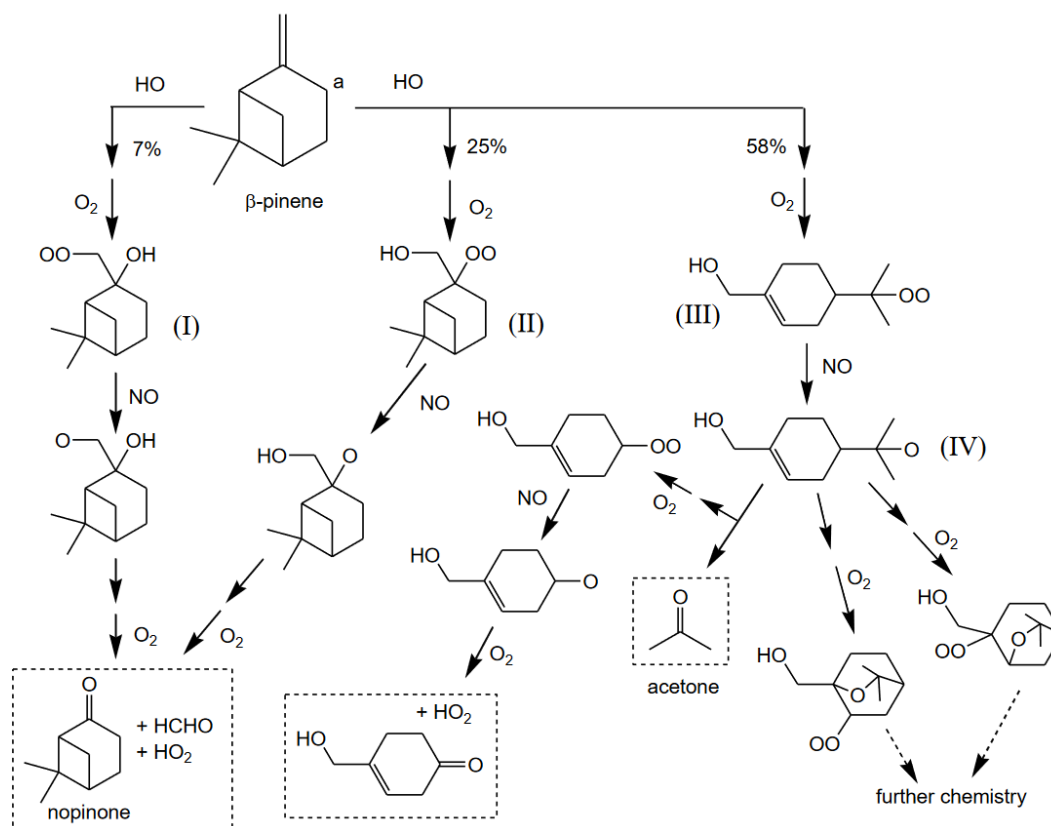


Figure 1 - 9. Schéma simplifié de la photo-oxydation du  $\beta$ -pinène initiée par le radical OH en présence de NO<sub>x</sub> (IUPAC, 2019)

La photo-oxydation du  $\beta$ -pinène initiée par l'ozone commence par l'attaque de l'ozone sur la double liaison C=C du  $\beta$ -pinène, un ozonide instable est ainsi formé. Celui-ci se décompose alors selon deux voies notées (a) et (b) dans la Figure A2-2 de l'annexe 2. La voie (a) conduit à la formation de nopinone et d'un IC (CH<sub>2</sub>OO). Un rendement moléculaire compris entre 16% et 23% a été observé pour la nopinone en présence d'un scavenger de radicaux OH (Grosjean et al., 1993b; Ma et Marston, 2008; Winterhalter et al., 2000; Yu et al., 1999). Sous conditions troposphériques, les réactions bimoléculaires entre CH<sub>2</sub>OO et des composés comme SO<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> doivent être la voie principale d'élimination de CH<sub>2</sub>OO. Pour plus de détails sur la réactivité de CH<sub>2</sub>OO, il est possible de se reporter aux fiches données CGI\_1 à CGI\_12 du groupe « Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation » (IUPAC, 2019). La voie (b) mène à la formation de formaldéhyde et d'un IC avec deux conformations (I) et (II). La voie (b) est la voie dominante de la photo-oxydation du  $\beta$ -pinène. Les études théoriques (Nguyen et al., 2009; Zhang et Zhang, 2005) et les rendements moléculaires du formaldéhyde reportés dans le Tableau 1 - 7 corroborent que (b) est la voie dominante. Trois voies ont été observées pour la décomposition de l'IC stable formé par la voie (b) (sIC C<sub>9</sub>). Le conformère (I) du sIC C<sub>9</sub> est le seul des deux conformères qui peut conduire à la formation d'un radical  $\beta$ -oxoalkyle noté (III) (Annexe 2, Figure A2-2)

et à la formation de radicaux hydroxyles dont le rendement a été évalué à  $30\% \pm 6\%$  (IUPAC, 2019). Ce rendement faible comparé à celui obtenu pour l' $\alpha$ -pinène s'explique par l'impossibilité du conformère (II) à former le radical (III) (Nguyen et al., 2009; Rickard et al., 1999). Le conformère (II) réagit principalement avec l'eau en conditions atmosphériques (Vereecken et al., 2017), formant ainsi de la nopinone et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) (Ma et Marston, 2008; Winterhalter et al., 2000). La formation d'une lactone a aussi été reportée dans le cas de la décomposition du conformère (II) (Griesbaum et al., 1998). La voie passant par le radical (II) conduit à la formation de produits multi-fonctionnalisés contenant des fonctions hydroxyles, hydroperoxydes, carbonyles et acides, tels que l'acide norpininique, l'acide pinique et l'acide pinonique (Ma et Marston, 2008; Winterhalter et al., 2000), incluant un faible rendement de composés organiques multi-fonctionnalisés, HOMs (Ehn et al., 2012). Les produits secondaires obtenus lors de la photo-oxydation du  $\beta$ -pinène initiée par l'ozone sont similaires et en partie identiques à ceux obtenus pour la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène initiée par l'ozone.

La photo-oxydation du  $\beta$ -pinène initiée par le radical nitrate commence par l'addition du radical nitrate sur la double liaison  $C=C$  du  $\beta$ -pinène. Un radical nitrooxyalkyle est formé, en présence d'air, il forme rapidement un radical peroxy-nitrooxyalkyle. Des mécanismes ont été proposés récemment par Boyd et al. (2015) et Clafin et Ziemann (2018) mais actuellement aucune recommandation n'a été émise par IUPAC concernant le mécanisme (IUPAC, 2019). Hallquist et al. (1999) ont identifié la nopinone comme produit de fin de réaction (rendement de 1 à 2%), ainsi que des composés carbonylés (rendement estimé à 12-14%) et des nitrates organiques (rendement estimé à 61-74%), également observés par FTIR et spectrométrie de masse (MS) par Kotzias et al. (1989) mais sans quantification. Un rendement moléculaire d'environ 40% pour les nitrates organiques a été détecté par Fry et al. (2009). Hydroxynitrates ( $m/z=215$ ), hydroxycarbonyl nitrates ( $m/z=229$ ) et dihydroxynitrates/ hydroperoxydes et éther cyclique hydroxynitrates ( $m/z = 231$ ) ont été observés en phase gazeuse (Boyd et al., 2015; Clafin et Ziemann, 2018). Plus de 40 nitrates organiques de C7-C10 (en phase gazeuse et particulaire) possédant de 4 à 9 atomes d'oxygène ont été détectés (Boyd et al., 2015; Clafin et Ziemann, 2018; Nah et al., 2016). La formation de radicaux peroxydes qui peuvent réaliser l'abstraction intramoléculaire d'un hydrogène (auto-oxydation) a été proposée comme explication potentielle de l'observation de produits avec un ratio O/N élevé. De façon générale, les produits et leurs rendements varient selon les concentrations (absolue et relative) en radicaux hydroperoxydes, peroxydes et nitrates et en  $NO_x$ .

Comme pour l' $\alpha$ -pinène, des HOMs possédant un ratio oxygène sur carbone très élevé et faiblement volatils ont été détectés en phase gazeuse à de faibles teneurs quel que soit l'oxydant initiant la photo-oxydation du  $\beta$ -pinène (Berndt et al., 2016; Ehn et al., 2014; Jokinen et al., 2015; Kahnt et al., 2018; Nah et al., 2016).

La nopinone est un produit d'oxydation primaire observé quel que soit l'oxydant atmosphérique (OH, Ozone et NO<sub>3</sub>). Il est spécifique de la photo-oxydation du  $\beta$ -pinène, ce qui fait de lui un bon traceur gazeux de la photo-oxydation de ce précurseur.

**Tableau 1 - 7. Rendement de formation des produits majoritaires de dégradation du  $\beta$ -pinène (Atkinson and Arey 2003b; Lee, Goldstein, Keywood, et al. 2006; Lee, Goldstein, Kroll, et al. 2006). Les constantes de vitesses de réactions sont données en cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (recommandation IUPAC (26/02/2019), (Atkinson et al., 2006))**

	<b>Nopinone</b>	<b>Acétone</b>	<b>Formaldéhyde</b>	<b>Acide Formique</b>	<b>Références</b>
<b>Réaction avec OH</b>	30%				Arey et al. (1990)
$k = 1,55 \cdot 10^{-11} e^{(456/T)}$	27%±4%				Hakola et al. (1994)
NO <sub>x</sub> élevé		9%±2%			Aschmann et al. (1998)
COV/NO <sub>x</sub> <8		2%±2%	45%±8%	2%±1%	Orlando et al. (2000)
	25%±9%	13%±2%			Wisthaler et al. (2001)
	17%		114%	12%	Librando et Tringali (2005)
NO <sub>x</sub> faible	25%±5%	11%±3%	28%±3%		Larsen et al. (2001)
COV/NO <sub>x</sub> >8	24%	7,9%±0,7%	25%	17%	Librando et Tringali (2005)
	17%±3%	19%±6%	49%±6%	8,2%±0,7%	Lee et al. (2006)
	35±13%				Kaminski et al. (2017)
<b>Réaction avec O<sub>3</sub></b>	40%±2%*		76%±2%		Hatakeyama et al. (1991)
$k = 1,35 \cdot 10^{-15} e^{(-640/T)}$	22%		42%		Grosjean et al. (1993b)
	15,8%-17%			2%-5%	Yu et al. (1999)
	40%	4%	70%		Ruppert et al. (1999)
	16%±4%		65%±4%		Winterhalter et al. (2000)
	17%	3,6%	65%		Lee et al. (2006a)
<b>Réaction avec NO<sub>3</sub></b>	1%-2%				Hallquist et al. (1999)
$k = 2,5 \cdot 10^{-12} (298K)$					

\* Mesure de la nopinone par Transformée de Fourier (1740 cm<sup>-1</sup>)

### c. Les sesquiterpènes : cas du $\beta$ -caryophyllène

Les sesquiterpènes sont une famille de composés très nombreux, présentés en partie dans la section I et II de ce chapitre. Dans cette partie, le  $\beta$ -caryophyllène sera utilisé comme exemple pour présenter la réactivité des sesquiterpènes.

Le  $\beta$ -caryophyllène du fait de ces deux doubles liaisons C-C est un composé plus réactif que l' $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -pinène. Le mécanisme d'oxydation du  $\beta$ -caryophyllène en phase gazeuse avec le radical OH, l'ozone et le radical nitrate comprend 591 espèces et 1626 réactions dans le MCM v3.2 (Jenkin et al., 2012).

La photo-oxydation du  $\beta$ -caryophyllène initiée par le radical OH a été peu étudiée en comparaison de celle initiée par l'ozone. Lee et al. (2006b) ont proposé un mécanisme simplifié pour l'addition sur la double liaison exocyclique en présence de NO à partir de l'analyse des produits d'oxydation (Figure 1 - 10). Le formaldéhyde ( $42\% \pm 10\%$ ), l'acétaldéhyde ( $0,6\% \pm 0,2\%$ ), l'acide formique ( $6,2\% \pm 2\%$ ), l'acétone ( $1,5\% \pm 0,4\%$ ) et l'acide acétique ( $8,7\% \pm 2\%$ ) ont été détectés en phase gazeuse (Lee et al., 2006b). Selon Jenkin et al. (2012), des composés de types hydroxy-hydroperoxides, dihydroxylés et hydroxy-cétones sont attendus comme produits de première génération. Le  $\beta$ -caryophyllène aldéhyde et l'acide  $\beta$ -caryophyllonique ont été identifiés comme produits en phase gazeuse (Figure 1 - 10) (Chan et al., 2011; Lee et al., 2006b).

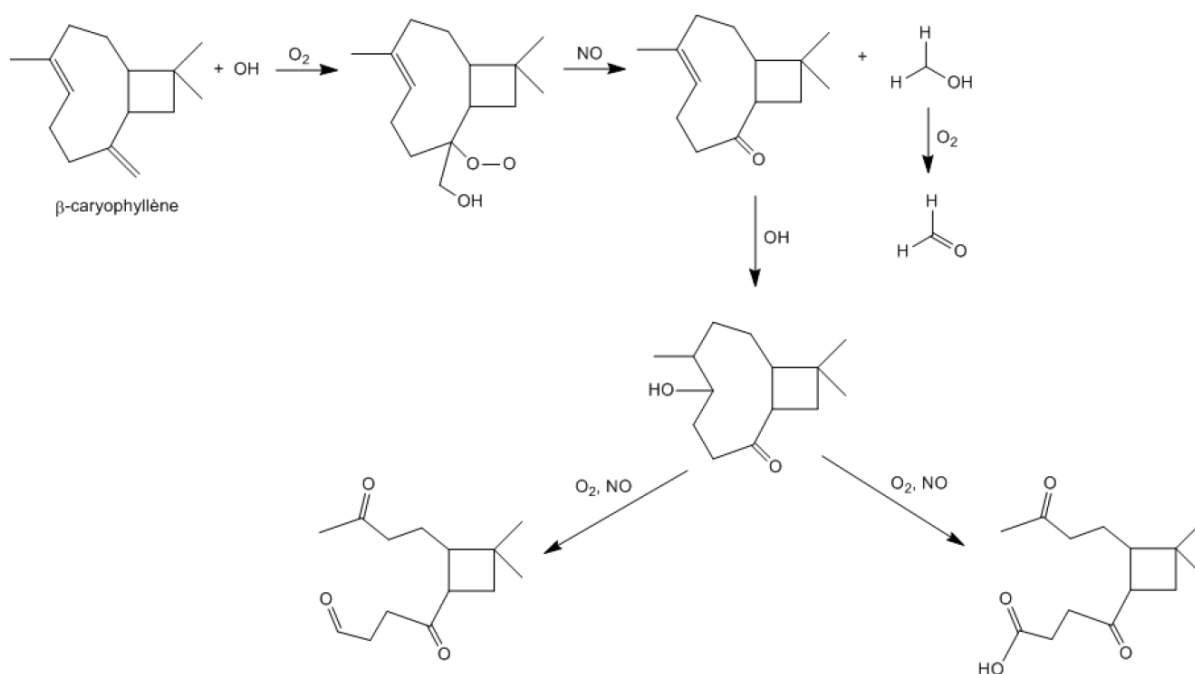


Figure 1 - 10. Schéma simplifié de la photo-oxydation du  $\beta$ -caryophyllène initiée par le radical OH en présence de  $NO_x$  (adaptée de (Lee et al., 2006b))

La photo-oxydation du  $\beta$ -caryophyllène par l'ozone commence par l'addition de l'ozone sur l'une des deux doubles liaisons. Par ailleurs, la double liaison exocyclique est présente dans une grande proportion des produits d'oxydation (Winterhalter et al., 2009). Cela suggère que l'attaque de l'ozone sur la double liaison endocyclique est prédominante ( $\approx 90\%$ ). L'addition de l'ozone sur la double liaison endocyclique conduit à la formation d'un ozonide primaire (POZ) (Annexe 2, Figure A-3). Le POZ peut se dissocier en  $\beta$ -caryophyllène oxyde ( $\sim 1\%$ ) (Calogirou et al., 1997; Jaoui et al., 2003) ; Il se dissocie principalement pour former deux IC carbonylés (I) et (II). Ils peuvent se décomposer en différents radicaux  $\beta$ -oxo-alcényles et former des radicaux OH. En comparaison avec les monoterpènes, de faibles rendements moléculaires en radicaux OH (6%-10%) ont été reportés pour le  $\beta$ -caryophyllène (Jenkin et al., 2012; Shu and Atkinson, 1994; Winterhalter et al., 2009). Les réactions des radicaux  $\beta$ -oxo-alcényles conduisent à la formation de formaldéhyde, de CO, de CO<sub>2</sub> et de composés multi-fonctionnalisés contenant des fonctions carbonyles, hydroxyles et/ou acides carboxyliques, comme l'acide  $\beta$ -caryophynillique, l'acide hydroxy- $\beta$ -caryophyllononique ou le  $\beta$ -hydroxycaryophyllonaldéhyde (e.g. Calogirou et al., 1997; Chan et al., 2011; Jaoui et al., 2003; Kanawati et al., 2008; Kundu et al., 2017; Winterhalter et al., 2009). L'acide  $\beta$ -caryophyllononique et le  $\beta$ -caryophyllonaldéhyde provenant d'autres voies réactionnelles des ICs (I) et (II) ont aussi été détectés (Calogirou et al., 1997; Chan et al., 2011; Jaoui et al., 2003; Jenkin et al., 2012; Kanawati et al., 2008; Kundu et al., 2017; Winterhalter et al., 2009). Selon l'étude théorique de Nguyen et al. (2009) la fermeture cyclique des ICs (I) et (II) est une voie importante conduisant à la formation d'un ozonide secondaire (SOZ). La somme des rendements des produits issus de cette voie représenterait un total supérieur à 69%. L'étude expérimentale de Winterhalter et al. (2009) montre que le rendement diminue avec l'augmentation de l'humidité relative, due à la compétition avec les réactions bimoléculaires entre les ICs et l'eau. L'étude de Jenkin et al. (2012) confirme la formation significative du SOZ et de ses isomères l'acide- $\beta$ -caryophyllononique et l'ester multifonctionnalisé (III). Des études complémentaires sont nécessaires afin d'évaluer les rendements des produits formés et de mieux déterminer les voies réactionnelles mises en jeu et plus particulièrement l'influence de la voie par le SOZ.

Actuellement, aucune étude des produits en phase gazeuse n'est disponible pour l'oxydation du  $\beta$ -caryophyllène par le radical nitrate. On peut supposer que l'addition du radical nitrate sur une des doubles liaisons du  $\beta$ -caryophyllène, conduit après réaction avec le dioxygène de l'air à la formation de radicaux nitrooxyalkyle peroxydes. Par ailleurs, Fry et al. (2014) ont



détecté des nitrates organiques très faiblement volatils entièrement présents en phase particulaire.

La formation de HOMs pour le  $\beta$ -caryophyllène a été montrée seulement dans le cas de la réaction d'ozonolyse. Il est probable que les sesquiterpènes puissent réagir selon des voies semblables à celle identifiée pour les monoterpènes afin de conduire à la formation de HOMs (Jokinen et al., 2016; Richters et al., 2016).

Pour le  $\beta$ -caryophyllène, un certain nombre de traceurs de son oxydation ont été proposés : l'acide- $\beta$ -caryophyllonique (Jaoui et al., 2007), le  $\beta$ -norcaryophyllonaldéhyde, le  $\beta$ -hydroxynorcaryophyllonaldéhyde, le  $\beta$ -dihydroxynorcaryophyllonaldéhyde (Chan et al., 2011) et aussi plus récemment les acides  $\beta$ -norcaryophyllonique et le  $\beta$ CA198 (acide 3,3-diméthyl-2-(3-oxobutyl)cyclobutane carboxylique) (van Eijck et al., 2013).

#### *d. Temps de résidence des COVB dans la troposphère*

Le temps de résidence d'un composé dans l'atmosphère peut être déterminé vis-à-vis de chacun des processus conduisant à son élimination. Il est défini comme le temps qu'il faut à ce processus pour réduire sa concentration initiale d'un facteur e (=2,72). Dans le cas des processus d'oxydation, la vitesse de réaction dépend de la concentration des oxydants présents (III.E.1). On en déduit le temps de résidence d'un composé ( $\tau_{COV}$ ) (III.E.2).

$$-\frac{d[COV]}{dt} = v = k[COV][Ox] \quad \text{III.E.1}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction entre le COV et l'oxydant considéré.

$$\tau_{COV} = \frac{1}{k[Ox]} \quad \text{III.E.2}$$

où [Ox] est considéré constant.

Pour calculer le temps de résidence d'un composé, la concentration de l'oxydant est fixée à une concentration ambiante caractéristique moyenne de la troposphère : OH :  $2,0 \times 10^6$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  pendant 12 h ; NO<sub>3</sub> :  $5 \times 10^8$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  pendant 12 h de nuit ; O<sub>3</sub> :  $7 \times 10^{11}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (Atkinson et Arey, 2003a) et Cl :  $1 \times 10^4$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (Saiz-Lopez Glasow, 2012). Le temps de résidence permet d'illustrer la réactivité des espèces selon les différents processus d'oxydation chimique ou de photolyse considérés.

Comme illustré dans le Tableau 1 – 8, les composés biogéniques sont très réactifs avec le radical OH du fait de leur(s) insaturation(s) et ont des temps de résidence généralement inférieures de quelques heures dans la troposphère. Les composés anthropiques tels que les alcanes ou les alcènes ont des temps de résidence de l'ordre de quelques jours pour le

processus le plus rapide (oxydation par le radical OH). Ils ont donc tendance à s'accumuler dans l'atmosphère contrairement aux COVB qui réagissent rapidement pour participer à la formation des polluants secondaires tels que l'ozone ou les aérosols organiques secondaires. Les COVB sont pour la plupart également très réactifs avec l'ozone. Néanmoins, les écarts de réactivité avec l'ozone sont beaucoup plus importants entre les composés et par conséquent, les temps de résidence varient de quelques minutes à quelques jours. Certains COVB comme l' $\alpha$ -terpinène, le  $\beta$ -caryophyllène et l' $\alpha$ -humulène réagissent tellement rapidement avec l'ozone (Tableau 1 - 8) que dès qu'ils sont émis dans l'atmosphère par la végétation ils sont très vite dégradés (de l'ordre de la minute), même dans des sites éloignés, dits « propres » où les concentrations en ozone sont plus faibles. La réactivité importante des COVB avec l'ensemble des oxydants troposphériques en comparaison avec les COV anthropiques les rendent plus difficiles à mesurer et à caractériser notamment dans des masses d'air éloignées des sources (Schade et al., 1999). Il est à noter que les produits d'oxydation sont d'une façon générale moins réactifs que leurs composés parents (Tableau 1 - 8).

**Tableau 1 - 8. Temps de résidence d'une sélection de COV (constante de vitesse utilisée en Annexe 3)**

Composés	Temps de résidence * pour les réactions avec				
	OH	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	photolyse <sup>a</sup>
<b>Terpènes</b>					
Isoprène	1,4 h	1,3 j	51 min	2,3 j	
α-terpinène	24 min	1 min	11 s		
α-phellandrène	26 min	8 min	30 s		
Ocimène	33 min	49 min	2 min		
Terpinolène	40 min	15 min	21 s		
Myrcène	40 min	52 min	3 min	1,8 j	
β-phellandrène	50 min	7,6 h	4 min		
γ-terpinène	50 min	2,6 h	1 min	1,1 j	
Sabinène	1,2 h	4,8 h	3 min		
Limonène	1,3 h	1,9 h	1 min	1,8 j	
Δ <sup>3</sup> -carène	1,6 h	8,3 h	4 min	2,1 j	
2-carène	1,7 h	1,7 h	2 min	2 j	
β-pinène	1,9 h	20,9 h	13 min	2,2 j	
α-pinène	2,6 h	4,2 h	5 min	2,5 j	
Camphène	2,6 h	23,6 j	51 min	3,5 j	
p-cymène	9,3 h	>331 j	2,3 j	2,5 j	
Linalool	50 min	55 min	3 min		
Eucalyptol	13 h	110 j	3,7 ans		
α-humulène	30min	2 min	1 min		
β-Caryophyllène	40 min	2 min	2 min		
α-copaène	2,1h	2,6h	2 min		
α-cedrène	2,1h	13,7h	4 min		
Longifolène	3,0 h	>33 j	50 min		
<b>Produits d'oxydation des terpènes</b>					
Pinonaldéhyde	3,6 h	>2,3 ans	2,3 j		
Méthacroléine	4,8 h	14 j	14 j		≈1 j <sup>b</sup>
Méthylvinylcétone	6,9 h	3,2 j	>386 j <sup>b</sup>	5,8 j	≈2 j <sup>b</sup>
Nopinone	8,2h				
Acétaldéhyde	9,3 h	>4,5 ans <sup>b</sup>	17 j	15 j	6 j <sup>b</sup>
Formaldéhyde	1,2 j <sup>b</sup>	>4,5 ans <sup>b</sup>	80 j <sup>b</sup>	1,5 ans	4 h <sup>b</sup>
Glyoxal	1,1 j <sup>b</sup>	>4,5 ans <sup>b</sup>		31 j	5 h <sup>b</sup>
<b>Aromatiques</b>					
Toluène	1,9 j	>4,5 ans <sup>b</sup>	1,6 ans	19,3 j	
1,2,4-Triméthylbenzène	4,4 h	>4,5 ans <sup>b</sup>	26 j		
Benzène	9,6 j	>4,5 ans <sup>b</sup>	>4 ans <sup>b</sup>		
<b>Alcools</b>					
Méthanol	13 j		1 an	21 j	
Ethanol	3,6 j		23 j	11,5 j	
<b>Alcènes</b>					
Ethène	1,5 j	10 j	221 j	13 j	
Propène	4,8 h	1,7 j	4,9 j	4,1 j	
trans-2-butène	2,2 h	2,1 h	1,4 h <sup>b</sup>		
<b>Alcanes</b>					
Propane	10 j	>4500ans <sup>b</sup>	7 ans <sup>b</sup>	8,3 j	
n-butane	4,8 j	>4500 ans <sup>b</sup>	2,8 ans	5,3 j	

\* les concentrations en oxydant (molécules cm<sup>-3</sup>) considérées pour le calcul sont pour OH : 2,0x10<sup>6</sup> pendant 12 h ; NO<sub>3</sub> : 5x10<sup>8</sup> pendant 12 h de nuit ; O<sub>3</sub> : 7x10<sup>11</sup> et Cl : 1x10<sup>4</sup> ; <sup>a</sup> Pour soleil au zénith ; <sup>b</sup> Atkinson (2000)

En air ambiant, l'étude des variations des rapports entre les COVB peut donner des informations sur le type de réactivité dominante au sein de la masse d'air. Par exemple, l'étude de la variation du ratio [ $\alpha$ -pinène]/[ $\beta$ -pinène] peut potentiellement apporter des indications concernant la réactivité dominante. L'augmentation du ratio au cours du temps peut être reliée à une réactivité dominante due au radical OH et la diminution de ce ratio, à une réactivité dominante due au radical nitrate et/ou à l'ozone. Par ailleurs, cette étude suppose que le ratio à l'émission de ces composés est constant au cours du temps.

#### ***4. Impacts des COVB sur le bilan oxydatif***

Comme vu dans les sections III.2 et 3 de ce chapitre, au-delà de l'impact direct des réactions d'oxydation des COVB sur le bilan en radicaux initiant ces réactions, les processus d'oxydation des COVB conduisent aussi à la génération de radicaux peroxy ( $RO_2$ ), hydroperoxy ( $HO_2$ ) et d'intermédiaires de Criegee qui participent et impactent le bilan oxydatif de la troposphère.

Les radicaux peroxy et hydroperoxy peuvent réagir entre eux et former de l'ozone. Leurs faibles concentrations respectives et le faible rapport de branchement de cette voie implique que cette réaction a un impact généralement mineur sur le bilan en ozone. Par ailleurs, en présence d'oxydes d'azote, ils réagissent avec le monoxyde d'azote pour former du dioxyde d'azote dont la photolyse conduit à une formation supplémentaire d'ozone. Cette conversion de NO en  $NO_2$  perturbe le cycle photo-stationnaire de l'ozone (cycle de Leighton) et favorise son accumulation dans l'air. Il a été démontré que les COVB impactent la concentration en ozone à la surface du globe (Curci et al., 2009; Kuhlmann et al., 2004; Liu et al., 2018; Solomon et al., 2004). Derognat et al. (2003) ont par exemple montré que lors d'épisodes de pollution estivaux sur l'île de France, la présence de COVB pouvait augmenter la concentration en ozone de l'ordre de 40 ppb.

Comme vu dans la section III.1.a, les radicaux hydroperoxy sont, pour une concentration en NO supérieure à 10 ppt, une source de radicaux hydroxyles en plus d'être une source d'ozone.

Les intermédiaires de Criegee sont de plus en plus étudiés ces dernières années car ils jouent un rôle très important dans le bilan oxydatif global. Ils sont sources de radicaux hydroperoxy et hydroxyles, en plus d'être fortement réactifs avec  $H_2O$ ,  $(H_2O)_2$ ,  $SO_2$  et NO (Alam et al., 2013; Khan et al., 2018, 2017; Nguyen et al., 2016; Novelli et al., 2014; Sipilä et al., 2014b; Vereecken et al., 2017, 2012). Les IC stabilisés sont présents en concentrations très faibles dans la troposphère mais ces valeurs pourraient atteindre  $6,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  dans les

zones de fortes émissions en COVB, selon Khan et al. (2018). L'impact important des COVB sur les concentrations en IC a été confirmé par plusieurs études récentes (Berresheim et al., 2014; Bonn et al., 2014; Boy et al., 2013; Kim et al., 2015; Newland et al., 2018; Novelli et al., 2017).

Les COVB impactent donc de manière significative le bilan oxydatif de la troposphère en réagissant dans un premier lieu avec les oxydants de l'atmosphère mais aussi par les processus de recyclage de ces oxydants lors des réactions d'oxydations qu'ils ont initiées.

#### **IV. Les COVB précurseurs d'Aérosols Organiques Secondaires**

Comme décrit précédemment la réactivité des COVB avec les oxydants présents dans l'atmosphère modifie la composition chimique de la masse d'air. Elle conduit à la formation de produits d'oxydation qui peuvent être semi-volatils (par exemple le pinonaldéhyde) ou faiblement volatils (par exemple les HOMs) (voir III.3.a, III.3.b et III.3.c) et qui vont pouvoir, en raison de leur faible pression de vapeur saturante, être impliqués dans la formation des aérosols organiques secondaires (AOS), notamment dans les étapes clés que sont la nucléation et la condensation (Tröstl et al., 2016).

La nucléation est la première étape du processus de formation de nouvelles particules. Il existe deux types de nucléations : homogène et hétérogène. La nucléation homogène est issue de la condensation de composés faiblement volatils en phase gazeuse. Cela peut avoir lieu lorsque la substance est supersaturée et loin de toute surface. Elle forme ainsi un cluster puis une particule. Ce processus est réversible si un rayon critique n'est pas atteint, alors la pseudo-particule s'évapore spontanément. La nucléation hétérogène est un processus de condensation sur une surface. Ce processus est primordial pour la stabilisation et le grossissement des clusters formés par la nucléation homogène (Kulmala, 2003). Il est à noter que ce processus ne permet pas l'augmentation du nombre de particules mais leur évolution. Actuellement, l'hypothèse privilégiée pour expliquer la formation des AOS par nucléation est la nucléation hétérogène des produits d'oxydation, peu volatils des COVB, sur des clusters d'acide sulfurique. L'acide sulfurique est principalement issu de la réaction du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) avec OH en présence d'eau. Récemment, une autre voie de formation d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a été identifiée, passant par la réaction entre les bi-radicaux de Criegee et  $\text{SO}_2$  (Mauldin III et al., 2012). Cette voie serait une source importante d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  et permettrait d'expliquer en partie l'écart entre les modèles et les mesures d'acide sulfurique dans l'atmosphère (Khan et al., 2018). L'acide sulfurique possède une très faible pression de vapeur (Marti et al., 1997). Cela lui permet de former des clusters avec des molécules d'eau,

d'ammonium, d'amines ou encore des produits d'oxydation des COVB (Almeida et al., 2013; Kulmala et al., 2013). Cependant, des études en laboratoire sur la photo-oxydation de l' $\alpha$ -pinène ou d'autres COVB ont montré la formation d'AOS en l'absence d'acide sulfurique (Bonn et Moorgat, 2002; Hallquist et al., 2009; Praplan et al., 2015). Mais c'est seulement récemment que Kirkby et al. (2016) ont démontré la nucléation homogène à partir de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, dans des conditions très rigoureuses : absence de contaminations en acide sulfurique et autres espèces condensables et niveaux de fond en particules très faibles (chambre CLOUD (Cosmics Leaving Outdoor Droplets)). D'autres travaux ont alors été menés pour montrer les molécules impliquées dans le transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire sont des molécules extrêmement peu volatiles et très hautement oxygénées (HOM) (Bianchi et al. 2019).

L'analyse de la distribution granulométrique en temps réel des particules permet d'identifier les épisodes de formation de nouvelles particules atmosphériques. Les particules formées sont des AOS si elles sont formées à partir de composés issus de l'oxydation préalable de précurseurs gazeux. Les épisodes de formation de nouvelles particules atmosphériques sont identifiés par l'apparition de figures caractéristiques en forme de banane sur les graphiques de distribution granulométrique des aérosols (souvent nommé « banana plot ») (Kavouras et al., 1998; Kulmala et al., 2004; Pillai et al., 2013; Sogacheva et al., 2005; Tunved et al., 2006; Wehner et al., 2007). Des exemples de ce type de représentation sont reportés Figure 1 - 11. Cette forme traduit l'apparition de particules ultra fines (de diamètre aérodynamique de l'ordre du nanomètre) formées par nucléation, suivie ensuite par un grossissement de ces particules jusqu'à la formation de noyaux de condensation pour la formation de nuages (de diamètre de l'ordre de 100 nm) (Dal Maso et al., 2005). Ces phénomènes ont été reproduits et expliqués en laboratoire. La durée, l'intensité et la forme sont dépendants des conditions physico-chimiques et météorologiques (Hallquist et al., 2009; Harvey et Petrucci, 2015; Ortega et al., 2012).

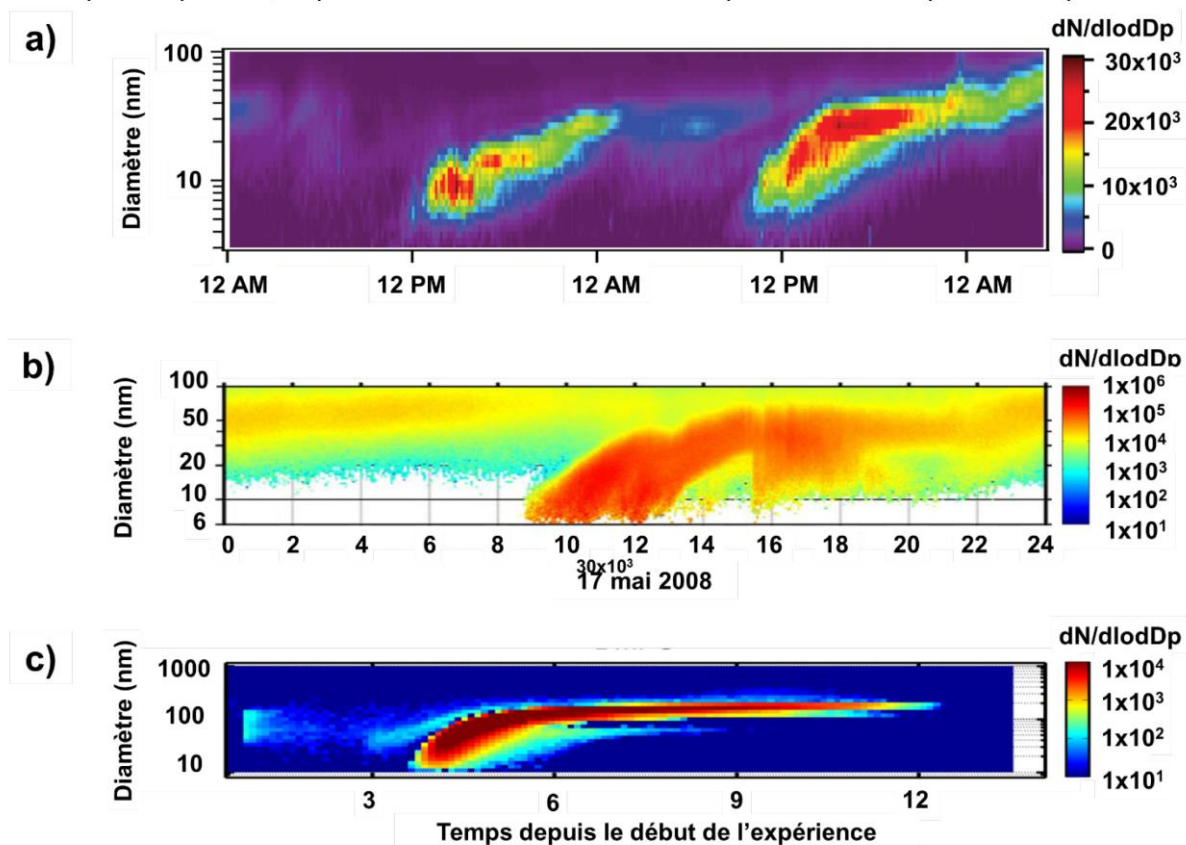


Figure 1 - 11. Exemples d'épisodes de formation de nouvelles particules observés en forêt et en laboratoire. Ces phénomènes ont été observés a) en forêt boréale sur le site d'Hyytiälä en Finlande les 18 et 19 avril 2011 (Pennington et al., 2013), b) dans une forêt de feuillus près de la ville de Bloomington, Ind., USA (Pryor et al., 2011), et c) en laboratoire suite à l'ozonolyse du d-limonène (Ortega et al., 2012).

La condensation est une autre étape du processus de formation des AOS au cours de laquelle, les composés organiques de faible volatilité provenant de l'oxydation des COVB peuvent condenser (ou réagir à la surface de la particule) et ainsi conduisent à une augmentation de la taille et de la masse des particules déjà présentes dans la masse d'air. La condensation permet de stabiliser des particules issues du processus de nucléation, mais elle peut également impliquer des particules préexistantes de plus grandes tailles ( $> 10$  nm).

Un troisième processus physique peut également intervenir : la coagulation. Les particules peuvent en effet s'agglomérer les unes aux autres lorsqu'elles entrent en contact. La coagulation augmente donc la masse des particules et diminue leur nombre. Ce processus est plus efficace entre particules de tailles différentes (Seinfeld et Pandis, 2006). Il peut conduire à la formation de noyaux de condensation de nuage selon l'hygroscopicité de la particule finale. La Figure 1 - 12 reprend l'ensemble du processus de formation d'un AOS à partir de la nucléation homogène (A) ou d'une nucléation hétérogène (B) jusqu'à la formation d'un noyau de condensation de nuage.

Le transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase particulaire est quantifié d'une façon très globale par le taux de transfert Y (ou rendement de formation) qui traduit la capacité d'un précurseur à former des AOS. Il correspond au rapport entre la masse d'aérosols formée sur la masse du composé qui a réagi (précurseur) (équation II.R.26).

$$Y = \frac{M_0}{\Delta COV} \quad (\text{III.R.26})$$

où  $M_0$  représente la concentration massique d'aérosols organiques secondaires formés ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $\Delta\text{COV}$  est la masse de COV ayant réagi.

Le rendement Y est un paramètre assez grossier pour caractériser la formation d'AOS à partir d'un précurseur. En effet, il est très dépendant du précurseur et de l'oxydant considérés. Comme vu dans la partie précédente, selon la nature de l'oxydant, la distribution des produits est très variée. Le rendement Y est aussi influencé par les paramètres environnementaux comme la température, l'humidité relative, la concentration en oxydes d'azote, le rayonnement, etc. Il est donc délicat de comparer directement les différentes études de rendement de formation d'AOS obtenues dans des études réalisées dans des conditions éloignées.



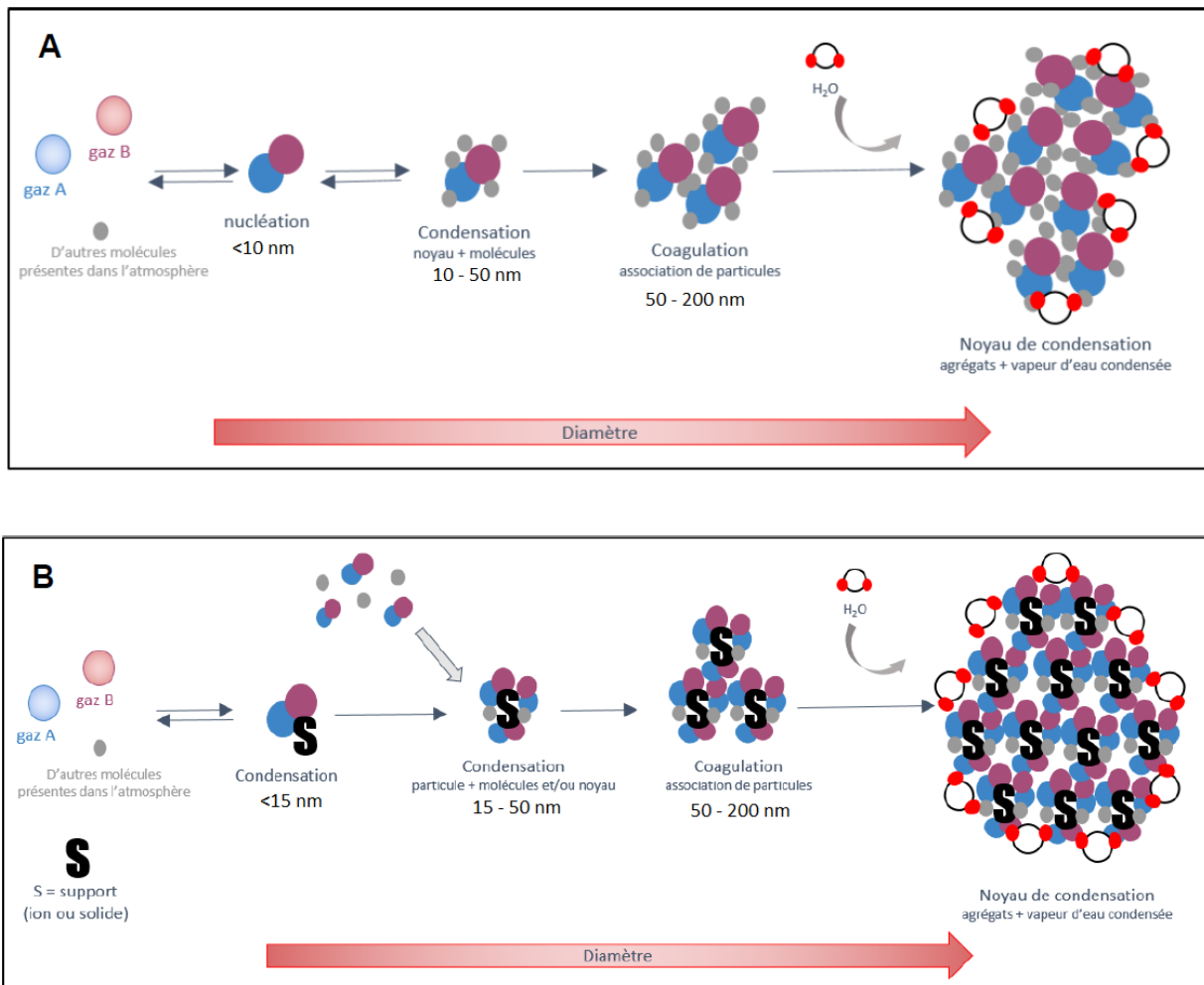


Figure 1 - 12. Schéma des deux principales voies de formation et d'évolution des aérosols organiques secondaires. « • » correspond à un gaz hypothétique A et « • » à un gaz B, « • » à des molécules présentes dans l'atmosphère et « S » à un support, solide ou ionique. (A) les étapes de formation de nouvelles particules incluent la nucléation, la condensation et la coagulation qui peuvent aboutir à la formation de noyaux de condensation de nuages et (B) les étapes de formation de nouvelles particules en présence d'un support sur lequel des molécules ou des noyaux peuvent se condenser (adapté de Delmas et al., (2005)).

L'isoprène est un précurseur qui a un faible rendement de formation d'AOS, de l'ordre de quelques pourcents (Kroll et al., 2005; Lee et al., 2006a, 2006b). Il est cependant considéré comme l'un des précurseurs majeurs d'AOS à l'échelle globale en raison des quantités très importantes émises ( $465-594 \text{ TgC an}^{-1}$  (Sinderalova et al., 2014 ; Messina et al., 2016)). Les monoterpènes sont aussi considérés comme des précurseurs majeurs d'AOS (Hallquist et al., 2009), car malgré des émissions plus faibles, leurs rendements de formation d'AOS varient de 10 à 60% (Griffin et al., 1999; Lee et al., 2006a, 2006b; Ng et al., 2007). Les sesquiterpènes sont suspectés d'avoir une importance non négligeable sur la formation des AOS malgré leurs émissions beaucoup plus faibles. Du fait de leur structure carbonée en  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ , ils ont des rendements d'AOS très élevés pouvant atteindre 100% (Lee et al., 2006a, 2006b; Ng et al., 2007).

De plus, en général, la présence de  $\text{NO}_x$  diminue le rendement de formation d'AOS pour les COVB contenant moins de 10 atomes de carbones (Chan et al., 2010; Ng et al., 2007; Sarrafzadeh et al., 2016; Stirnweis et al., 2017). Cependant, la concentration en  $\text{NO}_x$  a un effet inverse dans le cas de l'ozonolyse du limonène (Zhang et al., 2006). Pour les composés possédant plus d'atomes de carbone, comme les sesquiterpènes, leurs rendements de formation d'AOS vont augmenter avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NO}_x$  (Ng et al., 2007). Cela s'explique par la réaction  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  qui est alors favorisée au détriment des réactions  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2/\text{HO}_2$ . Dans le cas des composés comme l'isoprène et l' $\alpha$ -pinène, la voie  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2/\text{HO}_2$  favorise la formation de composés moins volatils par fonctionnalisation, et donc la formation d'AOS. La voie  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  est plus favorable à la fragmentation en composés plus volatils, défavorisant la formation d'AOS (Ng et al., 2007 et section III de ce chapitre). Par contre, pour les sesquiterpènes, la voie  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  mène à la formation d'organonitrates qui sont faiblement volatils et favorisent la formation d'AOS (Ng et al., 2007).

L'aérosol est un système dynamique en constante évolution et influencé par son environnement. Les composés qui le composent, peuvent se fragmenter ou se fonctionnaliser via l'oxydation ou des réactions multiphasiques à la surface des particules ou en phase condensables. La fragmentation est une scission d'une liaison carbone-carbone. La plupart du temps cela conduit à la formation de composés plus volatils et donc défavorise la formation et la stabilisation des AOS. Par ailleurs, comme vu lors de la photo-oxydation des monoterpènes par l'ozone, la rupture de la double liaison permet la formation de composés moins volatils. La fonctionnalisation, quant à elle, à condition que le squelette carboné soit conservé, permet la formation de produits avec des pressions de vapeur saturante plus faibles, ce qui favorise la condensation et le grossissement de l'aérosol. Ces deux processus sont en compétition lors de la formation et du vieillissement de l'AOS (Chacon-Madrid et Donahue, 2011; Henry et Donahue, 2012). Un autre mécanisme, qui lui est non oxydatif et a lieu principalement en phase condensée, influence l'évolution des aérosols : l'oligomérisation ou accréation. L'oligomérisation est un ensemble de processus d'addition conduisant à la formation de composés de très hauts poids moléculaires au sein de l'aérosol. Les réactions multiphasiques peuvent ainsi produire des oligomères purement organiques, mais aussi, lorsqu'elles impliquent des espèces soufrées ou nitrées, des organosulfates, des organonitrates et même des nitro-organosulfates (Duporte, 2014; Hao et al., 2014; Kristensen et al., 2016; Renard et al., 2016; Surratt et al., 2008). L'analyse chimique des AOS formés en chambres de

simulation atmosphérique, à partir de l'oxydation d'un ou plusieurs terpénoïdes avec un ou plusieurs oxydants, a permis de mettre en évidence en phase particulaire des composés caractéristiques d'un précurseur oxydé par un ou plusieurs oxydants (Claeys et al., 2007; Jaoui et al., 2013, 2005; Kroll et Seinfeld, 2008; Mentel et al., 2009; Nozière et al., 2015). Ces composés sont identifiés sous les termes de « marqueurs » ou de « traceurs ». Par définition, un traceur est une molécule qui est suffisamment stable pour ne pas être dégradée lors de son séjour dans l'atmosphère, tandis que la stabilité d'un marqueur n'est pas garantie pendant son transport dans l'atmosphère (Nozière et al., 2015; Sheppard, 1963). Pour l' $\alpha$ -pinène, le MBTCA a été identifié comme traceur. L'acide homoterpénique a été identifié comme un traceur du  $\beta$ -pinène. D'autres parts, certains traceurs ont été identifiés comme étant formés par plusieurs précurseurs comme l'acide térébétique qui est un traceur de l' $\alpha$ -pinène, du  $\beta$ -pinène et du  $\Delta^3$ -carène. Ainsi un grand nombre de traceurs ont été identifiés (Gómez-González et al., 2012; Müller et al., 2012; Nozière et al., 2015). Ces traceurs ainsi que les autres composés présents dans l'aérosol possèdent une proportion importante d'atomes d'oxygène. Le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et de carbone est parfois utilisé comme indicateurs de « l'âge » de l'aérosol (Jimenez et al., 2009), c'est-à-dire de la durée passée par l'aérosol dans l'atmosphère ou plus exactement du « vieillissement » photochimique subis par ces aérosols. Ce dernier fait l'objet de nombreux travaux à la fois en laboratoire et sur le terrain car il va modifier les propriétés physico-chimiques des AOS (composition chimique, hygroscopicité, taille, propriétés optiques, etc.) et ainsi leurs impacts sur la qualité de l'air et le climat

## **V. État des connaissances sur la réactivité des COVB en milieu forestier**

Suite aux parties précédentes présentant les connaissances actuelles sur les émissions des COVB par les plantes, leur réactivité chimique dans l'atmosphère et le rôle des COVB comme précurseurs d'AOS biogéniques, et il est proposé ci-après de rassembler les questions actuelles majeurs concernant les COVB. Logiquement, ces questions émergent des travaux précédant cette thèse et ayant lieu dans les écosystèmes où les émissions sont les plus intenses, c'est-à-dire dans les écosystèmes forestiers. La majeure partie des campagnes de mesures en milieux forestiers a été réalisée au sein de forêts principalement émettrices d'isoprène (Bouvier-Brown et al., 2009; Hewitt et al., 2010; Kaiser et al., 2016; Kim et al., 2011; Mallet et al., 2016; Mao et al., 2012). Néanmoins, les écosystèmes forestiers dont les émissions sont dominées par les monoterpènes et les sesquiterpènes ont aussi fait l'objet

d'études, même si elles sont moins nombreuses (Hakola et al., 2003; Hellén et al., 2018; Kammer et al., 2018).

Dans le cadre de cet état des connaissances, le choix a été fait de ne pas traiter des échanges atmosphère-biosphère.

### **1. Exhaustivité des mesures en COVB**

La réactivité totale du radical OH est définie comme l'inverse du temps de vie du radical OH dans l'atmosphère (en  $s^{-1}$ ). La réactivité totale d'OH peut être calculée à partir des mesures des concentrations des COV présents dans la masse d'air (précurseurs et leurs produits d'oxydation). Elle représente une métrique pour caractériser la somme des puits du radical OH (V.E.1).

$$R_{OH} = \sum_{i=1}^n k_{OH+X_i}[X_i] \quad (\text{V.E.1})$$

Ce paramètre peut être mesuré directement dans l'air ambiant. Plusieurs méthodes indépendantes existent à ce jour. Soit par la mesure directe de la vitesse de croissance de la concentration du radical OH où une fluorescence est induite avec un laser suite à sa réaction avec les composés présents introduit dans le réacteur. Sinon par la méthode de réactivité comparée (CRM) où la perte du radical OH produit artificiellement dans le montage est déduite du changement de concentration d'un composé de référence (pyrole), détecté par « Proton-transfer-reaction mass spectrometry » (PTR-MS), selon la présence ou l'absence d'air ambiant dans le réacteur.

Dans des environnements à faibles teneurs en  $\text{NO}_x$ , comme les environnements forestiers, la réactivité totale calculée d'OH est toujours plus faible que celle issue des mesures. Cet écart entre les réactivités totales mesurées et calculées est défini comme la réactivité manquante, c'est-à-dire inexplicée, du radical OH. Pour les systèmes forestiers, elle est comprise entre 30% et 70% de la réactivité totale mesurée (Di Carlo et al., 2004; Edwards et al., 2013; Hansen et al., 2014; Nölscher et al., 2016, 2012; Sinha et al., 2010, 2008). Cet écart est généralement interprété de deux manières différentes : la première explication est qu'un ou plusieurs COVB très réactifs, avec le radical OH ne sont pas détectés (Di Carlo et al. 2004; Sinha et al. 2010) ou que des produits d'oxydation des COVB ne sont pas mesurés donc non pris en compte dans le calcul (Edwards et al., 2013; Hansen et al., 2014; Lou et al., 2010; Mao et al., 2012; Zannoni et al., 2016) et dans certains cas les deux explications sont considérées (Nölscher et al., 2012). Plus récemment des études ont déterminé des valeurs pour la réactivité manquante du radical OH plus faibles, de l'ordre de 10% durant la journée (Kaiser et al.,

2016; Zannoni et al., 2016). Ces progrès s'expliquent par une meilleure connaissance des mécanismes d'oxydation de l'isoprène et des échanges entre forêt et atmosphère. Dans ces deux cas, l'écosystème était dominé par des émissions d'isoprène. Pendant la nuit, où la réactivité est majoritairement due aux mono- et sesquiterpènes, les valeurs de réactivité manquante sont du même ordre de grandeur que les autres études présentées ci-dessus (Kaiser et al., 2016). Ainsi la question de l'origine de la réactivité manquante demeure et nécessite une mesure la plus exhaustive possible des COV présents dans l'atmosphère. Il faut noter également que les incertitudes de mesures cumulées des COV, dont certains n'ont pas d'étalons disponibles, ainsi que les connaissances parfois laminaires des constantes de vitesse de leurs réactions avec OH participent à cet état et plus particulièrement les COVB. La spéciation moléculaire des COVB et leurs produits d'oxydations est difficile de par leur grand nombre et leurs structures parfois très similaires (isomère) mais aussi très diverses tels que les monoterpènes ou sesquiterpènes (cf. I). Le manque d'étalons disponibles, la difficulté du développement et de la mise en œuvre de l'étalonnage pour ces espèces d'intérêts rendent leur quantification difficile et avec une grande incertitude.

La modélisation de chimie-transport à l'échelle globale nécessite des mesures de concentrations en COV les plus complètes possibles et plus particulièrement des éléments de comparaison pour le maximum d'écosystèmes différents. Sinderalova et al. (2014) ont pointé un manque de mesures des concentrations des COVB et de leurs produits d'oxydations dans des écosystèmes contrastés pour pouvoir comparer leurs modèles.

## ***2. Photochimie des COVB***

Pour évaluer notre connaissance de la photochimie des COVB, la confrontation entre la mesure en air ambiant et les résultats de travaux de modélisation est réalisée depuis des décennies dans un grand nombre d'études. La confrontation entre la mesure et la modélisation des concentrations en radicaux OH et HO<sub>2</sub> est un très bon indicateur de la connaissance et de la bonne représentation de la réactivité photochimique impliquant les COV dans une masse d'air, en raison du rôle clé de ces deux espèces radicalaires dans les processus d'oxydation des COV (cf. III). Le Tableau 1 – 9 rassemble les résultats des rapports des concentrations mesurées et modélisées pour radicaux OH et HO<sub>2</sub>, dans des écosystèmes forestiers caractérisés par de faibles concentrations en NO et des concentrations élevées en COVB et plus particulièrement en isoprène.

Par exemple, la valeur de la concentration mesurée pour le radical OH dans une forêt du nord du Michigan pendant le « Program for Research on Oxidants : Photochemistry, Emissions and

Transport » (PROPHET) en 1998 est 2,7 fois plus grande que celle prédite par modélisation 0D. Dans le cadre du projet « Aerosol formation from Biogenic organic Carbon » (AEROBIC) mené dans une forêt en Grèce en 1997, la concentration mesurée en radical OH était de 2 à 6 fois supérieure à la valeur modélisée. De même pour la campagne de mesures du projet « Intercontinental Chemical Transport Experiment-A » (INTEX-A) au-dessus de l'Amazonie en 2004, le ratio entre les teneurs mesurées et modélisées était de 1,5 pour des concentrations à 500 ppt d'isoprène et augmentait jusqu'à 4 avec l'augmentation de la concentration en isoprène. Lors du projet « Guyanas Atmosphere-Biosphere Exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet » (GABRIEL) au-dessus de l'Amazonie en 2005, la concentration mesurée du radical OH était 8 à 12 fois plus élevée que la concentration modélisée, en fonction des modèles utilisés. De même, les concentrations en radical OH mesurées pendant la campagne du projet « Oxydants and Particle Photochemical Processes » (OP3) à Bornéo en 2008 sont approximativement 2 à 7 fois plus importantes que celles prédites par le modèle CiTtyCAT. Rohrer et al. (2014) ont suggéré que, pour l'ensemble de ces campagnes, la principale raison de cet écart est liée à un processus recyclage des radicaux OH inconnu conduisant à une capacité oxydante plus importante de la troposphère (Hofzumahaus et al., 2009).

**Tableau 1 - 9. Ratios entre concentrations mesurées et modélisées pour les radicaux OH et HO<sub>2</sub> dans des conditions de faibles concentrations en NO<sub>x</sub> (adapté de Dusanter and Stevens, 2017)**

Campagne	Méthode (Institution)	Isoprène (ppbv)	NO (pptv)	Mesure/modèle		Références
				OH	HO <sub>2</sub>	
AEROBIC (1997)	LIF (UL)	2	60-100	1,7-6,2	0,1-1,7	Carslaw et al. (2001)
PROPHET (1998)	LIF (PSU)	0-6,9	30-150	2,7	0,85	Tan et al. (2001)
INTEX-A (2004)	LIF (MPI)	0,1-0,2	<20-2000	1-5	1,3	Lelieveld et al.( 2008)
GABRIEL (2005)	LIF (MPI)	0,5-6	20	8-12	3-4	Kubistin et al. (2010)
OP3 (2008)	LIF (UL)	0-3	20-200	2-7	0,6-1,5	Pugh et al. (2010)
BEARPEX (2009)	LIF (PSU)	1,7; MBO 3,0	70	1,4	0,6	Mao et al. (2012)
CABINEX (2009)	LIF (IU)	1-2	30-120	0,9	0,64	Griffith et al.( 2013)
BEACHON-ROCS (2010)	CIMS (NCAR)	MBO 0,5-1,5	100	4	8	Kim et al. (2013)
HUMPPA-COPEC (2010)	LIF (MPI), CIMS (UH)	<0,2	50-100	0,96	3,3	Hens et al.,(2014)

CIMS : Chemical Ionization Mass Spectrometry; IU : Indiana University; LIF : laser-induced fluorescence; MPI : Max-Planck Institut; NCAR : National Center for Atmospheric Research; PSU: Pennsylvania State University; UH : University of Helsinki; UL : University of Leeds.

En parallèle, il a aussi été démontré que les mesures des concentrations en radical OH par la technique de « laser-induced fluorescence assay by gas expansion technique » (LIF-FAGE) du Max-Planck Institut et de Penn State, étaient surestimées en raison d'une interférence

pouvant représenter jusqu'à 90% du signal mesuré (Griffith et al., 2016; Novelli et al., 2014). Afin de caractériser ces interférences potentielles, un pré-injecteur a été utilisé. Les premières mesures avec ce système au sein d'une forêt de pin (*Pinus ponderosa*) lors de la campagne « Biosphere Effects on Aerosols and Photochemistry Experiment » (BEARPEX) en 2009 et aussi au sein de la forêt boréale lors de la campagne « Hyytiälä United Measurements of Photochemistry and Particles in Air – Comprehensive Organic Precursor Emission and Concentration study » HUMPPA-COPEC en 2010 montrent que les concentrations déterminées après soustractions de l'interférence sont en bon accord avec les valeurs modélisées. Néanmoins, les mesures effectuées sans pré-injecteurs lors de la campagne « Community Atmosphere Biosphere Interactions Experiment » (CABINEX) en 2009, sont aussi en bon accord avec les valeurs modélisées.

Les différents instruments de mesure des concentrations en radicaux OH par la technique LIF-FAGE, ne semblent pas tous impactés par le problème d'interférence. Des études ont été menées afin de la caractériser. Une première hypothèse basée sur la dissociation des intermédiaires de Criegee dans l'instrument explique une faible part de l'interférence (Novelli et al., 2014). Une seconde hypothèse proposée plus récemment par Fittschen et al. (2019) suggère que l'interférence proviendrait de la dissociation de trioxydes, ROOOH, qui sont des composés issus des réactions  $RO_2 + OH$ .

Malgré les questions liées aux possibles interférences sur la mesure du radical OH par la technique de LIF-FAGE, les mesures de la concentration en radical OH effectuées à l'aide d'une autre technique complètement indépendante (i.e. spectrométrie de masse à ionisation chimique (CIMS)) lors de la campagne « Bio-hydro-atmosphere interactions of Energy, Aerosols, Carbon, H<sub>2</sub>O, Organics and Nitrogen-Rocky Mountain Organic Carbon Study » (BEACHON-ROCS) en 2010 montre aussi que les concentrations mesurées sont plus élevées que celles obtenues par modélisation. De plus, les valeurs élevées des concentrations en radical OH ( $\sim 8 \times 10^6$  molécules  $cm^{-3}$ ) lors de la campagne OP3 sont en accord avec les niveaux de concentrations mesurées en formaldéhyde et glyoxal. Ceci suggère que les concentrations mesurées de radical OH ne seraient pas interférées. De même, dans le cas d'autres mesures effectuées en Amazonie, les forts niveaux de concentration des produits d'oxydation de l'isoprène MACR et MVK sont des éléments supplémentaires en faveur de l'hypothèse d'une sous-estimation de la concentration en radical OH par les modèles plutôt que qu'une surestimation par les mesures. Cependant, lorsque l'on contraint les modèles avec les concentrations mesurées en HO<sub>2</sub>, les concentrations en radicaux OH sont mieux modélisées.

Par ailleurs, lorsque l'on contraint le modèle avec les concentrations en radical OH aucune amélioration significative n'est notée concernant la modélisation de HO<sub>2</sub>. On peut en déduire qu'il manque des sources de HO<sub>2</sub> dans le mécanisme du modèle pour ce type d'environnement.

Les concentrations des radicaux hydroperoxydes (HO<sub>2</sub>) semblent plutôt mieux modélisées que les radicaux hydroxyles (OH), si on se réfère aux données du Tableau 10. Sur les campagnes PROPHET et AEROBIC, le ratio entre les concentrations observées et modélisées du radical HO<sub>2</sub> est respectivement de 0,85, valeur de la première campagne, et varie entre 0,1-1,7 pour la seconde, ce qui illustre une relativement bonne modélisation de ce radical. Ceci doit cependant être considéré avec prudence sachant que cette mesure est délicate et soumise à des interférences. En effet, les mesures des concentrations de HO<sub>2</sub> sont réalisées par conversion de HO<sub>2</sub> en OH après réaction avec NO dans l'instrument LIF-FAGE. Or, il a été montré que la conversion des radicaux peroxydes (RO<sub>2</sub>) issues de la réactivité des radicaux OH avec des alcènes biogéniques pouvait aussi générer une interférence non négligeable. Il est donc fort probable que les concentrations mesurées HO<sub>2</sub> soient surestimées. Durant les campagnes BEARPEX et CABINEX, les valeurs des concentrations en HO<sub>2</sub> corrigées de cette interférence étaient en général inférieures aux valeurs données par la modélisation. La connaissance des mécanismes réactionnels de l'oxydation des COVB, des sources ou puits y compris multiphasiques, des espèces radicalaires impliquées, et leur incorporation dans les modèles ainsi que la caractérisation poussée des mesures des radicaux OH et HO<sub>2</sub> et de leurs potentielles interférences sont absolument indispensables pour progresser dans la connaissance et la description des processus photochimiques.

### ***3. Formation et vieillissement des AOS***

Au cours des 30 dernières années, l'étude de la formation de nouvelles particules (NPF) en milieu forestier a permis d'observer deux types d'épisodes, les diurnes ou les nocturnes. Dans la majorité des études, des épisodes diurnes ont été observés (Hallquist et al., 2009; Kanawade et al., 2011; Kulmala et al., 2013; Mäkelä et al., 1997; Martin et al., 2010; Yu et al., 2015), quelques études seulement relatent l'observation d'épisodes nocturnes (Junninen et al., 2008; Kammer et al., 2018; Ortega et al., 2012; Svenningsson et al., 2008). Les épisodes diurnes de NPF sont reliés à des processus physico-chimiques impliquant l'acide sulfurique et d'autres composés comme les amines, l'ammoniac ou encore des composés organiques (Andreae, 2013). Des études récentes ont montré, en milieux forestiers, l'implication des HOM et de composés extrêmement peu volatils (ELVOC) issus de la photo-oxydation des COVB en plus



de l'acide sulfurique dans les processus de NPF (Bianchi et al., 2019; Brüggemann et al., 2017; Ehn et al., 2014; Mutzel et al., 2015; Tröstl et al., 2016). Les épisodes nocturnes ont souvent été observés dans le cas d'environnements sous l'influence de masses d'air anthropiques (concentrations en  $\text{NO}_x$  élevées). Pourtant, des épisodes nocturnes de NPF ont été récemment observés en forêt des Landes par Kammer et al. (2018), dans des conditions de faibles concentrations en  $\text{NO}_x$  (<2,5 ppb). Dans le cas des environnements forestiers, le nombre ainsi que la vitesse de grossissement des particules lors des épisodes nocturnes sont plus importants que lors des études de NPF diurnes, illustrant que d'autres processus sont probablement impliqués. Il a été montré que ces épisodes de NPF nocturnes étaient sûrement liés à des concentrations élevées de COVB, correspondant à des températures plus élevées (des émissions plus fortes et une stabilité atmosphérique plus grande), et que les produits d'oxydation des COVB étaient probablement impliqués dans le mécanisme (Junninen et al., 2008; Kammer et al., 2018; Ortega et al., 2012; Svenningsson et al., 2008). L'hypothèse d'une nucléation homogène impliquant que des espèces organiques semblables à celles montrées en chambre de simulation atmosphérique par Kirkby et al. (2016) est envisagée. Cependant, elle n'a à ce jour pas encore été mise en évidence par des mesures sur le terrain.

L'analyse de la composition chimique des particules prélevées lors d'épisodes de formation d'AOS en milieux forestiers a permis de corroborer l'implication des COVB dans leurs processus de formation. Des produits d'oxydation des COVB utilisés classiquement comme traceurs tels que l'acide pinique ou le MBTCA ont été identifiés dans des aérosols ambiants prélevés au sein de différentes forêts (Capes et al., 2009; Freney et al., 2018; Gómez-González et al., 2012; Kourtchev et al., 2016; Plewka et al., 2006). Dans leur étude réalisée sur un site forestier situé au nord de la Belgique, Gómez-González et al. (2012) ont quantifié que les produits d'oxydation des monoterpènes, utilisés comme traceurs, représentent seulement 5,3% de la masse totale de l'aérosol prélevé. Cette faible fraction s'explique par la grande diversité des COV émis ou présents sur le site, des oxydants et donc des produits d'oxydations de ces précurseurs, ainsi que la présence de particules primaires potentiellement diversifiées aussi, rendant la composition de l'aérosol atmosphérique très complexe. On estime actuellement que plus de 10000 composés peuvent être présents dans la fraction « aérosols organiques » des aérosols (Hamilton et al., 2004). Cela traduit la diversité de la complexité des processus physico-chimiques impliqués dans la formation des particules et lors leur évolution au sein de l'atmosphère (paragraphe IV de ce chapitre).

#### 4. Cas de la forêt des Landes

La forêt des Landes de Gascogne, qui s'étend sur trois départements : la Gironde, les Landes et le Lot-et-Garonne, est en partie d'origine naturelle. Des massifs recouvrant environ 200000 ha était déjà présent il y a 2000 ans. Ces massifs étaient présents à proximité de Lacanau, Arcachon, La Teste de Buch ou encore Biscarosse. Sous le second empire, l'État souhaite assainir la région alors marécageuse et fixer les dunes mobiles. Le pin maritime, essence endémique des forêts naturelles, est alors planté massivement sur une superficie de près de 1 million d'hectares. La forêt des Landes est l'une des plus grandes forêts d'Europe aujourd'hui.

La forêt des Landes est une forêt monospécifique de pins maritimes (*Pinus pinaster*). Ce dernier devrait dominer les émissions de COVB sur le site de mesure. Par ailleurs, d'autres végétaux constituant de l'écosystème sont présents. L'inter-rang est composé majoritairement de trois espèces : l'ajonc nain (*Ulex europea*), la bruyère commune (*Calluna vulgaris*) et la molinie (*Molinia caerulea*). La fougère aigle (*Pteridium aquilinum*) se retrouve de manière localisée sur la parcelle d'étude (Kammer, 2016). Les pins maritimes, même si ses émissions en COVB ont été peu étudiées, sont reconnus comme de forts émetteurs de monoterpènes (Aydin et al., 2014; Simon et al., 1994). C'est une espèce capable de stocker les terpènes qu'elle synthétise, l'émission sera donc essentiellement dépendante de la température de surface de la plante –voir paragraphe I.2.b.

La forêt est faiblement soumise aux apports anthropiques, la ville la plus importante étant Bordeaux, située en bordure nord - est de la forêt des Landes. Soumise à un fort ensoleillement, favorisant les réactions photochimiques, et aux apports atmosphériques océaniques (embruns) de l'océan Atlantique, la forêt des Landes réunit un maximum de conditions favorisant la formation d'AOS. En effet, les embruns peuvent jouer un rôle de support physique pour la condensation d'espèces volatiles, mais peuvent aussi participer au travers de réactions hétérogènes à la formation de composés de poids moléculaire élevés, comme les organosulfates (Duporte, 2014; Surratt et al., 2008). La forêt des Landes constitue donc un écosystème idéal et simplifié puisque les émissions potentielles de COV dans l'atmosphère sont largement dominées par les émissions du pin maritime et qu'elle est que peu influencée par les émissions anthropiques. De plus, la prédominance d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -pinène dans les émissions du pin maritime, considérés comme des précurseurs modèles d'AOS, sont actuellement les mieux documentés sur la formations d'AOS (Hallquist et al., 2009). L'ensemble de ces éléments fait que la forêt des Landes apparait comme un écosystème

pertinent pour l'étude *in situ* des processus liés aux émissions de COVB et de formation d'AOS biogéniques.

Seules trois études sur les COVB ont été menées en forêt des Landes. La première étude a été réalisée dans le cadre de la campagne ATILA, sur un site reculé loin des activités anthropiques. Des mesures de concentrations en  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène en air ambiant ont été menées en septembre 1984. Les concentrations des deux composés étaient similaires, avec une concentration maximale nocturne comprise entre 2 et 4 ppbv (Riba et al., 1987). La seconde a montré que le pin maritime (*Pinus pinaster* 'Aiton') présent en forêt des Landes était émetteur de monoterpènes et majoritairement d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -pinène (Simon et al., 1994). La troisième étude a été réalisée dans le cadre du projet Landex épisode zéro, sur une parcelle de pins maritimes à Salles (Bilos). Des mesures de concentrations en COVB y ont été réalisées, la prédominance d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -pinène dans la masse d'air a été vérifiée à des concentrations pouvant atteindre jusqu'à 35 ppb pour la somme des deux monoterpènes (Kammer, 2016; Kammer et al., 2018). Ces études permettent donc de montrer que la forêt des Landes est une source considérable d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -pinène, précurseurs reconnus d'AOS. L'influence de la forêt landaise s'étend d'ailleurs au-delà de la forêt elle-même. Il a été montré récemment que les émissions de la forêt affectent fortement les concentrations en COVB sur un site rural situé à 70 km au sud-est des Landes (Detournay et al., 2013).

Comme mentionné au-dessus (V.3), des épisodes de NPF nocturnes ont été observés (projet Landex épisode 0). Les conditions météorologiques favorisant ces épisodes ont pu être caractérisées au début de l'été 2015 : une température élevée et un ensoleillement important durant la journée précédant l'évènement, des concentrations élevées en monoterpènes, une humidité relative et une vitesse de turbulence ( $u^*$ ) faible, traduisant une stratification de la couche limite nocturne, durant la nuit de l'épisode de NPF. Il est à noter qu'une anti-corrélation entre les concentrations en monoterpènes et la concentration en ozone a été constatée, suggérant que l'ozonolyse des monoterpènes pouvait contribuer à la formation nocturne de nouvelles particules. L'étude de la variation du rapport entre les concentrations en  $\alpha$ - et en  $\beta$ -pinène, la mesure du pinonaldéhyde et de la nopinone en phase gazeuse ainsi que l'analyse chimique des aérosols ont permis de ressourcer l'hypothèse de la forte implication de l'ozonolyse de l' $\alpha$  et du  $\beta$ -pinène dans les épisodes nocturnes de NPF en forêts des Landes (Kammer et al, Submitted). Toutefois, l'implication d'autres précurseurs dans ces processus de NPF nocturnes, leur impact sur la chimie en phase gazeuse au sein de l'atmosphère n'a pas été évalué.

## **VI. Objectifs du projet de thèse et démarche retenue**

### **1. Objectifs du projet de thèse**

Ce travail de thèse est une partie centrale du projet national coordonné LANDEX, qui réunit un consortium interdisciplinaire de 13 laboratoires français, coordonné par le laboratoire EPOC. L'objectif général du projet LANDEX est l'étude de la formation d'AOS d'origines biogéniques en forêt des Landes. Parmi les différentes techniques complémentaires mises en œuvre par les partenaires, la caractérisation des niveaux de concentrations en air ambiant des COV biogéniques émis, par la forêt des Landes, constitue le contenu principal de ce travail de thèse, dans l'objectif d'étudier la réactivité de ces COVB avec les différents oxydants atmosphériques impliqués et de faire le lien avec la formation d'aérosols organiques secondaires, par la caractérisation chimique des particules qui sera réalisée, par la suite, par la mesure de traceurs et marqueurs spécifiques.

La stratégie de mesure mise en œuvre dans le cadre de cette thèse propose de se focaliser sur les questionnements suivants, afin de contribuer à une meilleure connaissance de l'une des préoccupations majeures en lien avec la qualité de l'air et le changement climatique :

- Quels sont les principaux paramètres décrivant, en période estivale, la variation des concentrations des composés organiques volatils biogéniques, lors des échanges biosphère-atmosphère ?
- Quels sont les principaux précurseurs et les conditions les plus favorables à la formation d'AOS dans une forêt de pins maritimes ?

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

- Améliorer la caractérisation des émissions de polluants (identification des sources, quantification des émissions, mécanismes de formation tels que la nucléation), pour les polluants réglementés (l'ozone et les particules fines dont l'AOS dans notre cas) et émergents (comme l'AOS).
- Développer les connaissances sur la transformation rapide des polluants en champ proche de leur source d'émission, en particulier pour former des particules secondaires, notamment au sein de la canopée (incluant la réactivité des COVB avec le radical OH ou l'ozone, et les produits d'oxydation formés)

- Mieux caractériser les précurseurs de polluants secondaires, comme l'ozone ou les AOS dans notre étude, pour les intégrer dans l'évaluation environnementale.

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

## *2. Démarche de la thèse*

La démarche de la thèse s'articule autour de la participation à une campagne de mesure du projet LANDEX épisode 1 2017 qui a eu lieu sur le site de l'infrastructure européenne ICOS de surveillance des gaz à effet de serre (Integrated Carbon Observation System) situé à Bilos sur la commune de Salles (à 50 km au sud-ouest de Bordeaux), lors de l'été 2017 (mi-juin-fin juillet).

Au cours de cette campagne intensive, un large panel d'instruments a été déployé par les différents partenaires, réunissant des mesures en ligne et en temps quasi-réel, couplées à des prélèvements permettant des analyses ultérieures en laboratoire par les méthodes analytiques les plus performantes.

La stratégie de ce travail de thèse structurée en 3 étapes :

- (1) Préalablement à la campagne de mesure, il a été nécessaire de réaliser le développement métrologique d'un analyseur chromatographique en phase gazeuse dédié à la mesure de 20 COVB d'intérêts pour le site de mesure en forêts des Landes, i.e. les monoterpènes émis les plus abondamment par les pins maritimes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène,  $\Delta^3$ -carène, myrcène et limonène) mais aussi d'autres isomères d'intérêts, ainsi qu'un sesquiterpène ( $\beta$ -caryophyllène), des COVB oxygénés primaires ou des produits d'oxydations des monoterpènes (nopinone). Une méthodologie pour l'étalonnage de ces 20 composés a également été mise au point. Cette méthode a permis d'obtenir une mesure en ligne avec une résolution temporelle de l'ordre de l'heure et une spéciation précise des différents COVB.
- (2) Pendant la campagne de mesure, l'instrument et la mesure des COVB a pu être mise en œuvre. La caractérisation des COV a été complétée par la mesure à l'aide de deux spectromètres de masse à temps de vol à transfert protonique (PTR-ToF-MS) et par deux autres chromatographes en phase gazeuse couplés à des détecteurs à ionisation de flammes (GC-FID). La complémentarité de ces cinq instruments de mesures a

fourni une liste très complète de traceurs gazeux permettant de distinguer les sources de COV (anthropiques vs biogéniques) leur évolution au cours de la campagne ainsi que celle de leurs principaux produits d'oxydation.

- (3) Suite à la campagne de mesure, l'exploitation des données acquises ainsi que la confrontation avec d'autres mesures ou données complémentaires a pu être menée à bien. En particulier, la caractérisation chimique des masses d'air étudiées et leur contenu en COVB ont été investigués à la lumière (i) d'analyses poussées des trajectoires de ces masses d'air et des données météorologiques locales, (ii) des mesures ou d'estimations par le calcul des concentrations en oxydants atmosphériques ( $O_3$ , OH et  $NO_3$ ), dans l'objectif de décrire la réactivité des COVB sur le site forestier de Bilos et leur rôle dans la formation d'AOS.

## Chapitre 2 : matériels et méthodes

### I. Site de mesure

#### 1. Description du site de mesure

La campagne de mesure du projet Landex épisode 1 2017 a eu lieu dans la forêt des Landes de Gascogne, plus précisément à 50 km au Sud-Ouest de Bordeaux sur le site de Bilos sur la commune de Salles (44°29'39.69"N, 0°57'21.75"O, 37 m au-dessus du niveau de la mer). Le site est une parcelle de pins maritimes (*Pinus pinaster* 'Aiton'), sans relief important et d'une superficie d'environ 30,2 ha (570 x 530 m), semée en juillet 2004. Le schéma sylvicole suivi sur la parcelle est détaillé par Moreaux et al. (2011). Les arbres mesuraient en 2017 environ 10 m. Les sous-bois ont déjà été décrits par Kammer (2016) ; l'ajonc nain (*Ulex europae*), la bruyère commune (*Calluna vulgaris*), et la molinie (*Molinia caerulea*) sont toujours présents et l'aire de la fougère aigle (*Pteridium aquilinum*) a augmenté entre 2015 et 2017. Le sol sur le site est un podzol (Baize et Girard, 2008) caractéristique des Landes de Gascogne. C'est un sol acide peu favorable à l'activité microbienne et ainsi à l'émission d'oxydes d'azote. Le climat sur le site est un climat océanique altéré selon Joly et al. (2010), cohérent avec la proximité de l'Océan Atlantique (23 km).

Sur le site, une station intégrée depuis plusieurs années au réseau européen ICOS de mesure de flux des gaz à effet de serre (ozone et CO<sub>2</sub>) à 10 et 15 m au-dessus du sol (Station ICOS-Ecosystèmes, responsable Denis Loustau, INRA), est également implanté.

#### 2. Choix de la période d'étude : conditions météorologiques

Dans le cadre de la thèse de Kammer (2016), une étude statistique a été menée afin de déterminer la période la plus favorable à l'étude de la formation d'AOS biogéniques sur le site de Bilos. Les critères recherchés pour cette période sont : (1) des émissions maximales en COVB et (2) une activité photochimique la plus intense possible, afin de maximiser les concentrations en précurseurs d'AOS et en oxydants.

Le pin maritime est une espèce capable de stocker les monoterpènes (Chapitre 1.II.2.b), ses émissions sont donc dépendantes de la température, même si des perturbations comme le stress hydriques ou la présence de parasites peuvent les modifier (Aydin et al., 2014; Blanch et al., 2012; Simon et al., 1994; Tholl, 2015). En outre, la photochimie est plus intense lors d'épisodes de fort ensoleillement. Il s'est donc agi de déterminer la période de l'année présentant à la fois des températures élevées et un fort rayonnement solaire. A partir de six

années de mesures météorologiques sur le site de Bilos de 2005 à 2010, il a été déterminé que les mois de juin, juillet, août et septembre étaient les plus favorables pour ce type d'étude (Kammer 2016).

Une analyse de l'origine des masses d'air sur cette période a également été effectuée grâce à des calculs de rétro-trajectoires utilisant le modèle HYSPLIT (Hybrid Single Particle Integrated Trajectory Model) et la base de données météorologiques GDAS (Global Data Assimilation). Cette analyse a été effectuée sur les quatre mois les plus favorables de 2005 à 2013. Il a été déterminé que 59% des masses d'air étaient d'origine océanique (vent d'ouest) et que 23% pouvaient être impactées par les émissions de l'agglomération bordelaise (vent d'ouest-nord) qui est la principale source anthropique à proximité de la forêt des Landes. Au vu de l'ensemble de ces éléments et en tenant compte de la fermeture annuelle universitaire au cours du mois d'août, il a ainsi été décidé que la campagne intensive du projet LANDEX serait menée durant les mois de juin et de juillet 2017.

## **II. Description de l'instrumentation déployée**

Dans cette section, seuls les instruments déployés lors de la campagne Landex épisode 1 2017 par les équipes de l'IMT Lille Douai et du laboratoire EPOC seront présentés, puisque ce sont ceux dont les mesures sont en lien direct avec ce travail de thèse.

### ***1. Techniques de caractérisation de la phase gazeuse***

#### ***a. Mesure de l'ozone***

Deux appareils ont été déployés lors de cette campagne : un analyseur O342e (Environnement SA) et un analyseur APOA-370 (HORIBA) pour mesurer la concentration en ozone.

L'analyseur APOA-370 (HORIBA) a été déployé dans le camion BARRACUDA du laboratoire EPOC. Il a fourni une mesure de la concentration en ozone ambiant au sein du couvert de la forêt toutes les 15 minutes à une hauteur d'environ 5,5m, et possède une limite de détection de 0,05 ppb ( $3\sigma$ ) et une incertitude de mesure de  $\pm 2,5\%$  de la pleine échelle soit  $100 \pm 2,5$  ppb.

L'analyseur O342e (Environnement SA) a été associé au dispositif de prélèvement multi-hauteur déployé par l'IMT Lille Douai et présenté dans le paragraphe III de ce chapitre. Il a une limite de détection de 0,3 ppb ( $3\sigma$ ) pour une mesure intégrée sur 20 secondes.

Le principe de ces deux instruments repose sur l'absorption du rayonnement UV par l'ozone, dont le schéma de principe est décrit sur la Figure A4 - 1. La concentration de l'ozone est déterminée en comparant l'intensité incidente de la source lumineuse (lampe à vapeur de



mercure basse pression) à 253,65 nm par rapport à l'intensité mesurée après passage dans la cavité avec l'échantillon. Afin de limiter les interférences avec d'autres composés pouvant également absorber le rayonnement à cette longueur d'onde (ex : composés aromatiques) une mesure de l'air sans ozone (élimination à l'aide d'un élément chauffé) est effectuée. La valeur obtenue est alors soustraite afin d'obtenir la concentration réelle en ozone dans l'air analysé. Les deux instruments ont été étalonnés avant la campagne selon les recommandations du Laboratoire Centrale de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LSCQA).

#### ***b. Mesure des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)***

Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) ont été mesurés à l'aide d'un analyseur à chimiluminescence (APNA 370, HORIBA), déployé par le laboratoire EPOC, dont le schéma de principe est décrit sur la Figure A4 - 2. Cet instrument permet de mesurer NO et NO<sub>2</sub>. L'instrument fonctionne en deux temps. Dans un premier temps, il permet la mesure la concentration en NO présent dans l'air échantillonné. Pour ce faire, de l'ozone formé par un générateur d'ozone est introduit en excès afin d'oxyder toutes les molécules de NO en NO<sub>2</sub>. Les molécules de NO<sub>2</sub> formées par cette réaction sont alors dans un état excité. Lors de leur retour rapide à l'état fondamental, elles émettent chacune un photon. L'intensité lumineuse générée permet de déduire la concentration en NO dans l'air. Dans un second temps l'échantillon passe dans un four au molybdène dans lequel NO<sub>2</sub> est réduit en NO. La concentration en NO est alors de nouveau mesurée. Elle correspond à la concentration en NO<sub>x</sub> soit NO + NO<sub>2</sub>. La concentration en NO<sub>2</sub> résulte de la soustraction la seconde mesure à la première mesure de la concentration en NO. Par ailleurs, au sein du four au molybdène d'autres espèces nitrées peuvent être réduites et induire une interférence, souvent mineure, sur la mesure de la concentration en NO<sub>2</sub>. La résolution temporelle maximale de l'instrument est de 1 s mais les mesures étaient moyennées toutes les 15 minutes pour cette campagne; sa limite de détection et l'incertitude de mesure sont respectivement de 0,5 ppb (3σ) et de 2,5 ppb pour 100 ppb. L'instrument a été étalonné avant la campagne selon les recommandations du LSCQA.

Un analyseur CAPS NO<sub>2</sub> (Aérodynne research) a été associé au dispositif de prélèvement multi-hauteur déployé par l'IMT Lille Douai et présenté dans le paragraphe III de ce chapitre. Le principe de cet instrument repose sur l'absorption du rayonnement par NO<sub>2</sub> à 450 nm. La concentration de NO<sub>2</sub> est déterminée en comparant l'intensité lumineuse incidente de la diode à 450 nm à l'intensité mesurée après passage dans la cavité. Un schéma de principe est présenté sur la Figure A4 - 3. Son temps de réponse est inférieur à la seconde et sa limite de détection (3σ) est d'environ 0,3 ppb pour un temps d'intégration de 1 s. La résolution

temporelle de l'appareil a été ajustée à 1 minute dans notre cas. Le dispositif CAPS a été étalonné avec un étalon certifié par le LNE à  $190 \pm 3$  ppb ( $2\sigma$ ).

### *c. Mesure du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)*

La mesure du SO<sub>2</sub> a été réalisée avec un analyseur à fluorescence UV (Teledyne API, T100U). Les molécules de SO<sub>2</sub> sont amenées à un état excité à l'aide d'un rayonnement d'excitation dans le domaine de l'UV (214 nm). Lors de leur retour à l'état fondamental les molécules émettent un rayonnement de fluorescence détecté à une longueur d'onde de 330 nm. L'intensité du rayonnement de fluorescence est proportionnelle à la concentration. On obtient de la mesure de l'intensité lumineuse la concentration en SO<sub>2</sub>. L'analyseur est utilisé à une résolution temporelle d'une minute. Il a une limite de détection de 0,1 ppb ( $3\sigma$ ). L'instrument a été étalonné avant la campagne selon les recommandations du LSCQA.

### *d. Caractérisation des COV*

#### *1) Mesure par GC-FID en ligne*

Le dispositif déployée lors de la campagne de mesure est composé de :

- Un GC-FID en ligne dit « BVOC » : ce chromatographe permet de suivre l'évolution des concentrations en COVB, dont principalement les monoterpènes et sera présenté en détail dans le Chapitre 3.
- Un GC-FID en ligne « hydrocarbonés non méthanique » dit « HCNM » : ce chromatographe permet de suivre l'évolution temporelle des concentrations de composés hydrocarbonés (de 2 à 12 atomes de carbone).
- Un GC-FID en ligne dit « COVO » : ce chromatographe permet de suivre l'évolution des concentrations en COV Oxygénés (de 2 à 8 atomes de carbone).

Les méthodes utilisées pour les mesures des composés hydrocarbonés et des COVO ont été développées au sein de l'équipe SAGE de l'IMT Lille Douai avant ce travail de thèse.

#### *a) Description et caractéristiques du GC-FID « HCNM »*

L'analyse des composés hydrocarbonés non méthanique (HCNM) a été développée au cours de la thèse de C. Badol (2005), pour le suivi en ligne de 40 composés hydrocarbonés de 2 à 9 carbones (Badol et al., 2004). Elle a été optimisée depuis, notamment au cours de la thèse d'A. Detournay (2011), elle permettait alors le suivi de 54 composés de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>. Lors du déploiement au cours de la campagne d'observation, elle a permis le suivi de 65 composés de C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>. Cette chaîne de mesure a la particularité de posséder deux colonnes chromatographiques (CP Sil 5 CB, 50 m x 0,25 mm x 1,0 µm; Plot Alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 50 m x 0,32 mm x 5 µm), permettant de couvrir une large gamme de composés. Un système

de commutation pneumatique permet de commuter et de diriger le flux des composés élués à la sortie de la colonne chromatographique CP Sil 5 CB vers la colonne  $Al_2O_3$  dans un premier temps puis directement vers le détecteur FID dans un second temps. Ce fonctionnement permet de séparer au mieux les COV les plus lourds ( $C_6-C_{14}$ ) à l'aide de la première colonne, des composés plus légers ( $C_2-C_5$ ) par la seconde (Figure 2 – 1).

Les composés suivis grâce à cette chaîne analytique et leur limite de détection (LD) sont présentés dans le Tableau 2 – 1. Le dispositif « HCNM » a été étalonné à l'aide de la bouteille d'étalons certifiée contenant 33 COV (NPL D09 0451, 2016), sa composition est donnée dans le Tableau 5A – 1. L'incertitude associée à la mesure de ces COV a été calculée en considérant les incertitudes associées à la précision de la mesure (reproductibilité et limite de détection) et la justesse de la concentration de l'étalon utilisé. Le calcul de l'incertitude est détaillé en Annexe 6. L'incertitude moyenne constatée sur les mesures lors de la campagne Landex épisode 1 est comprise entre 9 et 51% pour les composés légers ( $C_2-C_5$ ) et de 20 à 120 % pour les composés lourds ( $C_6-C_{14}$ ). Les fortes incertitudes constatées pour les composés lourds s'explique par des concentrations mesurées proches de leurs limites de détection (Chapitre 4. III).

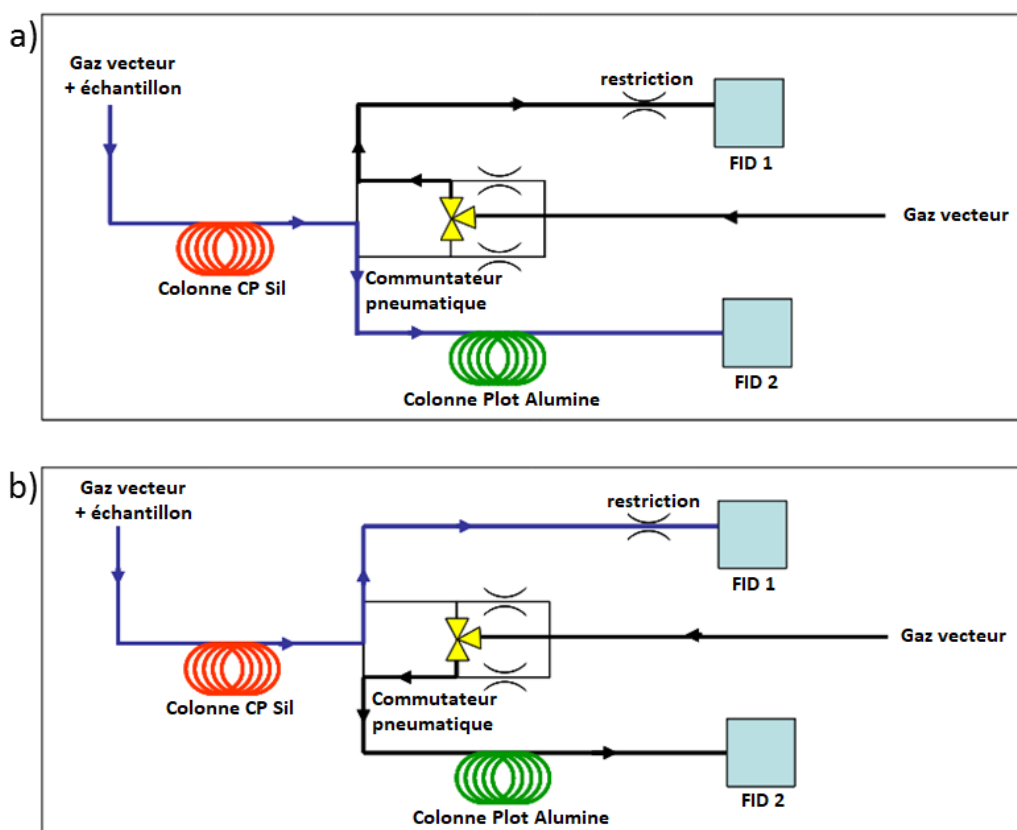


Figure 2 - 1. Schémat du système de commutation entre les colonnes utilisées sur le GC-FID en ligne HCNM, (A) situation avant commutation, (B) situation après commutation (Detournay, 2011)

Tableau 2 - 1. Liste des composés suivis à l'aide de la chaîne analytique « HCNM » lors de la campagne LANDEX épisode 1 2017

Composés	LD (ppt)	Composés	LD (ppt)
éthane	50	2,4-diméthylpentane	8
éthylène	50	2,2,3-triméthylbutane	10
propane	25	benzène	10
propène	25	3,3-diméthylpentane	10
acétylène	25	cyclohexane	10
isobutane	15	2-méthylhexane	8
butane	15	2,3-diméthylpentane	10
trans-2-butène	20	isooctane	6
1-butène	20	heptane	6
isobutène	20	toluène	6
cis-2-butène	20	octane	6
isopentane	15	chlorobenzène	8
propyne	20	éthylbenzène	6
pentane	15	m+p-xylène	6
1,3-butadiène	20	styrène	6
3-méthyl-1-butène	10	o-xylène	6
trans-2-pentène	10	nonane	6
2-méthyl-1-butène	10	isopropylbenzène	6
1-pentène	10	n-propylbenzène	6
cis-2-pentène	10	4-éthyltoluène	6
2-méthyl-2-butène	10	1,3,5-triméthylbenzène	6
2,2-diméthylbutane	10	2-éthyltoluène	6
butyne	10	1,2,4-triméthylbenzène	6
isoprène	10	nC10	6
cyclopentène	25	1,3-dichlorobenzène	6
cyclopentane	10	1,2,3-triméthylbenzène	6
2,3-diméthylbutane	10	1,2-dichlorobenzène	10
2-méthylpentane	10	n-butylbenzène	6
3-méthylpentane	10	undécane	6
hexène	10	dodécane	6
hexane	8	nC13	6
2,2-diméthylpentane	10	nC14	6

*b) Description et caractéristiques du GC-FID « COVO »*

L'analyse des composés organiques volatils oxygénés a été développée plus récemment dans le cadre de la thèse de J.Roukos (2009). Elle permettait le suivi du toluène, de 3 composés nitriles et de 14 COVO (Roukos et al., 2009). Depuis ce premier développement, le système de séchage de l'air échantillonné a été modifié. Actuellement, un piège permettant la condensation de la vapeur d'eau, refroidi à -30°C, est utilisé afin de limiter très

significativement la quantité d'eau introduite dans le système analytique. La colonne utilisée est une colonne polaire CP-Lowox (30 m x 0,53 mm x 10 µm). Elle a permis, lors de la campagne Landex épisode 1 2017, le suivi de plusieurs cétones, alcools et aldéhydes de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> dont les limites de détection sont reportés dans le Tableau 2 - 2. L'étalonnage de l'instrument a été réalisé au début, au milieu et en fin de campagne, à l'aide d'un étalon certifié (fournisseur : Appel-Rimer), contenant 14 COV détaillé dans le Tableau A5 - 2. L'incertitude associée aux mesures des COVO a été calculée avec la même méthodologie que les « HCNM ». Les incertitudes relatives moyennes pour les mesures réalisées au cours de la campagne Landex épisode 1 2017 varient de 13 à 116%. De même que pour les composés analysés sur la chaîne « HCNM » les incertitudes relatives les plus élevées sont observées pour les composés dont la concentration est plus faible (e.g. benzaldéhyde, méthacroléine) (Chapitre 4.III).

**Tableau 2 - 2. Composés suivis à l'aide de la chaîne analytique « COVO »**

Composés	LD (ppt)	Composés	LD (ppt)
furan	10	2-butanone	50
acétaldéhyde	25	éthanol	50
limonène	10	iopropanol	50
TAME	20	butanol	40
methacroléine	20	2-hexanone	40
acétone	50	benzaldéhyde	40
MVK (éthylacétate)	50		

Les paramètres détaillés des méthodes d'analyse utilisées sur les chaînes « HCNM » et « COVO » sont présentés dans le Tableau 2 - 3.

**Tableau 2 - 3. Paramètres des chaînes COVO et HCNM**

	HCNM	COVO
Volume d'échantillonnage	600 mL (30 min à un débit de 20 mL min <sup>-1</sup> )	405 mL (27 min à un débit de 15 mL min <sup>-1</sup> )
Système d'élimination de l'humidité	Membrane Nafion (MD-125-48 S)	piégeage à froid -30°C
Composition du piège	20 mg Carbopack B + 100 mg Carbosieve III	75 mg Carbopack X + 5 mg Carbopack B
Température de piégeage	- 30°C	10 °C
Température de désorption	300 °C	280°C
Paramètres chromatographiques	C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	
Split outlet	1,9 mL min <sup>-1</sup>	
Colonnes	CP Sil 5 BB Plot AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 m x 0,25 mm x 1,0 µm 50 m x 0,35 mm x 5 µm	CP Lowox 30 m x 0,53 mm x 10 µm
Programmation du four	54°C (10 min); 7,5 °C min <sup>-1</sup> →170°C; 7,5 °C min <sup>-1</sup> →200°C; 200 °C (10 min)	45°C (10 min); 5 °C min <sup>-1</sup> →150°C (2 min); 3 °C min <sup>-1</sup> →250°C; 250 °C (10 min)
Gaz vecteur	Helium	Helium
(Nature et pression)	45,2 psi 22,4 psi	23,2 psi
Activation de la vanne	11 minutes	
Détecteurs	FID 1 FID 2	FID
Températures	250 °C 250 °C	250 °C

## 2) Spectromètre de masse - à temps de vol - à transfert protonique (PTR-ToF-MS)

Lors de la campagne de mesure deux PTR-ToF-MS ont été déployés par les équipes de l'IMT Lille Douai (PTR-QiToF-MS, Ionicon) et du laboratoire EPOC (PTR-ToF-MS, Série 2, Kore), dont les caractéristiques sont données en annexe 4.

### a) Principe de mesure

La technique PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry) a été développée pour la mesure des espèces traces présentes en air ambiant par l'université d'Innsbruck (Lindinger et al., 1998). Pour être détectées par un spectromètre de masse, les molécules échantillonnées doivent être ionisées au préalable. La méthode d'ionisation sur les PTR-MS est une méthode dite « douce » qui s'effectue par le transfert d'un proton de l'ion hydronium vers une molécule à analyser (R) (II.R.1). Pour être ionisée, la molécule considérée doit avoir une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, soit  $166,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Ce type d'ionisation conduit à une faible fragmentation des analytes, ce qui permet d'obtenir des spectres de masse simples à analyser. Ainsi, les concentrations des composés dans l'air ambiant peuvent être suivies par le signal correspondant à la masse du composé protoné ( $R-H^+$ ).

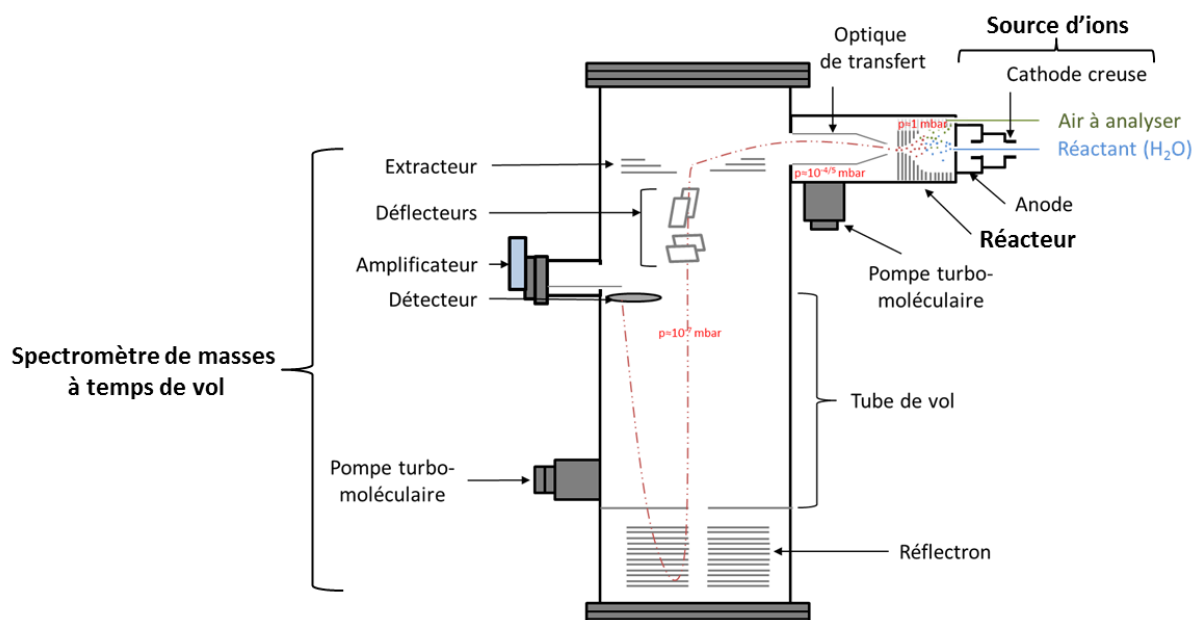


Figure 2 - 2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse - à temps de vol - par transfert de proton (PTR-ToF-MS). Les pressions indiquées correspondent au modèle Série 2, Kore. D'après (Kammer, 2016)

Le PTR-ToF-MS est composé de trois éléments principaux (Figure 2 – 2): la source d'ions hydronium, le réacteur d'échantillonnage où se produisent les réactions de transfert de protons

(PTR) et le spectromètre de masse à temps de vol (ToF-MS). La source d'ions hydronium est composée d'une bouteille d'eau pure et d'une cathode creuse couplée à une anode. La bouteille d'eau est maintenue à basse pression et à température constante permettant un apport continu en vapeur d'eau au sein de la cathode creuse. La différence de potentiel élevée entre l'anode et la cathode génère une décharge haute tension conduisant à la formation d'un plasma d'électrons dans la cathode. Les collisions entre les molécules d'eau et le plasma d'électrons permettent la formation d'une grande quantité d'ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) avec une pureté d'environ 90-95%. D'autres ions comme les ions  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}_2^+$  sont aussi formés. Le faisceau d'ions pénètre dans le réacteur d'échantillonnage où les ions hydronium réagissent alors avec les gaz traces de l'air si leur affinité protonique est supérieure à celle de l'eau. La cathode creuse et le réacteur sont maintenus à des pressions faibles de l'ordre de quelques mbar. Les analytes protonés sont accélérés au sein du réacteur en appliquant un gradient de potentiel électrique à une série de plaques électrostatiques disposées sur la longueur du réacteur. Les ions sont ainsi transférés vers la sortie du réacteur, et dirigés dans l'optique de transfert du spectromètre de masse où la pression est encore diminuée, grâce à une pompe turbo-moléculaire. L'optique de transfert sert à focaliser le faisceau d'ions. Le faisceau est alors pulsé dans le tube de vol, qui permet de séparer les ions en fonction de leur masse. En effet, les ions de même charge ont la même énergie cinétique. Cependant, leur vitesse et par conséquent leur temps de vol, varient en fonction du rapport masse /charge ( $m/z$ ) et donc en fonction de leur masse (dans le cas de la mesure par PTR-ToF-MS, la charge  $z$  est unitaire). L'un des principaux inconvénients du PTR-ToF-MS, malgré sa grande résolution en masse, est qu'il ne peut pas détecter de façon sélective les composés isomères tels que les monoterpènes ou les sesquiterpènes. Il mesure ainsi la somme de tous les composés ayant des masses exactes identiques.

La fragmentation des analytes est contrôlée et caractérisée au sein du réacteur d'échantillonnage à l'aide du ratio  $E/N$ .  $E$  représente le champ électrique au sein du réacteur ( $\text{V cm}^{-1}$ ) et  $N$  le nombre de molécules par unité de volume d'air dans le réacteur ( $\text{molécule cm}^{-3}$ ). Ce ratio représente la quantité d'énergie par unité de surface au sein du réacteur. Il est calculé selon l'équation (II.E.1) et exprimé en Townsend (Td),  $1 \text{ Td} = 1 \times 10^{-17} \text{ V cm}^{-2}$ .

$$\frac{E}{N} = \frac{V_{\text{entrée}} - V_{\text{sortie}}}{L} \times \frac{10^{-17}}{P \times 3,24 \times 10^{16}} \quad (\text{II.E.1})$$

où  $V_{\text{entrée}}$  et  $V_{\text{sortie}}$  représentent les tensions à l'entrée et à la sortie du réacteur (V),  $L$  est la longueur du réacteur (m) et  $P$  est la pression dans le réacteur (mbar).

Ce ratio contrôle la quantité de collisions entre les molécules présentes au sein du réacteur, plus il est élevé plus les analytes sont fragmentés. Il serait donc logique de travailler à un ratio E/N le plus faible possible. Cependant, il a été démontré qu'à un faible ratio E/N l'humidité de l'air échantillonné influence la réponse de l'instrument (Blake et al., 2009; Cappellin et al., 2012; Pang, 2015; Tani et al., 2003). Pour prévenir cela, le ratio E/N est généralement ajusté entre 100 et 140 Td (Brilli et al., 2011; Karl et al., 2005; Kaser et al., 2013; Michoud et al., 2017; Park et al., 2013; Ruuskanen et al., 2011; Sarkar et al., 2016). Dans le cas du PTR-ToF-MS du laboratoire EPOC, le ratio E/N est de 130 Td et pour le PTR-QiToF-MS de l'IMT Lille Douai, ce ratio a été ajusté à 131 Td.

#### *b) PTR-ToF-MS (EPOC) : calibration et incertitudes*

Le PTR-MS a été calibré pour la mesure des monoterpènes de manière régulière (fréquence 2-3 jours). La calibration de la masse  $m/z=137$  a été réalisée à l'aide d'une solution d' $\alpha$ -pinène pure déposée dans un bulleur thermostaté à 0°C, à l'aide d'un mélange d'eau et de glace. La pression de vapeur de l' $\alpha$ -pinène est entraînée puis diluée dans un flux d'azote. Le blanc instrument a été réalisé, après chaque calibration, avec un flux d'azote pur.

Le coefficient de réponse normalisé de l'instrument à la masse  $m/z = 137$  ( $S_{137}$ ) a été déterminé en nombre de coups par seconde et par ppb d' $\alpha$ -pinène et normalisé en fonction du signal à la masse 21. On peut alors déterminer la concentration des monoterpènes ([MT]) dans l'air ambiant à partir du signal mesuré normalisé ( $I(MT)_{\text{mesuré, normalisé}}$ ) dont l'on soustrait le signal du blanc ( $I(MT)_{\text{blanc, normalisé}}$ ), selon l'équation suivante (II.E.2).

$$[MT] = \frac{I(MT)_{\text{mesuré, normalisé}} - I(MT)_{\text{blanc, normalisé}}}{S_{137}} \quad (\text{II.E.2})$$

L'incertitude associée à la mesure des monoterpènes par cette méthode a été évaluée et la méthodologie utilisée est présentée en Annexe 6. L'incertitude relative moyenne observée au cours de la campagne Landex épisode 1 2017 est de 51% pour les monoterpènes.

#### *c) PTR-Qi-ToF-MS (IMT Lille Douai) : calibration et incertitudes*

Les concentrations mesurées par le PTR-QiToF-MS sont calculées (II.E.3) à partir des signaux mesurés aux masses d'intérêt, des constantes de vitesse de transfert de proton des composés ciblés (tabulées dans la littérature) et de la courbe de transmission des ions régulièrement étalonnée (fréquence de 2-3 jours). Cette courbe de transmission est étalonnée pour les masses allant de 21 à 147 Da à l'aide du dispositif de génération de gaz étalons « Gas Calibration Unit » (GCU, IONICON Analytik GmbH) et d'un mélange étalon certifié fourni



par la société IONICON (15 composés à des rapports de mélange d'environ 1 ppm, comprenant du méthanol, de l'acétaldéhyde, de l'acétone, des composés aromatiques, des chlorobenzènes, etc.). La composition exacte de l'étalon est reportée en Annexe 5. Cette approche fournit une justesse de mesure similaire à un étalonnage direct des signaux pour les composés présents dans le mélange étalon et permet également la quantification des espèces non présentes dans l'étalon avec une incertitude de mesure plus élevée, qui dépend principalement de l'erreur associée à la constante de vitesse du transfert de proton pour les espèces qui ne fragmentent pas.

Dans ce travail, seules les mesures des monoterpènes, sesquiterpènes, la somme méthylvinylcétone + méthacroléine + fragment d'ISOPOOH, le pinonaldéhyde et la nopinone seront considérées et présentées. Afin de prendre en compte leur fragmentation, les concentrations des monoterpènes et des sesquiterpènes ont été calculées, respectivement, comme la somme des concentrations déterminées aux rapports m/z 81,070 et m/z 137,132 pour les monoterpènes et aux rapports m/z 205,195 ; m/z 149,000 ; m/z 123,116 et m/z 109,102 pour les sesquiterpènes. Pour les autres composés, leur fragmentation n'est pas prise en compte, ce qui peut conduire à une sous-estimation des concentrations ambiantes.

$$[COV] = \frac{I_{RH^+}^{mesuré} T_{H_3O^+}}{I_{H_3O^+}^{mesuré} T_{RH^+}} \frac{L \times k}{\mu_0 \times N_0} \frac{N^2}{E} \quad (\text{II.E.3})$$

Avec:

$I_{H_3O^+}^{mesurée}$  et  $I_{RH^+}^{mesurée}$ , les intensités des signaux mesurés (corrigées du blanc) pour  $RH^+$  et  $H_3O^+$ ,

$T_{H_3O^+}$  et  $T_{RH^+}$ , les transmissions (calibrées) des ions  $H_3O^+$  et  $RH^+$  dans l'instrument.

k, la constante de vitesse du transfert de proton entre  $H_3O^+$  et le COV,

L, la longueur du réacteur,

N, la densité de molécules dans le réacteur,

$N_0$ , la densité de molécules dans le réacteur à 1 atmosphère et 0°C,

$\mu_0$ , la mobilité de l'ion à 1 atmosphère et 0°C,

E, la tension appliquée au réacteur par unité de longueur.

L'incertitude associée à la mesure des COV par le PTR-QiToF-MS a été évaluée selon la méthode présentée en Annexe 6. Les incertitudes relatives moyennes observées au cours de la campagne Landex épisode 1 2017 sont comprises entre 25% et 50%.

## ***2. Techniques de caractérisation de la phase particulaire***

Les différents instruments utilisés pour caractériser la phase particulaire ont été déployés par le laboratoire EPOC.

### ***a. Concentration massique***

Une microbalance électronique à élément oscillant (TEOM-FDMS 1405, ThermoFisher Scientific) a été utilisée pour mesurer la concentration massique des particules. Une tête cyclonique PM 2,5 a été utilisée afin de mesurer seulement la masse des particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$ . La mesure de la masse s'effectue à l'aide d'un élément oscillant, qui possède une fréquence naturelle propre dépendante de ses propriétés intrinsèques. Sur cet élément de forme conique repose un filtre à particules. Ce filtre retient les particules avec une efficacité supérieure à 99,97% pour les particules de diamètre aérodynamique supérieur à 0,3  $\mu\text{m}$ . La fréquence d'oscillation de l'élément est dépendante de la masse des particules prélevées. Sa fréquence diminue avec l'augmentation de la masse des particules piégées. La résolution temporelle de l'appareil est de 15 minutes et sa limite de détection est de 0,06  $\mu\text{g m}^{-3}$  ( $3\sigma$ ).

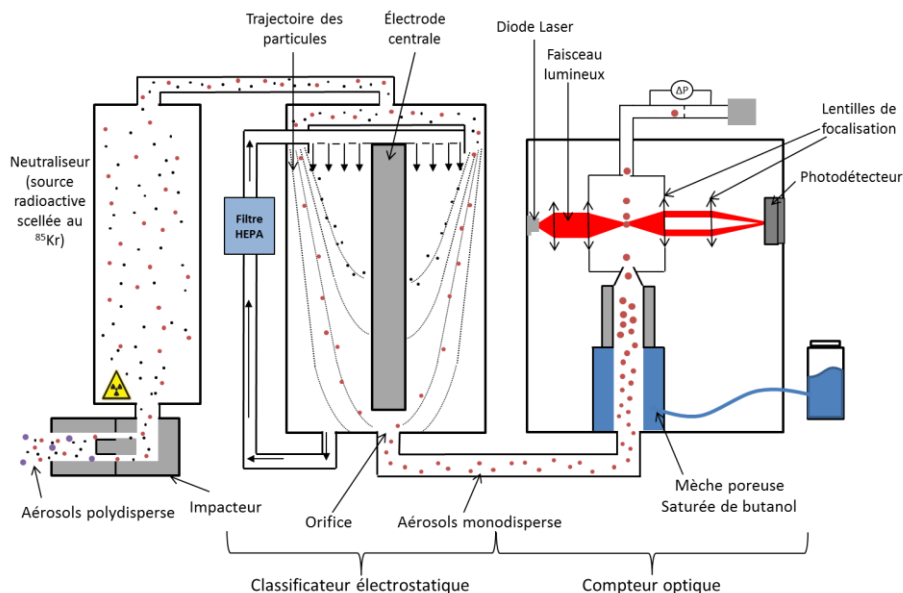
### ***b. Distribution granulométrique***

Pour identifier les épisodes de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère, il est nécessaire d'analyser la distribution granulométrique des particules atmosphériques submicroniques et son évolution temporelle (Dal Maso et al., 2005; Kulmala et al., 2004b). Pour suivre cette distribution granulométrique, un granulomètre à mobilité électrique (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer, TSI modèle 3080) a été utilisé lors de la campagne. L'appareil fonctionne en trois étapes. La première consiste à charger les particules prélevées, au sein d'un neutralisateur. Dans le neutralisateur, une source radioactive scellée de  $^{85}\text{Kr}$  émet des radiations de type  $\beta^-$  qui chargent l'atmosphère à proximité de la source. Les particules, qui sont naturellement chargées (positivement ou négativement), vont capter ces charges présentes dans l'atmosphère de l'instrument et ainsi contrebalancer leur charge naturelle pour former une distribution dipolaire à l'équilibre. La seconde étape consiste à les séparer, en fonction de leur mobilité électrique à l'aide d'un classificateur électrostatique (DMA, Differential Mobility Analyser, TSI modèle 3081). La séparation s'effectue au sein d'un cylindre qui fait office d'électrode extérieure dans lequel une électrode centrale est insérée. Les particules sont entraînées au sein de ce cylindre par un flux laminaire d'air sec, la différence de potentiel entre les deux électrodes va modifier la trajectoire linéaire des particules en une trajectoire parabolique. La différence de potentiel appliquée va permettre de

sélectionner une taille de particules, dont la trajectoire permettra d'atteindre le détecteur. Les particules de taille plus importantes vont être impactées au fond du cylindre quant aux plus petites, elles vont s'impacter sur l'électrode centrale. Les particules ainsi sélectionnées doivent être grossies afin d'être détectées pour pouvoir être comptées. Les particules traversent une mèche cylindrique évidée en son centre, l'atmosphère y est saturée en butanol. La vapeur de butanol va condenser sur les particules et les fait grossir en taille. Elles passent ensuite à travers un faisceau lumineux généré par une photodiode. A chaque fois qu'une particule passe devant le faisceau lumineux, celui-ci est diffusé et détecté à 90 degré. Les particules sont ainsi dénombrées par le compteur optique (CPC, Condensation Particle Counter, TSi modèle 3772).

Le changement du potentiel de l'électrode centrale au sein du classificateur DMA long permet de sélectionner des particules allant de 10 à 487,5 nm. Pour que le classificateur fonctionne de manière optimale le ratio entre le débit d'air prélevé et d'air sec entrainant les particules doit être de 1/10. Dans notre cas, ces débits ont été fixés à 0,5 et 5 L min<sup>-1</sup>. Afin d'éviter que l'appareil soit encrassé par des particules de grande taille, un impacteur ayant un diamètre de coupure de 1 µm a été ajouté à l'entrée de l'instrument.

L'appareil a une résolution temporelle de 10 min.



**Figure 2 - 3. Schéma de principe du granulomètre à mobilité électrique (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer, TSI modèle 3080). Le schéma comprend la description des 3 parties de l'appareil : le neutraliseur, le classificateur électrostatique et le compteur optique.**

### III. Déploiement instrumental

#### 1. Implantation sur le site de mesure

L'implantation spatiale des différentes remorques contenant des instruments déployés lors de la campagne Landex épisode 1 2017 et la localisation précises des instruments présentés précédemment est décrite sur la Figure 2 – 4.

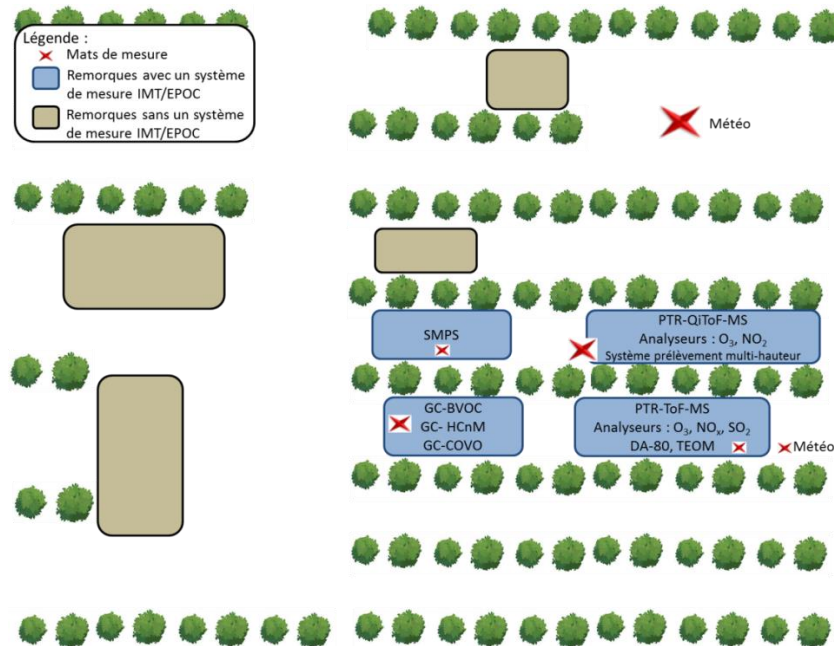


Figure 2 - 4. Localisation des instruments et mats de mesures au cours de la campagne Landex épisode 1 2017

Les trois chaînes chromatographiques « HCNM », « BVOC » et « COVO » ont été placées dans la remorque « OMEGA » de l'IMT Lille Douai. Les chaînes analytiques « HCNM » et « COVO » ont été raccordées à la même ligne de prélèvement de 15 m en sulfinert (1/4" OD) chauffée à 55°C ajustée à une hauteur de 12 m. Ces mesures se positionnent au-dessus de la canopée, elles permettent entre autre le suivi d'apports de masses d'air potentiellement anthropisées sur le site pour « HCNM » et la caractérisation des sources primaires (anthropiques ou biogéniques) et/ou secondaires (produits d'oxydation des COV ou de combustion) des COVO observables sur le site pour la chaîne « COVO ». Le débit dans la ligne est maintenu à 2 L min<sup>-1</sup> par une pompe afin d'obtenir un renouvellement d'air suffisant pour les mesures. Le GC-FID « BVOC » est connecté à une ligne de prélèvement indépendante en sulfinert (1/4" OD) chauffée à 55°C, (débit de prélèvement de 1 L min<sup>-1</sup>), qui prélève dans le couvert à une hauteur de 6 m, afin de caractériser les niveaux en COVB au sein de la forêt. Les deux lignes de prélèvement sont équipées d'un filtre à particules en inox et d'un scrubber d'ozone à l'iodure de potassium en tête de prélèvement.

Le PTR-QiToF-MS et les analyseurs de NO<sub>2</sub> et d’ozone déployés par l’IMT Lille Douai ont été installés dans la remorque de l’Institut national de l’environnement industriel et des risques (INERIS). Les trois instruments étaient reliés à un système de prélèvement séquentiel multi-hauteurs à 6 m, 8 m, 10 m et 12 m. Chaque hauteur de prélèvement correspondait à une ligne indépendante. Les quatre lignes de prélèvements en PFA étaient maintenues à un débit de 10 L min<sup>-1</sup> pour un échantillonnage haut débit et à une température de 55°C, et également équipées d’un filtre à particules en PFA en tête de ligne de prélèvement. Un dispositif de vannes solénoïdes en Téflon chauffées à 55°C, permettait de changer de ligne de prélèvement toutes les 6 minutes et d’effectuer un blanc à chaque cycle de 30 minutes.

**Tableau 2 - 4. Répartition verticale des différentes mesures réalisées par les équipes de l’IMT Lille Douai et du laboratoire EPOC**

Hauteur		Phase gazeuse	Phase particulaire	Paramètres physiques	
Au dessus de la canopée	12 m et +	COV (PTR-Qi-ToF-MS), O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> Prélèvements (6; 8; 10 et 12 m) en alternance	HCNM et COVO (2 GC-FID)		
Canopée	10 m				
Couvert	0-9 m		COVB (GC-FID) COV (PTR-ToF-MS) O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub>	DA-80 (PM <sub>2,5</sub> ), SMPS, TEOM (PM <sub>2,5</sub> )	Pression, Température, Humidité Spectroradiomètre

\*IMTLD; EPOC

Le PTR-ToF-MS, les analyseurs de SO<sub>2</sub>, d’ozone et de NO<sub>x</sub> et le TEOM déployés par le laboratoire EPOC ont été installés dans le camion laboratoire BARRACUDA. Le PTR-MS a mesuré l’air ambiant à 6 m au sein de la canopée. La ligne de prélèvement était en tube téflon non chauffée. Le débit de prélèvement était fixé à 200 mL min<sup>-1</sup>. L’installation a été modifiée au cours de la campagne, afin de permettre des mesures séquentielles de l’instrument sur une ou deux chambres d’enfermement dynamique déployées par l’IMBE (Institut Méditerranéen de Biodiversité et d’Ecologie). Ces dispositifs ont permis la mesure de taux d’émission des pins maritimes (branche et litière/sol). Le 6 juillet, la ligne de prélèvement a été reliée à la chambre d’enfermement dynamique de l’IMBE. Le 8 juillet, une vanne trois voies a été insérée afin de pouvoir alterner la mesure en l’air ambiant à 6 m et les mesures sur les chambres d’enfermement dynamique au niveau des branches ou du sol de l’IMBE. Du 13 juillet au 18 juillet à midi, le PTR-ToF-MS a prélevé de nouveau uniquement sur l’air ambiant. Le 19 juillet, une vanne automatique 6 voies a été installée permettant la mesure en alternance entre 3 chambres d’enfermement dynamique (sol, tronc et branche) et l’air ambiant sur un cycle de 4 × 7,5 minutes. Les analyseurs de SO<sub>2</sub>, d’ozone et de NO<sub>x</sub> avaient une ligne de prélèvement commune en Téflon 1/4” OD non chauffé. Les mesures ont été réalisées au

sein du couvert, à une hauteur de 6 m environ. Le TEOM a également mesuré la masse des particules au sein du couvert à une hauteur de 6 m environ.

Le SMPS a été installé dans le camion Massalia du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE). La ligne de prélèvement a été ajustée à 5 m et mise en place de sorte à limiter les pertes de particules le long de la ligne.

Sur le Tableau 2 - 5, les périodes de fonctionnement des instruments au cours de la campagne sont représentées.

**Tableau 2 - 5. Histogramme des périodes de fonctionnement des instruments durant la campagne de Landex épisode 1 2017**

Appareils de mesure	25/6	26/6	27/6	28/6	29/6	30/6	1/7	2/7	3/7	4/7	5/7	6/7	7/7	8/7	9/7	10/7	11/7	12/7	13/7	14/7	15/7	16/7	17/7	18/7	19/7	
APOA-370 O342e	[Barre bleue continue]																									
APNA-370	[Barre bleue continue]																									
CAPS NO <sub>2</sub>	[Barre bleue continue]																									
T100U	[Barre orange continue]																									
GC-FID (BVOC)	[Barre verte continue]																									
PTR-ToF-MS	[Barre orange continue]																									
PTR-QiToF-MS	[Barre verte continue]																									
GC-FID (HCnM)	[Barre rose continue]																									
GC-FID (COVO)	[Barre bleue continue]																									
TEOM-FDMS	[Barre bleue continue]																									
SMPS	[Barre orange continue]																									

Le Tableau 2 – 6 résume l'ensemble des instruments déployés par les équipes du laboratoire EPOC et de l'IMT Lille Douai avec leurs paramètres physico-chimiques évaluée et leurs paramètres de performances (résolution temporelle, limite de détection et incertitudes de mesure).

Tableau 2 - 6. Tableau récapitulatif de l'ensemble des mesures chimiques et physiques réalisées par les équipes de l'IMT Lille Douai et du laboratoire EPOC au cours de la campagne intensive Landex épisode 1 2017 et exploitées durant ce travail de thèse.

Famille	Composés	Intérêts	Instruments de mesure	Résolution (min)	Hauteur (m)	LD	Incertitudes
Oxydants	Ozone	Réactivité des COV	APOA-370	15	6	0,05 ppb	100 ±2,5 ppb
			O342e	6	6, 8 10, 12	0,3 ppb	10 ± 0,25 ppm
	NO <sub>x</sub>	Réactivité des COV	APNA-370	15	6	0,5 ppb	10 ± 0,25 ppm
	NO <sub>2</sub>	Réactivité des COV	CAPS NO <sub>2</sub>	6	6, 8 10, 12	0,3 ppb	100 ± 2 ppb
	SO <sub>2</sub>	Précurseur d'AOS	T100U	15	6	0,1 ppb	100 ±2,5 ppb
Alcanes et Alcènes	Alcanes et alcènes linéaires et ramifiés de C <sub>2</sub> à C <sub>14</sub>	Traceurs anthropiques	GC-FID (HCnM)	90	12	6-50 ppt	9-120%
Aromatiques	Aromatiques C <sub>6</sub> à C <sub>14</sub>	Précurseurs anthropiques d'AOS	GC-FID (HCnM)	90	12	6-10 ppt	20-120%
COVB	Isoprène	Précurseurs biogéniques d'AOS	GC-FID (HCnM),	90	12	10 ppt	20%
			PTR-ToF-MS,	5	6	NQ	NA
			PTR-QiToF-MS	30	6, 8, 10, 12	40 ppt	-%
	20 COVB de C <sub>10</sub> à C <sub>15</sub>	Précurseurs biogéniques d'AOS	GC-FID (BVOC),	90	6	4-20 ppt	7-150%
			PTR-ToF-MS,	5	6	0,5 ppb	4,2 ± 1,8 ppb
			PTR-QiToF-MS	30	6, 8, 10, 12	7-26 ppt	-%
COVO	MVK, MACR	Traceurs de la dégradation de l'isoprène	GC-FID (COVO),	90	12	10-50 ppt	13-116%
	Cétones, aldéhydes et alcools de C <sub>2</sub> à C <sub>8</sub>	Sources primaires biogéniques et secondaires	PTR-ToF-MS,	5	6	NQ	NA
			PTR-QiToF-MS	30	6, 8, 10, 12	5-70 ppt	-%
Particules	Particules (PM 2,5)	concentration massique des particules	TEOM-FDMS	30	6	0,06 µg m <sup>-3</sup>	
	Particules (10 - 480 nm)	Suivi formation nouvelles particules ou grossissement	SMPS	10	5		

NQ : non quantifié ; NA : Non applicable

## Chapitre 3 : Développement analytique pour la mesure des COVB en air ambiant

Les COVB dont les émissions dépendent des conditions météorologiques et du type de plantes, dominent les émissions de COV à l'échelle globale. De plus, dû à leur grande réactivité avec les oxydants atmosphériques, les COVB peuvent significativement impacter le potentiel oxydatif de l'atmosphère et conduire à la formation de polluants secondaires comme l'ozone ou les aérosols organiques secondaires. L'observation des COVB est donc cruciale pour mieux comprendre les futurs changements de la composition chimique de l'atmosphère, plus particulièrement dans un contexte de changement climatique. Toutefois, la mesure sélective de ces espèces reste difficile de par leur réactivité potentielle, la complexité de leur structure moléculaire et leur grand nombre d'isomères.

Une méthode automatique en ligne par chromatographique en phase gazeuse a été développée au sein de l'unité de recherche SAGE de l'IMT Lille Douai pour la quantification de 16 COVB ( $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène,  $\alpha$ - et  $\gamma$ -terpinène, camphène, sabinène,  $\Delta^3$ - et 2-carène, nopinone, ...) . Celui-ci est constitué d'une ligne d'échantillonnage le long de laquelle sont disposés un filtre à ozone (scrubber) et un filtre à particules, un thermodésorbteur (TD), un préleveur automatique d'air ambiant et un chromatographe en phase gaz (GC) couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID).

L'optimisation de la séparation et de la réponse aux COVB ciblés a permis de fixer les paramètres pour le TD et le GC/FID. La méthode proposée permet une séparation des COVB avec une très bonne résolution. Cependant, la séparation d'un mélange synthétique de COVB ne reflète pas la réalité de la mesure sur le terrain. Pour cela, une série de composés anthropiques pouvant interférer a été ajoutée au mélange. L'ajout de ces composés a conduit à une séparation satisfaisante, bien que la présence de certains composés anthropiques tels que l'isobutylbenzène peut conduire à invalider la mesure de composés d'intérêt comme le  $\Delta^3$ -carène.

La mesure peut aussi être perturbée par la présence d'ozone, qui peut réagir rapidement avec certains composés d'intérêt dans la ligne de prélèvement ainsi que dans le piège du TD. Pour cela un filtre à ozone (scrubber) doit être utilisé en tête de ligne. Trois scrubbers différents ont été testés sur la base d'un mélange de COVB avec et sans ozone. L'étude de l'efficacité de piégeage de l'ozone et de l'artefact de mesure des COVB a conduit à retenir le scrubber Cu/KI.



Les performances de la chaîne analytique ont ensuite été évaluées pour chaque COVB ciblé. Il a été montré que la méthode développée présente une bonne répétabilité de mesure (inférieure à 3 % en laboratoire) et ceux même à de faibles teneurs (limite de détection allant de 4 ppt pour l' $\alpha$ -pinène à 19 ppt pour le sabinène). La méthode de mesure reste linéaire sur une gamme de concentration allant jusqu'à 20 ppbv pour l'ensemble des composés ciblés, ce qui correspond aux niveaux pouvant être rencontrés en forêt des Landes (Kammer, 2016).. Les incertitudes associées à la mesure ont été évaluées selon les recommandations de l'infrastructure ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure). Ce calcul a permis de mettre en évidence que la principale source d'incertitude sur la mesure des terpénoïdes est liée à l'incertitude sur l'étalon. Pour les composés présents dans les étalons (isoprène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène,  $\Delta^3$ -carène, limonène et myrcène), l'incertitude globale est autour de 15 ppt pour des concentrations inférieures à 100 ppt et autour de 20% à 2 ppb. Pour les autres composés nécessitant la réalisation d'un mélange étalon à partir d'une solution liquide, l'incertitude associée est comprise entre 47% et 99% à 2 ppb et entre 60 et 118 ppt à 100 ppt. L'impact d'autres facteurs spécifiques comme l'intégration des pics pour les composés de temps de rétention proches ou l'utilisation d'un scrubber a aussi été évalué.

Suite à la mise au point, la méthode a été déployée avec succès au cours de la campagne terrain de LANDEX épisode 1 2017 à Bilos. La quasi-totalité des composés ciblés par la méthode a été observée avec des variabilités journalières des concentrations importantes. Les deux monoterpènes majoritairement observés sur le site sont l' $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -pinène représentant en moyenne 60% des terpénoïdes mesurés par la méthode, alors que l'isoprène représentait environ 17%.

Ce développement a été valorisé d'une part lors de deux présentations sous forme de posters au workshop « The 6th WMO-GAW Expert Workshop on Volatile Organic Compounds » (Boulder, USA, 24 - 26 Mai 2017) et à l'assemblée générale de l'European Geosciences Union (Vienne, Autriche, 8 – 13 avril 2018). D'autre part, elle a fait l'objet d'un article scientifique « Optimisation of a gas chromatographic unit for measuring BVOCs in ambient air » dans *Atmospheric Measurement Technique* (Mermet et al., 2019).



# Optimization of a gas chromatographic unit for measuring biogenic volatile organic compounds in ambient air

Kenneth Mermet<sup>1,2,3</sup>, Stéphane Sauvage<sup>1</sup>, Sébastien Dusanter<sup>1</sup>, Thérèse Salameh<sup>1</sup>, Thierry Léonardis<sup>1</sup>, Pierre-M. Flaud<sup>2,3</sup>, Émilie Perraudin<sup>2,3</sup>, Éric Villenave<sup>2,3</sup>, and Nadine Locoge<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMT Lille Douai, Univ. Lille, SAGE – Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, 59000 Lille, France

<sup>2</sup>Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, 33405 Talence Cedex, France

<sup>3</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, 33405 Talence Cedex, France

**Correspondence:** Stéphane Sauvage (stephane.sauvage@imt-lille-douai.fr) and Nadine Locoge (nadine.locoge@imt-lille-douai.fr)

Received: 4 June 2019 – Discussion started: 11 July 2019

Revised: 8 October 2019 – Accepted: 9 October 2019 – Published: 25 November 2019

**Abstract.** A new online gas chromatographic method dedicated to biogenic volatile organic compound (BVOC) analysis was developed for the measurement of a 20 BVOC gaseous mixture (isoprene;  $\beta$ -pinene;  $\alpha$ -pinene; limonene; ocimene; myrcene; sabinene;  $\Delta^3$ -carene; camphene; 1,8 cineole; terpinolene; linalool;  $\alpha$ -phellandrene; nopinone; citral;  $\alpha$ -terpinene;  $\beta$ -caryophyllene; *p*-cymene;  $\gamma$ -terpinene; and 2-carene) at a time resolution of 90 min. The optimized method includes an online Peltier-cooled thermodesorption system sample trap made of Carboxen B coupled to a gas chromatographic system equipped with a 60 m, 0.25 mm internal diameter (i.d.) BPX5 column. Eluent was analysed using flame ionization detection (FID). Potassium iodide was identified as the best ozone scrubber for the 20 BVOC mixture. In order to obtain an accurate quantification of BVOC concentrations, the development of a reliable standard mixture was also required. Quantification of BVOCs was reported with a detection limit ranging from 4 ppt for  $\alpha$ -pinene to 19 ppt for sabinene. The main source of uncertainty was the calibration step, stressing the need for certified gaseous standards for a wider panel of BVOCs. This new method was applied for the first time to measure BVOCs in a pine forest during the LANDEX episode 1 field campaign (summer 2017). All target BVOCs were detected at least once during the campaign. The two major monoterpenes observed were  $\beta$ -pinene and  $\alpha$ -pinene, representing 60 % of the measured terpenoid concentration on average, while isoprene repre-

sented only 17 %. The uncertainties determined were always below 13 % for the six major terpenes.

## 1 Introduction

Emissions of volatile organic compounds (VOCs) can impact both (i) the atmospheric oxidation capacity (Houweling et al., 1998; Lelieveld et al., 2008; Taraborrelli et al., 2012), due to the reactivity of VOCs with atmospheric oxidants such as ozone ( $O_3$ ), hydroxyl (OH), and nitrate ( $NO_3$ ) radicals (Atkinson and Arey, 2003), and (ii) the Earth's radiative balance (Gauss et al., 2006; GIEC, 2013; Hoffmann et al., 1997; Kazil et al., 2010) through the formation of ozone and secondary organic aerosols (SOAs).

Biogenic VOCs (BVOCs) represent the largest fraction of non-methane VOCs emitted in the troposphere, contributing to 75 %–90 % of the total global emissions (Guenther et al., 1995; Lamarque et al., 2010; Sindelarova et al., 2014). Global BVOC emissions are composed of 87 % terpenes (Messina et al., 2016) that cover a wide range of volatilities, including isoprene ( $C_5H_8$ ), monoterpenes ( $C_{10}H_{16}$ ), sesquiterpenes ( $C_{15}H_{24}$ ), and some oxygenated terpenoids (Kesselmeier and Staudt, 1999). Each of these groups of compounds exhibits a large number of structural isomers, with a large density of reactivity.

The impact of BVOC emissions on the carbon cycle and the atmospheric oxidant budget at both local and global

scales is currently not well understood. Indeed, reported measurements of total OH reactivity performed in ambient air have highlighted some gaps in our knowledge regarding OH sinks, especially in forested regions, where the measured OH reactivity is frequently higher than that calculated from concomitant VOC observations (Carslaw et al., 2001; Di Carlo et al., 2004; Dusanter and Stevens, 2017; Edwards et al., 2013; Griffith et al., 2013; Hansen et al., 2014; Hens et al., 2014; Stavrou et al., 2010; Tan et al., 2001; Wolfe et al., 2014; Zannoni et al., 2017). This difference reveals the presence of unmeasured OH sinks within the forest boundary layer, which may either be attributed to unidentified primary BVOC emissions (Di Carlo et al., 2004; Sinha et al., 2010), oxidation products of BVOCs (Edwards et al., 2013; Hansen et al., 2014; Lou et al., 2010; Mao et al., 2012; Zannoni et al., 2017), or both (Nölscher et al., 2012). Furthermore, in those studies, a potential underestimation of the concentration, the high uncertainties on BVOC concentrations, and ozone reactivity (when no scrubber was used) could explain this missing reactivity. Thus, speciated measurements of these compounds are important to improve our understanding of the atmospheric composition and reactivity.

During intensive field campaigns, isoprene and terpene concentrations are usually investigated using proton transfer reaction mass spectrometry, a very efficient and fast technique (with a time resolution better than 1 s); however, this method only provides information on the sum of monoterpenes (Bouvier-Brown et al., 2009; de Gouw and Warneke, 2007; Park et al., 2014; Zhou et al., 2017; Kammer et al., 2018) and sesquiterpenes (Bouvier-Brown et al., 2007, 2009; Kim et al., 2009; Park et al., 2014; Zhou et al., 2017), as it cannot distinguish individual structural isomers. This type of instrument has recently been coupled to a fast gas chromatography (GC) instrument to separate monoterpenes (Materić et al., 2015), although the feasibility for ambient measurements has yet to be demonstrated.

Detailed information regarding chemical composition may be obtained by conventional gas chromatographic methods (GC-FID or GC-MS), which can quantify individual terpene isomers (Jones et al., 2014; Hopkins et al., 2011; Pankow et al., 2012).

Ambient measurements taking advantage of gas chromatographic techniques usually report isoprene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and limonene (Apel et al., 1999; Bouvier-Brown et al., 2009; Greenberg et al., 2004, 1999; Hopkins et al., 2011; Mallet et al., 2016; Misztal et al., 2010; Saxton et al., 2007) as the major BVOCs. Only a few GC instruments have been optimized to provide a larger speciation of monoterpenes (Pankow et al., 2012; Jones et al., 2014; Hakola et al., 2006, 2017) and even fewer can provide a large speciation of both monoterpenes and oxygenated monoterpenes (Jones et al., 2014; Pankow et al., 2012) (Table 1).

Due to their high reactivity, monoterpenes and sesquiterpenes are delicate to quantify. Amongst potential artefacts, ozonolysis of monoterpenes and sesquiterpenes within the

sampling line may occur and the use of ozone scrubbers is recommended (Koppmann, 2007). Some scrubbers have already been used for BVOC measurement, such as heated stainless steel tubes (Hellen et al., 2012), copper tubes coated by potassium iodide (KI) (Saxton et al., 2007), and thio-sulfate scrubbers (Bouvier-Brown et al., 2007; Jones et al., 2014; Plass-Dülmer et al., 2002).

Conservation of air samples (in pressured gas canisters or adsorbed on cartridges) for offline analysis of monoterpenes and sesquiterpenes needs to be carefully considered (Apel et al., 1999; Greenberg et al., 2004; Misztal et al., 2010; Pankow et al., 2012). Due to their reactivity or poor stability, certified gas standard mixtures containing multiple terpenes are not readily available; hence, calibration of these gases is generally less straightforward compared with that of other non-methane hydrocarbons (HCNM). Rhoderick and Lin (2013) demonstrated that 20 L aluminium canisters with proprietary internal coatings are capable of containing gaseous monoterpenes in nitrogen without significant degradation for periods of > 250 d; however, further investigations are necessary to ensure consistency between canisters, and to test whether this level of stability may be achieved for gaseous mixtures containing both  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene. With the exception of isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene,  $\Delta^3$ -carene, myrcene, limonene, and eucalyptol, certified gas cylinders containing other terpenes are not available. To quantify other terpenes, two approaches may be used. As flame ionization detector response is a very stable and linear method, over several orders of magnitude, structure activities relationships (SAR) and the effective carbon number (ECN) can be used with a reference compound, such as toluene (Hopkins et al., 2011). Otherwise, a liquid solution of pure ( $\geq 95\%$ ) compounds can be vaporized in a gaseous flow or deposited on a clean cartridge (Bouvier-Brown et al., 2009, 2007; Hakola et al., 2017, 2006; Pankow et al., 2012).

This study reports the optimization of a fully automated online GC-FID instrument for ambient measurements of a series of 20 primary BVOCs and some of their oxidation products, including isoprene, 17 monoterpenes ( $w/3$  oxygenated species), nopinone, and  $\beta$ -caryophyllene. The choice of sampling (ozone scrubber, sampling flow rate, sampling duration) and analytical (thermodesorption temperature, GC column) parameters is discussed below. A calibration method is also proposed for BVOCs that are not available in commercial standards. The first deployment of this instrument in a pine forest during the LANDEX episode 1 campaign in summer 2017 is presented along with an evaluation of the analytical performance for every target species.

## 2 Materials and methods

The online TD-GC-FID system used in this study was composed of a 6890N gas chromatograph (Agilent) and a UNITY 1 air sampler (Markes). Ambient air was sampled through

**Table 1.** Comparison of the operation conditions (sampling method, detector, and column used) and the limit of detection (DL). For the compounds, the DL is given and the number of species follows in parentheses.

	This study	Hakola et al. (2017)	Jones et al. (2014)	Pankow et al. (2012)	Hopkins et al. (2011)	Hakola et al. (2006)	Greenberg et al. (2004)
Online/not online	Online	Online	Online	Not online	Online	Not online	Not online
Collection	ATD, 1.2 L	ATD, 1 L	ATD, 0.75 L	ATD, 5 L	ATD, 1 L	ATD, 3 L	ATD, 6 L
Composition of trap	Carbopack B	Tenax TA Carbopack B	Tenax	Tenax-TA and Carbotrap B or Tenax GR and Carbograph	Carboxen 1000 and Carbotrap B (90 mg)	Tenax-TA Carbopack B	Glass beads (80 mg), Carbotrap B (170 mg), Carbosieve III (350 mg)
Detection	GC-FID	TD-GC-MS	GC-FID	GCxGC ToFMS	GCxGC FID	GC-MS	GC-MS
Column dimension	BPX5 60 m, 0.25 mm i.d., 1 $\mu$ m	DB-1 60 m, 0.25 mm i.d., 0.25 $\mu$ m	MXT-5 15 m, 0.25 mm i.d., 0.25 $\mu$ m	DB-VRX, Stabilwax 45 m, 0.25 mm i.d., 1.4 $\mu$ m; 1.5 m, 0.25 mm i.d., 0.25 $\mu$ m	PLOT, LOWOX 50 m, 0.53 mm i.d.; 2 $\times$ 10 m, 0.3 mm i.d.	HP-1 60 m, 0.25 mm i.d.	DB-1 30 m, 0.32 mm i.d., 1 $\mu$ m
DL definition	Signal/noise (S/N) = 3	Not stated	Not stated	S/N = 10	Not stated	Not stated	Not stated
Compound	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv
Isoprene	12			4	1	11.4	1
Monoterpenes	4–19 (14)	< 1 (8)	4–5 (12)	0.7–2.1 (9)	3 (5)	5.2–10.7 (7)	1 (4)
Oxygenated monoterpenes	4–11 (4)		4 (4)	1.3–1.9 (6)		13.2 (1)	
Oxidation product	7 (1)	< 1 (1)	5 (2)	2.1 (1)			
Sesquiterpenes	9 (1)	< 1 (6)		0.9–1.4 (4)		9.4 (1)	

an ozone scrubber and passed into a trap held at 20 °C and filled with Carbopack B (Supelco) for 60 min. After this pre-concentration step, VOCs were thermo-desorbed and injected into a BPX5 column (SGE Analytical Science) where the compounds were separated over 67 min. The measurement method was optimized to provide a time resolution of 90 min. Details regarding the material used and the optimization of operating conditions are given below.

## 2.1 Target species and gas standards

A list of 20 target species was selected for various reasons: some are observed to be the most abundant species at the global scale (isoprene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -pinene, limonene, ocimene, myrcene, sabinene,  $\Delta^3$ -carene, and camphene) (Guenther et al., 1995; Sindelarova et al., 2014); others are emitted by pine trees (1.8 cineole) (Simon et al., 1994); some are present in pine needles (terpinolene, linalool,  $\alpha$ -phellandrene) (Ait Mimoune et al., 2013; Arrabal et al., 2012; Blanch et al., 2012; Kleinhentz et al., 1999; Ormeño et al., 2009; Simon et al., 1994); others are oxidation products, commercially available in pure solution ( $\geq 95\%$ ) of monoterpenes (nopinone, citral); and some are highly reactive ( $\alpha$ -terpinene,  $\beta$ -caryophyllene) (Atkinson et al., 2006) or usually monitored along with other BVOCs (*p*-cymene,  $\gamma$ -terpinene, 2-carene) (Hakola et al., 2017; Jones et al., 2014; Pankow et al., 2012). As only some of the target compounds were commercially available in certified gas mixtures (isoprene;  $\beta$ -pinene;  $\alpha$ -pinene; limonene; *p*-cymene; myrcene;  $\Delta^3$ -carene; ocimene; 1,8-cineole; camphor), a gas mixture containing all of the compounds reported previously was consequently generated via the vaporization of pure liquid standards inside an electropolished stainless steel canister. Toluene was used as an internal standard to monitor the overall effectiveness of the standard generation.

The BVOC gas mixture was prepared following a three-step procedure:

- A liquid solution of the 20 target species was prepared by mixing 100  $\mu$ L of each individual compound using commercial solutions (see Table 2).
- A set-up composed of a heated glass injector connected to an electropolished stainless steel canister (6 L, Silco-Can, Restek) was used to vaporize and dilute the solution. First, a clean canister was brought under vacuum at  $10^{-4}$  bar. A volume of 2  $\mu$ L of the solution was transferred into the canister through the injector held at atmospheric pressure and ambient temperature. The valve on the canister was opened and the injector was heated at 210 °C for 20 min. A flow of dry zero air, adjusted at 1 L  $\text{min}^{-1}$ , was then provided to the injector for 18 min. Calculated concentrations in the canister ranged from 650 to 750 ppbv for each compound.
- A dilution system composed of three mass flow controllers (MFCs) was used to generate a flow of humid zero air containing 3–4 ppb of each target species. Two MFCs were used to generate a flow of zero air (1 L  $\text{min}^{-1}$ ) at a relative humidity (RH) of 50 % (22 °C), with the first MFC generating 500 mL  $\text{min}^{-1}$  of dry air and the second MFC connected to a water bubbler generating 500 mL  $\text{min}^{-1}$  of zero air at 100 % RH (22 °C). The third MFC was used to regulate a flow rate of 5 mL  $\text{min}^{-1}$  for the calibration gas that was mixed with the humid air flow, leading to a dilution factor of 200.

The stability of the standard mixture in the canister was checked for 2 weeks. The accuracy of the generated concentrations was evaluated by comparing the response coefficients of three VOCs (toluene,  $\alpha$ -pinene, and  $\beta$ -pinene)

**Table 2.** List of target species for ambient measurements and chemical properties for gas standard generation.

Compounds	Formula	Molar mass	Purity	Supplier
Isoprene	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68.12	0.98	Merck
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.15	0.999	Sigma-Aldrich
$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.98	Aldrich
Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.95	Aldrich
Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.75	Sigma-Aldrich
$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.99	Aldrich
Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.7	TCI
2-Carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.97	Sigma-Aldrich
$\Delta^3$ -Carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	0.9	Sigma-Aldrich
$\alpha$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.87	ACROS
$\alpha$ -Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.65	TCI
<i>p</i> -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.22	0.95	TCI
Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.25	0.97	Sigma-Aldrich
Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.9	Sigma-Aldrich
$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.95	ACROS
Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.26	0.85	TCI
Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	0.97	Sigma-Aldrich
Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.23	0.9	Sigma-Aldrich
Nopinone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138.1	0.98	Sigma-Aldrich
$\beta$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.5	0.8	Sigma-Aldrich

present in the canister to a certified calibration standard of gas mixture (cylinder D09 0523, June 2014, NPL, Table S1 in the Supplement).

## 2.2 Chromatographic separation and FID detection

Two chromatographic columns recommended by the Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure (ACTRIS), 2014, were tested for separation: BPX5 (60 m  $\times$  0.25 mm i.d., 1  $\mu$ m thickness; SGE Analytical Science) and DB-624 (60 m  $\times$  0.32 mm i.d., 1.80  $\mu$ m thickness; Agilent J&W). The DB-624 is recommended for the terpenes and oxygenated compounds targeted in this study. The BPX5, which is equivalent to the DB-5 used by Saxton et al. (2007), is recommended for monoterpenes and is more selective than the DB-1, which is often used for BVOC separation (Table 1), with oxygenated compounds. For both columns, the temperature programme, the carrier gas flow rate, and the pressure were optimized, and the final parameters leading to the best separation are shown in Table 3. The detection of each species was made using a flame ionization detector fed by flow rates of 40, 450, and 45 mL min<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub> (alpha 2, N60), zero air (alpha 1, N50), and N<sub>2</sub> (alpha 1, N50) respectively.

## 2.3 Pre-concentration and thermodesorption

As mentioned above, the pre-concentration trap was filled with Carbopack B (100 mg, Supelco) and was held at 20 °C during the sampling step. The sampling flow rate was maintained at 20 mL min<sup>-1</sup> for 60 min under field operating con-

ditions, which led to a sampling volume of 1200 mL. In order to test the volume breakthrough, the sampling duration was varied six times from 10 min up to 90 min, leading to sampling volumes ranging from 200 to 1800 mL. This test was carried out by sampling a gas mixture of approximately 12 ppb of each VOC at 80 % RH (22 °C) using the generation system described in Sect. 2.1. Before desorption, a trap purge was performed with 20 mL of helium (alpha 1, N50).

The desorption temperature was tested at 275, 300, 325, and 350 °C. For each experiment, a mixture of approximately 3–5 ppb of each VOC was generated at 50 % RH (22 °C) and sampled by the instrument. The desorption was performed twice at the same temperature without additional sampling between the two desorptions, leading to two chromatograms. Two replicates were performed at each temperature. The desorption efficiency was evaluated at each temperature from Eq. (1), using both chromatograms:

$$E_D(\%) = \frac{A_{\text{first}_i}}{A_{\text{first}_i} + A_{\text{second}_i}}, \quad (1)$$

where  $E_D$  is the desorption efficiency,  $A_{\text{first}_i}$  is the peak area (a.u.) of the compound  $i$  from the first chromatogram, and  $A_{\text{second}_i}$  is the peak area (a.u.) of the same compound  $i$  from the second chromatogram.

## 2.4 Ozone removal

During the pre-concentration step of VOCs on a solid sorbent, unsaturated BVOCs may react with ambient ozone, leading to their loss and the formation of more oxygenated compounds (Lee et al., 2006; McGlenny et al., 1991). These

**Table 3.** Chromatographic details for the BPX5 and DB-624 columns.

DB-624								BPX5				
$\Delta F$ ( $\text{mL min}^{-1}$ ) $\text{min}^{-1}$	Flow ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Hold (min)	Runtime (min)	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Hold (min)	Runtime (min)	Pressure (psi)	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Hold (min)	Runtime (min)
0	4	1	1	0	40	8	8		0	40	8	8
0.15	2	0	14.33	6	135	0	23.83	24.3	6	135	0	23.83
0.15	3	10	31	1.25	180	0	59.83		0.6	145	0	40.50
0.2	5	1	70.67	6	250	3.5	75		0	250	9	67

unwanted reactions can be reduced if ozone is selectively removed from the sampled flow before the pre-concentration stage. Three ozone scrubbers were tested. The scrubbers were chosen based on ACTRIS recommendations for BVOC sampling (ACTRIS, 2014): copper tubes coated with potassium iodide (KI) (Helmig, 1997), glass filters impregnated with sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (Plass-Dülmer et al., 2002), and copper screens coated with manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) (Environnement SA).

Three different tests were performed for each scrubber to quantify (i) the ozone removal efficiency, (ii) losses of BVOCs in the absence of ozone, and (iii) potential ozone-induced losses of BVOCs in the scrubber. The sampling flow rate through the scrubber was adjusted at  $1 \text{ L min}^{-1}$ , leading to residence times of 1, 2, and 0.5 s in the KI,  $\text{MnO}_2$ , and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  scrubbers respectively. The three tests were performed as follows:

- The scrubbing efficiency was calculated from the ratio of ozone concentrations measured after and before the scrubber. The experimental set-up used in the previous experiment was also used here, with the addition of an ozone generator made of a photo-reactor equipped with a mercury lamp; a flow of  $2000 \text{ mL min}^{-1}$  of zero air (alpha 2, N50) was passed through the above-mentioned photo-reactor. An ozone mixing ratio of approximately 1 ppm was generated in the photo-reactor. Two critical orifices were used to inject a small flow rate of  $10\text{--}15 \text{ mL min}^{-1}$  of the ozone mixture into the main flow of zero air ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ) at 50 % RH ( $22^{\circ}\text{C}$ ). The ozone removal efficiency was quantified at 93 ppb for the KI and  $\text{MnO}_2$  scrubbers and 68 ppb for the thiosulfate scrubber.
- Losses of BVOCs in the absence of ozone were quantified for each scrubber. A mixture of 2–4 ppb of each VOC (Table 2) was generated using the system described in Sect. 2.1. Three chromatograms were acquired without scrubber. The scrubber was then inserted on the gas generation line ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ) before the sampling point of the GC instrument. First, the generation system was connected and its stability was checked by recording four chromatograms. Second, the scrubber was connected and four new chromatograms were monitored. Finally, the scrubber was disconnected to check

the stability of the generation system by recording four additional chromatograms.

- Losses of BVOCs in the presence of ozone were also quantified for each scrubber to check for ozone-induced losses inside the scrubbers. Ozone was generated using the set-up presented in Sect. 2.2. (i) and mixed within the main flow of 2–4 ppb of BVOCs ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ) at 50 % RH ( $22^{\circ}\text{C}$ ), generated as described in Sect. 2.1. A mixing ratio of 50–100 ppb of  $\text{O}_3$  was measured in the mixture during these experiments. The chromatograms were acquired using the same sequence as in the previous experiment.

## 2.5 Evaluation of analytical performances

*Concentration determination* – for each compound  $i$  the concentration was calculated as follows:

$$C_i = \frac{A_i}{K_i}, \quad (2)$$

where  $A_i$  is the peak area and  $K_i$  is the response coefficient of the compound  $i$  calibrated at a concentration of 3–5 ppb.

*Repeatability* – the measurement repeatability was evaluated from seven replicates using a mixture of 3–5 ppb of the target compounds (Table 2) at 50 % RH under laboratory conditions and from three replicates using the same mixture under field conditions.

*Memory effect* – the memory effect was also evaluated by recording a chromatogram of zero air right after a chromatogram of the above-mentioned mixture. The memory effect was calculated from Eq. (3):

$$M_i (\%) = \frac{A_i}{A_{r_i}}, \quad (3)$$

where  $A_{r_i}$  is the peak area of a compound  $i$  in the VOC mixture, and  $A_i$  is the peak area of the same compound  $i$  present in zero air.

*Linearity* – the linearity was tested from 7.5 to  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  (0.5 to 19.5 ppb for monoterpenes) according to ISO 14662-3 (European Standards, 2015) using a VOC mixture generated at 80 % RH. For each compound, the linearity was evaluated using linear regression square coefficient  $R^2$  and the maxi-

imum relative residuals, as follows:

$$\partial_{\max} = \max \left( \frac{|C_{\text{reg},i} - C_{\text{exp},i}|}{C_{\text{reg},i}} \right) \times 100, \quad (4)$$

where  $C_{\text{reg},i}$  is the concentration of the compound  $i$  calculated from the linear regression at a level  $i$ , and  $C_{\text{exp},i}$  is the concentration measured at this level  $i$ .

*Expanded uncertainty* – the measurement uncertainty was calculated for each compound based on a methodology proposed by Hoerger et al. (2015). Some uncertainty terms were added or modified to fit our application.

The combined expanded uncertainty shown in Eq. (5), i.e.  $u\chi_{\text{unc}}$ , includes random errors  $u\chi_{\text{prec}}$  described by the precision, and systematic errors  $u\chi_{\text{systematic}}$ :

$$u\chi_{\text{unc}}^2 = u\chi_{\text{prec}}^2 + u\chi_{\text{systematic}}^2. \quad (5)$$

The precision,  $u\chi_{\text{prec}}$ , was calculated as follows:

$$u\chi_{\text{prec}}^2 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \text{DL} \right)^2 + \left( \chi \times \sigma_{\chi_{\text{standard}}}^{\text{rel}} \right)^2, \quad (6)$$

where DL is the detection limit,  $\chi$  is the mole fraction of the compound of interest, and  $\sigma_{\chi_{\text{standard}}}^{\text{rel}}$  is the relative standard deviation of replicated measurements of the standard.

Five components were considered as systematic errors: the uncertainty associated with the calibration standard ( $u\chi_{\text{cal}}$ ), the systematic error due to the integration (peak overlay or poor baseline separation) ( $u\chi_{\text{int}}$ ), the potential artefact due to the scrubber ( $u\chi_{\text{scrub}}$ ), the memory effect ( $u\chi_{\text{mem}}$ ), and the linearity ( $u\chi_{\text{lin}}$ ) for concentrations above the calibration concentration.

$$u\chi_{\text{systematic}}^2 = u\chi_{\text{cal}}^2 + u\chi_{\text{int}}^2 + u\chi_{\text{scrub}}^2 + u\chi_{\text{mem}}^2 (+u\chi_{\text{lin}}^2). \quad (7)$$

The systematic error due to the calibration gas uncertainty was calculated as follows:

$$u\chi_{\text{cal}}^2 = \frac{A_{\text{sample}} \times V_{\text{cal}}}{V_{\text{sample}} \times A_{\text{cal}}} \times \delta\chi_{\text{cal}}, \quad (8)$$

where  $A_{\text{sample}}$  is the peak area of sample measurement,  $A_{\text{cal}}$  is the peak area of the calibration standard measurement,  $V_{\text{sample}}$  is the sample volume,  $V_{\text{cal}}$  is the sample volume of calibration standard, and  $\delta\chi_{\text{cal}}$  is the uncertainty of the concentration in the standard.

$\delta\chi_{\text{cal}}$  depends on the calibration type used for the compound – either (i) the certified standard National Physical Laboratory (NPL) or (ii) the standard generated as described in Sect. 2.1. In the case of (i),  $\delta\chi_{\text{cal}}$  is the certified uncertainties given with the certified concentration. In the case of (ii),  $\delta\chi_{\text{cal}}$  combines an uncertainty fixed by the worst recovery obtained between the NPL standard and the canister test presented in Sect. 4.1 and the reproducibility of the generated standard mixture.

The systematic integration error  $u\chi_{\text{int}}^2$  is defined as

$$u\chi_{\text{int}}^2 = \left( \frac{f_{\text{cal}}}{V_{\text{sample}}} \times \delta A_{\text{sample}} \right)^2 + \left( \frac{A_{\text{sample}} \times V_{\text{cal}} \times \chi_{\text{cal}}}{V_{\text{sample}} \times A_{\text{cal}}^2} \times \delta A_{\text{cal}} \right)^2$$

with  $f_{\text{cal},i} = \frac{V_{\text{cal}} \times \chi_{\text{cal}}}{A_{\text{cal}}}$ , (9)

where  $\delta A_{\text{cal}}$  is the integration error of the calibration standard measurement, and  $\delta A_{\text{sample}}$  is the integration error of the sample measurement. These integration uncertainties were determined using representative chromatograms.

The systematic error linked to the influence of the scrubber  $u\chi_{\text{scrub}}^2$  was evaluated as follows:

$$u\chi_{\text{scrub}}^2 = \left( \frac{\chi_{\text{free}} \times e_{\text{scrub}}^{\text{rel}}}{\sqrt{3}} \right)^2, \quad (10)$$

where  $e_{\text{scrub}}^{\text{rel}}$  is the relative deviation between measurements of the same mixture with and without a scrubber and ozone, and  $\chi_{\text{free}}$  the mole fraction measurement without a scrubber and ozone.

The systematic error linked to the memory effect  $u\chi_{\text{mem}}^2$  is defined as

$$u\chi_{\text{mem}}^2 = \left( \frac{M_i \times \chi_{n-1}}{\sqrt{3}} \right)^2, \quad (11)$$

where  $M_i$  is the memory effect determined following Eq. (3), and  $\chi_{n-1}$  is the mole fraction of the previous measurement.

The systematic error  $u\chi_{\text{lin}}^2$  due to the linearity was calculated as follows:

$$u\chi_{\text{lin}}^2 = \left( \frac{\chi \times \partial_{\max}}{\sqrt{3}} \right)^2, \quad (12)$$

where  $\partial_{\max}$  is the maximum relative residuals defined by Eq. (4).

The expanded uncertainty is then estimated as the total uncertainty calculated multiplied by the coverage factor  $k = 2$ .

## 2.6 Field measurements: deployment during the LANDEX field campaign

The online TD-GC-FID instrument was deployed for the first time in the summer of 2017 during the LANDEX field campaign. This campaign, the main objective of which was to study the formation of secondary organic aerosols (SOAs) in the Landes forest (France), was conducted from 29 June to 19 July 2017. The measurement site was located at Bilos in the Landes forest (44°29'39.69" N, 0°57'21.75" W, 37 m above sea level).

A description of the site, which is also part of the European ICOS (Integrated Carbon Observation System) ecosystem infrastructure, can be found in Moreaux et al. (2011).

Briefly, the site consisted of a large 30.2 ha (570 m × 530 m) area, mainly composed of maritime pines (*Pinus pinaster*), with a dense understory of gorse (*Ulex europaeus* L.), grass (*Molinia caerulea* (L.) Moench) and heather (*Calluna vulgaris* (L.) Hull). It is part of the Landes of Gascony forest which has an area of around  $1 \times 10^6$  ha. The climate is temperate with a maritime influence due to the proximity of the North Atlantic Ocean (25 km). The nearest urban area is the metropolitan area of Bordeaux, 50 km northeast of the site.

The “OMEGA” mobile laboratory from IMT Lille Douai was deployed and located between two ranks of trees. Ambient air was sampled through a heated (55 °C) 10 m long sampling line (Sulfiner, 1/4" o.d.) at a flow rate of 1 L min<sup>-1</sup> using an external pump for continuous flushing. The tree height was approximately 10 m and the measurement height was adjusted to 6 m, below the forest canopy. The TD-GC-FID pulled 20 mL min<sup>-1</sup> of air from the sampling line during the pre-concentration steps.

### 3 Method optimization

#### 3.1 Chromatographic separation

As mentioned in Sect. 2.2, two chromatographic columns were tested and the operating conditions were optimized (as shown in Table 3) to obtain the best separation of the 20 target BVOCs. Figure 1 illustrates the most difficult compounds to separate. Using the DB-624 column, myrcene and  $\beta$ -pinene, two of the main observed monoterpenes, were co-eluted, unlike with the BPX5 column. Thus, the latter column was finally selected for this measurement method.

The resolution for every compound was at least equal to 1.2, yielding chromatographic separation that was considered satisfactory for the 20 target BVOCs. Nevertheless, it was also important to consider potential co-elution with other non-target VOCs, such as compounds from potential anthropogenic sources. A total of 20 selected compounds usually measured in urban areas were added to the test mixture. The separation remained acceptable for most of the compounds except for isobutylbenzene (which co-eluted with  $\Delta^3$ -carene), 1,2,3-trimethylbenzene (which co-eluted with *p*-cymene and limonene), butylbenzene (which co-eluted with  $\gamma$ -terpinene), and *n*-dodecane (which co-eluted with menthol) (Fig. 2). It should be noted that other compounds that have not been targeted here could also co-elute with target compounds and maybe other monoterpenes.

#### 3.2 Thermodesorption

As mentioned in Sect. 2.3, different desorption temperatures were tested to optimize the quantitative transmission of VOCs inside the GC column. Results reported in Fig. 3a show peak areas observed for each compound after the first thermodesorption, for the four different tested temperatures. First, sabinene presented a lower response than theoretically

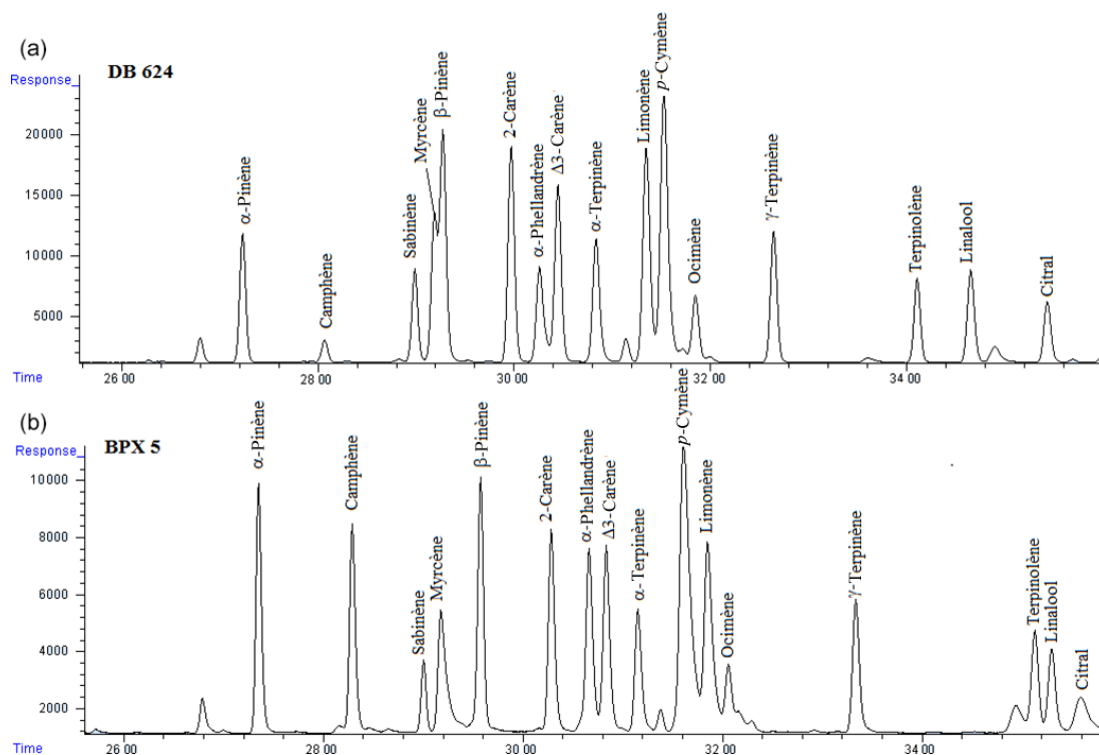
expected from a monoterpene. The most probable reason for this is the potential degradation of the sabinene in *p*-cymene and/or limonene during the thermodesorption, as demonstrated for Tenax and Carboxen by Coeur et al. (1997). For most compounds, the desorption temperature only has a small influence on the response, with changes lower than 5 % between the maximum and minimum peak areas (e.g. toluene,  $\alpha$ -pinene, myrcene, camphene, carenes, nopinone). For some compounds, the peak area decreased between 275 and 350 °C, indicating a potential thermal degradation (e.g. -20 % for sabinene or -10 % for  $\beta$ -pinene and isoprene), which is consistent with observations made by Hopkins et al. (2011). For other compounds, an increase of the desorption temperature led to an increase in the response, indicating that these compounds may be desorbed more efficiently on Carboxen B (e.g. +20 % for  $\beta$ -caryophyllene or  $\alpha$ -terpinene).

The desorption efficiency is presented in Fig. 3b for each compound at each temperature. The efficiency was higher than 95 % for all compounds except for citral and  $\beta$ -caryophyllene, with an efficiency increase of 22 % for both compounds when the temperature was raised from 275 to 350 °C. The gain between 325 and 350 °C was of 1 %–2 %. From these results, a temperature of 325 °C was considered to be a good compromise between the loss of thermally sensitive compounds and desorption efficiency for less volatile compounds.

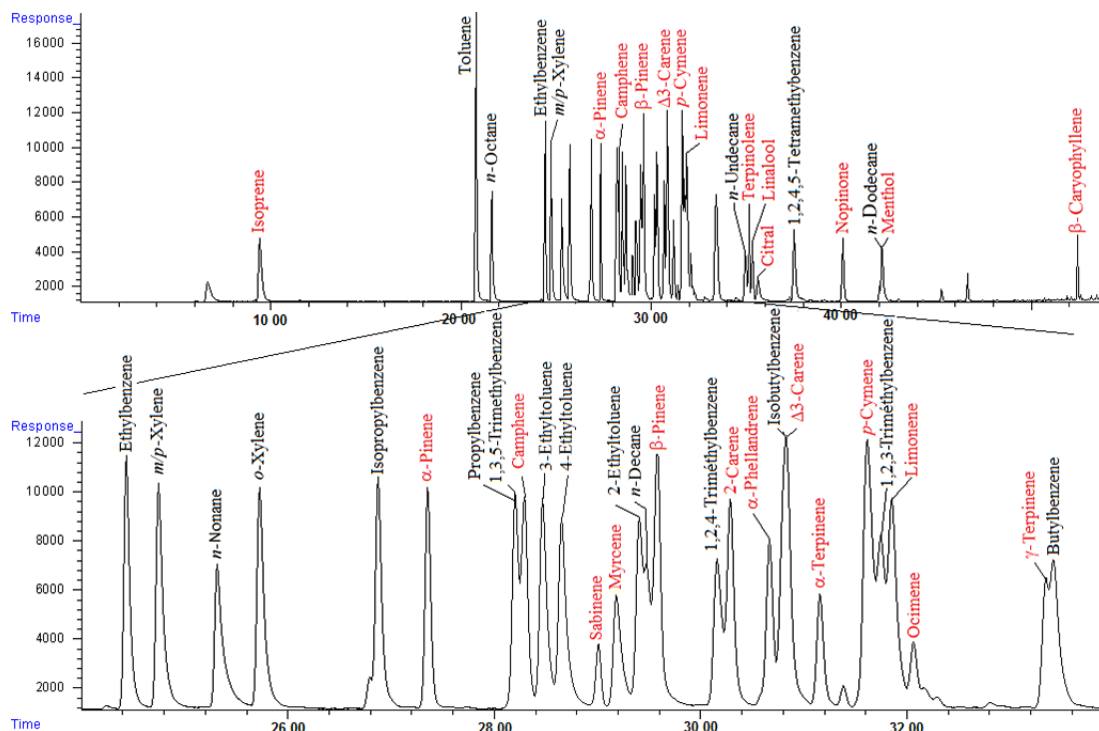
#### 3.3 Safe sampling volume

The term breakthrough is defined as the volume of gas that causes a compound migration through 1 g of the adsorbent bed at a specific temperature. The breakthrough volume enables the estimation of the maximum sampling volume that ensures a quantitative sampling of a compound using a certain adsorbent mass at a specific temperature (Dettmer and Engewald, 2002). The most volatile compound will be the first to breakthrough from the trap. Several experiments were performed to evaluate the safe sampling volume of the trap. The VOC mixture was generated as presented in Sect. 2.1 at a concentration of 8–21.7 ppb at 80 %RH (22 °C). Six volumes were tested: 200, 600, 1000, 1200, 1440, and 1800 mL. The peak area observed on the chromatograms for each compound was plotted versus the sampled volume as shown in Fig. 4 for the four most volatile species (isoprene, toluene,  $\alpha$ -pinene, and camphene). A linear increase of the peak area with the sampling volume is observed in Fig. 4, indicating that the compounds were quantitatively retained on the sorbent and that the breakthrough was not reached up to a sampling volume of 1800 mL. To be conservative, the sampling volume was set at 1200 mL for this GC instrument.

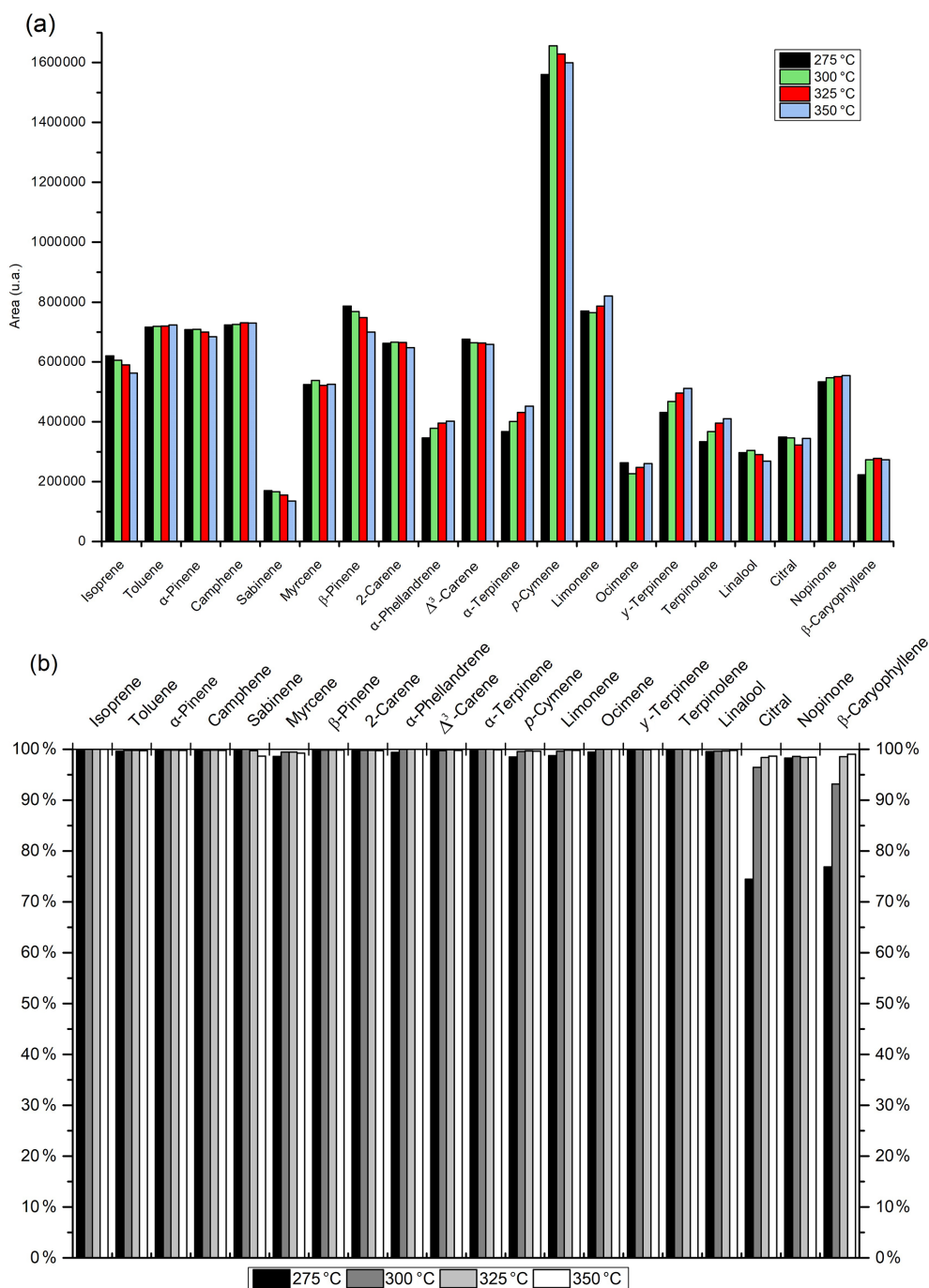




**Figure 1.** Separation of the 20 BVOCs from Table 2 using the DB-624 column (a) and the BPX5 column (b). VOC mixing ratios were approximately 1 ppb.



**Figure 2.** Separation of 20 BVOCs and 20 anthropogenic compounds. VOC mixing ratios were approximately 4 ppb. Compounds in red are the target BVOCs.

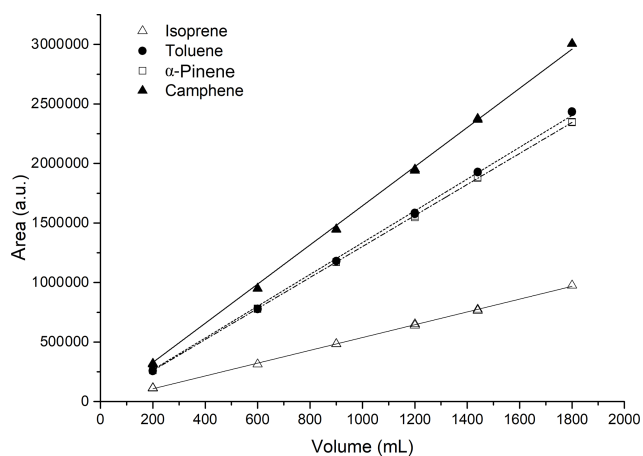


**Figure 3.** Investigation of the optimal desorption temperature for BVOC measurements. Two replicates performed at each temperature: (a) peak areas observed after the first desorption analysis and (b) the desorption efficiency.

### 3.4 Comparison of ozone scrubbers

Several experiments were performed to test the impact of ozone on the measurements. The results reported in Fig. 5 indicate a significant loss for a large number of reactive compounds in the absence of an ozone scrubber, including myrcene (−15%), sabinene (−27%),  $\gamma$ -

terpinene (−38%), ocimene (−32%), linalool (−46%),  $\alpha$ -phellandrene (−48%), terpinolene (−55%),  $\alpha$ -terpinene (−82%), and  $\beta$ -caryophyllene (−99.5%). In addition, it is clear that oxidation products generated inside the trap also impacted the measurements of citral, *p*-cymene, and  $\alpha$ -pinene, likely due to co-elutions. These results stress the need for an ozone scrubber in order to reduce any measurement



**Figure 4.** Investigation of the safe sampling volume at 80 % RH for the four most volatile compounds in the mixture.

**Table 4.** Canister reproducibility ( $n = 7$ ). RSD refers to the relative standard deviation.

Compounds	Concentration (ppb)	RSD (%)
Isoprene	1880.4	5.1 %
Toluene	1244.9	3.1 %
$\alpha$ -Pinene	815.3	4.1 %
Camphene	842.4	4.8 %
Sabinene	626.2	4.5 %
Myrcene	567.7	5.2 %
$\beta$ -Pinene	828.6	3.5 %
$\Delta^3$ -Carene	812.8	4.9 %
$\alpha$ -Phellandrene	533.0	5.8 %
3-Carene	745.1	4.2 %
$\alpha$ -Terpinene	713.4	3.5 %
<i>p</i> -Cymene	830.0	6.6 %
Limonene	820.4	4.9 %
Ocimene	717.4	9.8 %
$\gamma$ -Terpinene	784.7	4.1 %
Terpinolene	729.9	5.2 %
Linalool	642.3	11.0 %
Citral	689.3	9.3 %
Nopinone	874.6	9.3 %
$\beta$ -Caryophyllene	452.7	21.6 %

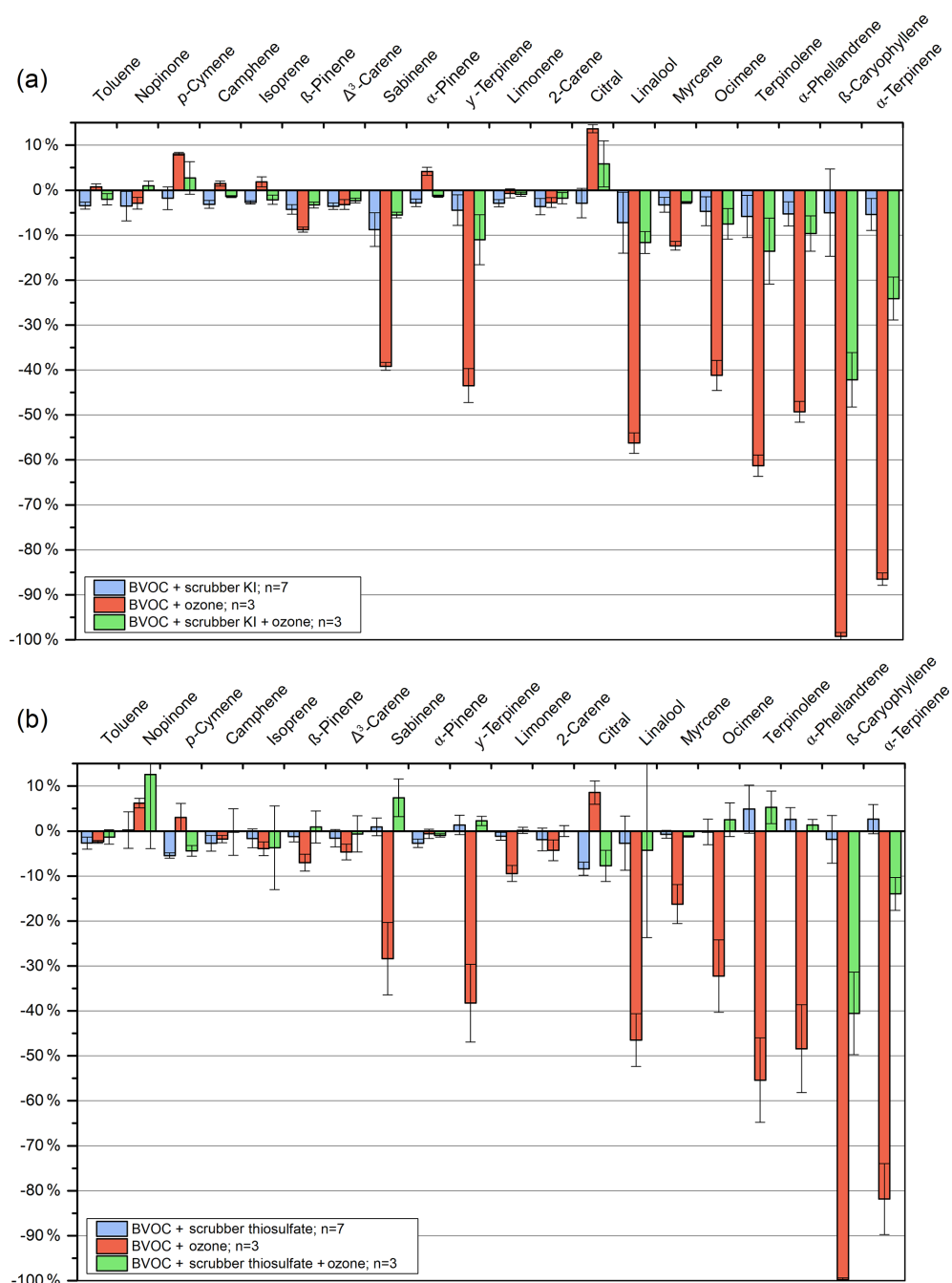
bias involving the reaction of  $O_3$  with adsorbed BVOCs in the trap when a pre-concentration technique is used.

The measured output-to-input ozone ratio indicated a removal efficiency better than 99.4 % for each scrubber. The  $MnO_2$  scrubber is a commercialized version used in the ozone monitor, with a recommended lifetime of 1 year. The KI scrubber is efficient for at least 1 month. However, it has to be replaced more frequently when sampling under high humidity conditions (EPA, 1999). The thiosulfate scrubber is efficient for approximately 16 h (Plass-Dülmer et al., 2002).

Losses of BVOCs in each scrubber were evaluated using the procedure described in Sect. 2.4 and are reported in Fig. 5. During these tests, the  $MnO_2$  scrubber exhibited losses of oxygenated compounds ranging from 40 % to 80 % (see Fig. S1 in the Supplement), whereas the two other scrubbers did not exhibit losses larger than 5 %–10 %. This observation is consistent with cautionary remarks reported for  $MnO_2$  scrubbers by ACTRIS (2014). Therefore, this scrubber was rejected for our application. The thiosulfate and KI scrubbers exhibited losses lower than 5 % for most of the non-oxygenated BVOCs.

The thiosulfate and KI scrubbers were tested in the presence of ozone to check for ozone-induced losses inside the scrubber. Results presented in Fig. 5 indicate that significant losses were only observed for the two most reactive compounds, i.e.  $\alpha$ -terpinene and  $\beta$ -caryophyllene, with losses of approximately 20 % and 40 % respectively. For other compounds, this loss was always lower than 15 %, which is reasonable for ambient measurements. As both scrubbers exhibited similar results, the KI scrubber was selected based on its longer lifetime, limiting the number of measurement interruptions during the field campaign.

In order to propose an exhaustive overview of ozone scrubber choice for BVOC measurements, a comparison of our results with a KI scrubber compared to those obtained by Hellen et al. (2012) – using a heated 3 m (SS 3 m) stainless steel tube at a flow rate of  $1 \text{ L min}^{-1}$  and with or without 50 ppb of ozone – was realized. Without ozone, the recovery results with both types of scrubbers are comparable for toluene, nopinone, and monoterpenes (94 %–97 %), except for terpinolene and camphene.  $\beta$ -Caryophyllene and terpinolene recoveries are slightly better with the SS 3 m (103 % and 104 % respectively) than with the KI scrubber (98 % and 95 % respectively). Linalool and camphene recoveries are slightly better using the KI scrubber (93 % and 96 % respectively) than with the SS 3 m (87 % and 91 % respectively). With ozone, the monoterpene,  $\beta$ -caryophyllene, and nopinone recoveries are comparable or slightly better with SS 3 m than with the KI scrubber (97 %–110 %). Linalool presents a bad recovery with the SS 3 m of 54 % compared with 89 % with the KI scrubber. Here, we compared our results to the results of a SS 3 m; however, we used a longer tube during the campaign, which was more similar to the SS 5 m length presented by Hellen et al. (2012). The recoveries of  $\beta$ -pinene, linalool, and  $\beta$ -caryophyllene with a SS 5 m and no ozone are lower than with a SS 3 m with no ozone. As stated by Hellen et al. (2012), the compound isomerization might be the reason for this.  $\beta$ -Pinene is known to isomerize easily in myrcene and limonene during the heating step. For all of these reasons, we finally preferred the use of a KI scrubber in our study.



**Figure 5.** Relative deviation of BVOC measurements performed (i) with a scrubber and without  $O_3$ , (ii) when  $O_3$  (50 ppb) is added to the standard mixture without scrubber, and (iii) when a scrubber is used with  $O_3$ . (a) KI scrubber and (b) thiosulfate scrubber. VOCs are classified from the less reactive (left) to the most reactive (right) with ozone. Errors bars correspond to 3 standard deviations.

### 3.5 Optimized method

Resulting from the tests performed, the optimized method for BVOC measurement is as follows:

**Sampling:** the online thermodesorption (TD) system sampled on a trap made of Carboxen B at a temperature of 20 °C and a flow rate of 20 mL min<sup>-1</sup> over a 60 min period. For the

desorption, the trap was quickly heated from 20 to 325 °C and maintained at 325 °C for 15 min with a helium flow rate of 20 mL min<sup>-1</sup>. The transfer line between the TD and GC was maintained at 140 °C.

**Analysis:** the GC system was equipped with a chromatographic BPX5 column (60 m × 0.25 mm i.d. and 1 μm film thickness; SGE Analytical Science). Pressure was main-

tained at 24 psi. The temperature settings were as follows:  $T_{\text{oven}}$  (initial) was 40 °C for 8 min,  $T_{\text{oven}}$  (first ramping) was 6 °C min<sup>-1</sup> until 135 °C,  $T_{\text{oven}}$  (second ramping) was 0.6 °C min<sup>-1</sup> until 145 °C,  $T_{\text{oven}}$  (third ramping) was 6 °C min<sup>-1</sup>, and  $T_{\text{oven}}$  (final) was 250 °C for 5 min. The FID detector was fed by pure H<sub>2</sub> at 40 mL min<sup>-1</sup>, pure air at 450 mL min<sup>-1</sup>, and pure N<sub>2</sub> at 45 mL min<sup>-1</sup> ( $T_{\text{FID}} = 250$  °C).

## 4 Analytical performance results

### 4.1 BVOC calibration

Figure 6 presents the relative deviation (RD) between response coefficients determined from the mixture generated from a canister, as described in Sect. 2.1, and the response coefficients determined from the NPL standard for toluene,  $\alpha$ -pinene, and  $\beta$ -pinene. The RD was lower than 5 % for toluene, whereas a systematic value of -10 % was obtained for  $\alpha$ -pinene, indicating higher values measured with the NPL standard than with the generated mixture. The RD reached +32 % for  $\beta$ -pinene, and this factor was then used for the calculation of  $\delta\chi_{\text{cal}}$  for the uncertainty evaluation. Note that some instability of conservation has been previously demonstrated for  $\beta$ -pinene in a high-pressure cylinder by Rhoderick and Lin (2013). Therefore, there is some doubt regarding the NPL certified standard value for  $\beta$ -pinene in this study. The concentration of all compounds was stable for 2 weeks. Relative standard deviations (RSDs) are reported in Table 4 for each compound and for seven canisters filled with the generated standard mixture. For monoterpenes, reproducibility ranged from 3.5 % to 9.8 %, with most of them being below 5 %. For oxygenated monoterpenes and nopinone, reproducibility was between 9 % and 11 % and rose to 22 % for  $\beta$ -caryophyllene. Although significant bias was observed with the NPL standard for  $\beta$ -pinene, the reproducibility of the mixture generation was considered to be satisfactory.

### 4.2 Linearity, repeatability, limit of detection, and memory effect

The  $R^2$  values from the scatter plot of the instrument response versus the compound concentration were higher than 0.99 for all of the compounds, except for menthol (0.954) (Table 5). The maximum relative residuals were less than 30 % for all compounds except isoprene (44.2 %) and menthol (95.6 %). For all compounds, measurements were linear between the detection limit (DL) and 100  $\mu\text{g m}^{-3}$  (19.5 ppb for monoterpenes). For menthol, the measurement was linear between the DL and 73.8  $\mu\text{g m}^{-3}$  (11.5 ppb) ( $\partial_{\text{max}} = 13.8$  %; slope = 109 203 and  $R^2 = 0.9903$ ).

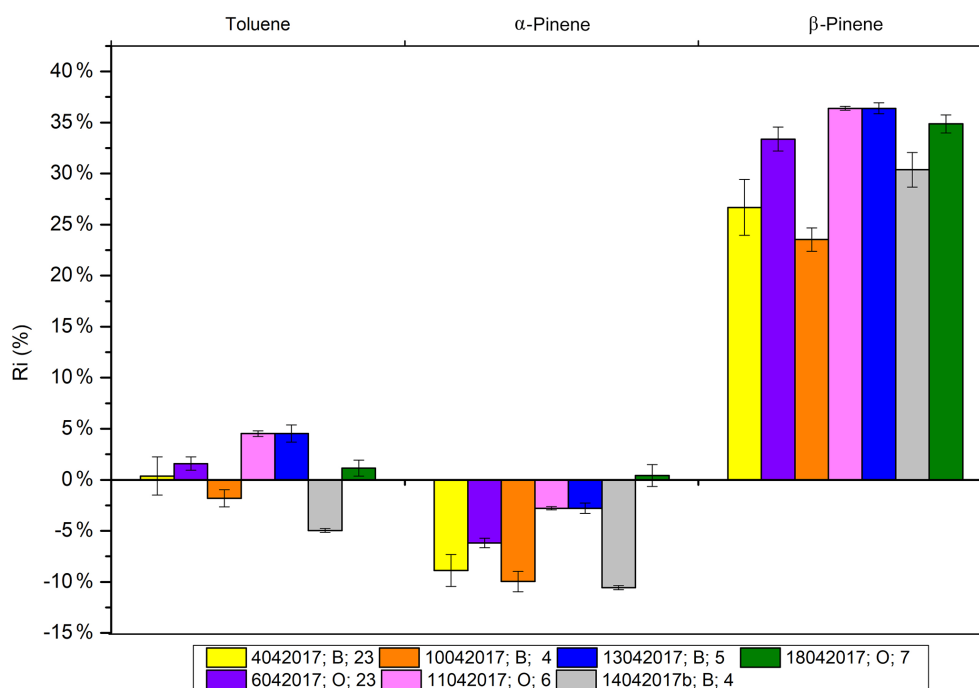
The relative standard deviation (RSD) has been evaluated for each compound's peak. RSD results are reported in Table 5. RSD were lower than 3 % for all compounds under laboratory conditions. Repeatability was slightly degraded for

some compounds under field conditions. This was logically expected due to environmental changes impacting working conditions. Nevertheless, RSD values were lower than 4 % except for  $\beta$ -caryophyllene (6.9 %) and  $\beta$ -pinene (5.8 %). Detection limits were determined for each compound as 3 times the signal-to-noise ratio value. As presented in Table 5, the DL values ranged from 5 to 19 ppt and are comparable to those reported in previous studies (Hopkins et al., 2011; Jones et al., 2014; Pankow et al., 2012). The memory effect is reported in Table 5 and was always lower than 5 % for all compounds, which corresponds to the criteria given in the ISO 14662-3 (European Standards, 2015).

### 4.3 Measurement uncertainties

The uncertainties compile the analytical performances presented above. Results presented in Fig. 7 were determined at two different mixing ratios: 2 ppb (Fig. 7a) and 100 ppt (Fig. 7b). The relative part of each uncertainty component was reported as a percentage of the expanded uncertainty at mean value for all compounds. For  $\alpha$ -pinene and isoprene, the major component of uncertainty was the precision (e.g. the repeatability and DL) representing more than 66 % of the variance. For  $\beta$ -pinene, the uncertainties due to the calibration and the scrubber were the most significant. For limonene, the integration was the major one. For the four compounds presented in the NPL standard (i.e. isoprene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and limonene) the uncertainties ranged from 5 % to 10 % at 2 ppb and from 7 to 15 ppt at 100 ppt. For the above-mentioned compounds, the results indicated that the method almost complied with the very strict AC-TRIS data quality objectives (DQOs), which are 10 % above 100 ppt and less than 10 ppt below, and met the Global Atmosphere Watch (GAW) criteria, which are 20 % above 100 ppt and less than 20 ppt. For the 16 other compounds calibrated with the generated mixture, the major uncertainty component was the calibration factor, and their uncertainties ranged from 47 % to 99 %. In accordance with results presented in the Sect. 3.1, the uncertainties related to  $\alpha$ -terpinene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\gamma$ -terpinene, and terpinolene were due to the scrubber. The integration component was significant for  $p$ -cymene, limonene, citral, and linalool, as expected considering the separation presented in Fig. 2. For sabinene,  $p$ -cymene, and isoprene, the weight of the precision factor was important due to their elevated DLs.

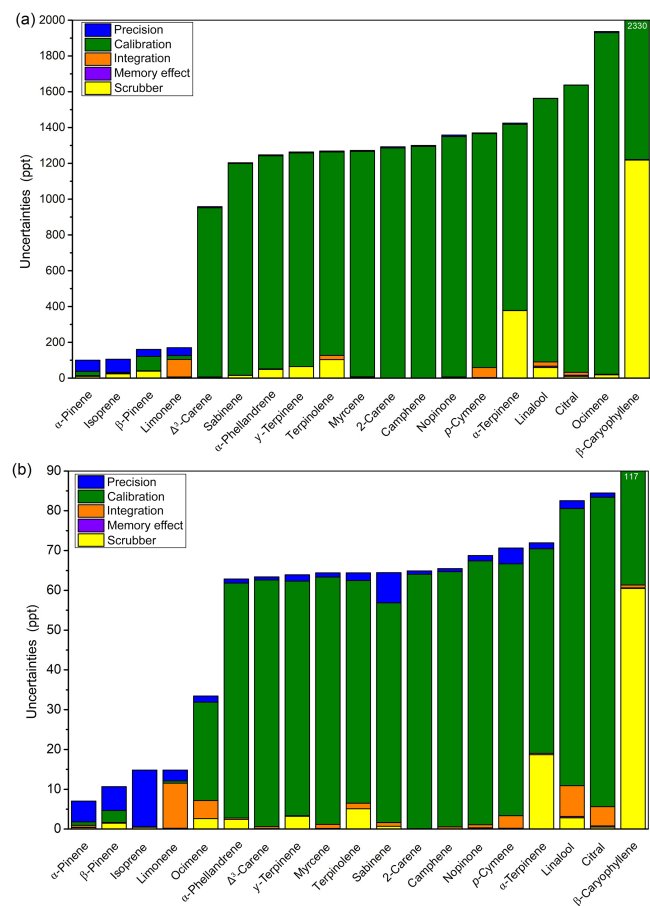
During the campaign, another NPL certified calibration standard containing additional monoterpenes such as  $\Delta^3$ -carene, myrcene with certified uncertainties less than  $\pm 5$  %, and  $p$ -cymene and ocimene at  $\pm 20$  % was used. Consequently, uncertainties of  $\Delta^3$ -carene and myrcene decreased to comparable level ( $\pm 10$  %) with those of limonene (Fig. S2). For  $p$ -cymene and ocimene at 2 ppb, for which the calibration component is major, the uncertainties decreased drastically from 68 % and 96 % to 25 % and 23 % respectively. Integration became the most important source of un-



**Figure 6.** The canisters' response coefficient relative deviation from the NPL response coefficient. The legend displays the following information: the canister creation date (ddmmyyy), the canister used (B denotes S053 and O denotes S052), and the number of replicates ( $n$ ). Error bars show 1 standard deviation ( $1\sigma$ ).

**Table 5.** Concentrations, relative standard deviations (RSD), memory effect, detection limits (DL), and concentrations of the maximal relative residual,  $\partial_{\max}$  (in %), measurement at 80 % RH (22 °C) for the target compounds.

Compounds	Concentration (ppb)	RSD (%)		Memory effect (%)	DL (ppt)	Conc. $\partial_{\max}$ (ppb)	$\partial_{\max}$
		Laboratory	Field				
Isoprene	4.5	2.2 %	2.2 %	1.5 %	12	1.3	44.2
Toluene	5.9	2.1 %		0.5 %	10	3.5	5.7
$\alpha$ -Pinene	4.0	2.0 %	1.4 %	4.3 %	4	1.2	12.0
Camphene	5.0	2.2 %	0.8 %	0.3 %	5	1.5	11.1
Sabinene	3.2	1.7 %	3.0 %	2.9 %	19	1.0	15.0
Myrcene	2.8	2.1 %	0.5 %	0.7 %	6	0.8	13.0
$\beta$ -Pinene	3.8	1.9 %	5.8 %	0.5 %	6	1.2	18.5
2-Carene	3.8	2.3 %	1.1 %	0.6 %	5	1.1	9.7
$\alpha$ -Phellandrene	2.5	2.0 %	3.1 %	0.4 %	6	0.8	3.4
$\Delta^3$ -Carene	3.5	2.0 %	3.5 %	0.2 %	5	1.0	11.3
$\alpha$ -Terpinene	3.5	2.4 %	2.2 %	0.2 %	8	1.0	30.0
<i>p</i> -Cymene	3.8	2.0 %	3.7 %	0.8 %	14	1.1	29.3
Limonene	3.7	2.2 %	1.3 %	0.3 %	4	1.1	14.5
Ocimene	3.3	2.8 %	2.7 %	0.2 %	4	1.0	26.9
$\gamma$ -Terpinene	3.6	2.1 %	2.7 %	0.3 %	8	1.1	15.9
Terpinolene	3.5	2.1 %	2.9 %	1.5 %	9	1.0	16.8
Linalool	3.6	1.2 %	3.7 %	2.1 %	11	1.0	23.9
Citral	3.0	1.1 %	4.0 %	0.4 %	8	0.9	26.3
Eucalyptol	2.0	–	0.5 %	–	10	–	–
Menthol	4.1	1.5 %	–	2.4 %	9	1.0	95.6
Nopinone	4.7	2.3 %	3.9 %	2.9 %	7	1.5	27.3
$\beta$ -Caryophyllene	2.1	1.1 %	6.9 %	0.6 %	9	3.2	14.6



**Figure 7.** Repartitioning of uncertainties for the five terms considered (precision, calibration, integration, memory effect, and scrubber) at (a) 2 ppb and (b) 100 ppt with laboratory analytical parameters.

certainty for *p*-cymene and ocimene. These results emphasize the need for a certified gaseous standard for the measured monoterpenes to reach the most demanding data quality objectives.

## 5 Field measurements

The Table 6 presents an overview of the whole dataset acquired specifically during the LANDEX field campaign. The data validation rate was greater than 72 % over the 27 d of the campaign. The two major monoterpenes observed were  $\beta$ -pinene and  $\alpha$ -pinene, representing 60 % of the terpenoids measured on average, where isoprene represented about 17 %.

In order to give insight into the performance of the method, the time series of the uncertainty apportionment is shown for  $\beta$ -pinene for the whole campaign (see Fig. 8). As reported in Sect. 3.3,  $\beta$ -pinene uncertainty was driven by the precision term, but, depending on the period, the integration term became significant due to asymmetric peaks. The linearity term

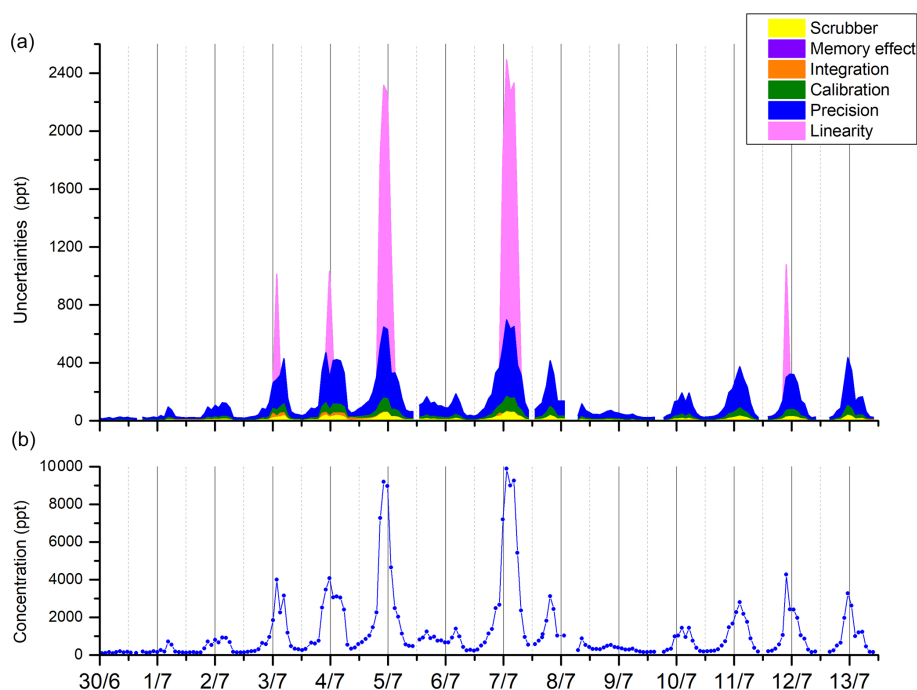
**Table 6.** Statistics and uncertainties calculated at the mean value for BVOCs measured during the LANDEX field campaign in July 2017. The calibration technique used depended on the compounds and are defined as (A) for the certified NPL gas standard and (B) for the generated mixture.

Compounds	Min (ppt)	Max (ppt)	Mean (ppt)	Uncertainties (ppt)	Calibration system used
$\beta$ -Pinene	89	9902	1153	153	A
$\alpha$ -Pinene	157	8928	1138	52	A
Isoprene	<DL	3616	408	26	A
Myrcene	20	1006	147	13	A
$\Delta^3$ -carene	16	1191	141	14	A
Limonene	9	1107	138	16	A
<i>p</i> -Cymene	<DL	842	124	35	A ( $\pm 20$ %)
Camphene	17	924	120	79	B
Linalool	<DL	554	93	74	B
Citral	9	660	82	70	B
Nopinone	<DL	750	62	43	B
Eucalyptol	<DL	255	51	12	A
Sabinene	<DL	183	42	34	B
$\beta$ -Caryophyllene	<DL	294	36	43	B
Ocimene	<DL	225	26	8	A ( $\pm 20$ %)
Terpinolene	<DL	126	22	18	B
$\alpha$ -Terpinene	<DL	26	12	14	B
$\gamma$ -Terpinene	<DL	41	10	12	B
$\alpha$ -Phellandrene	<DL	42	9	10	B
2-Carene	<DL	8	<DL	8	B

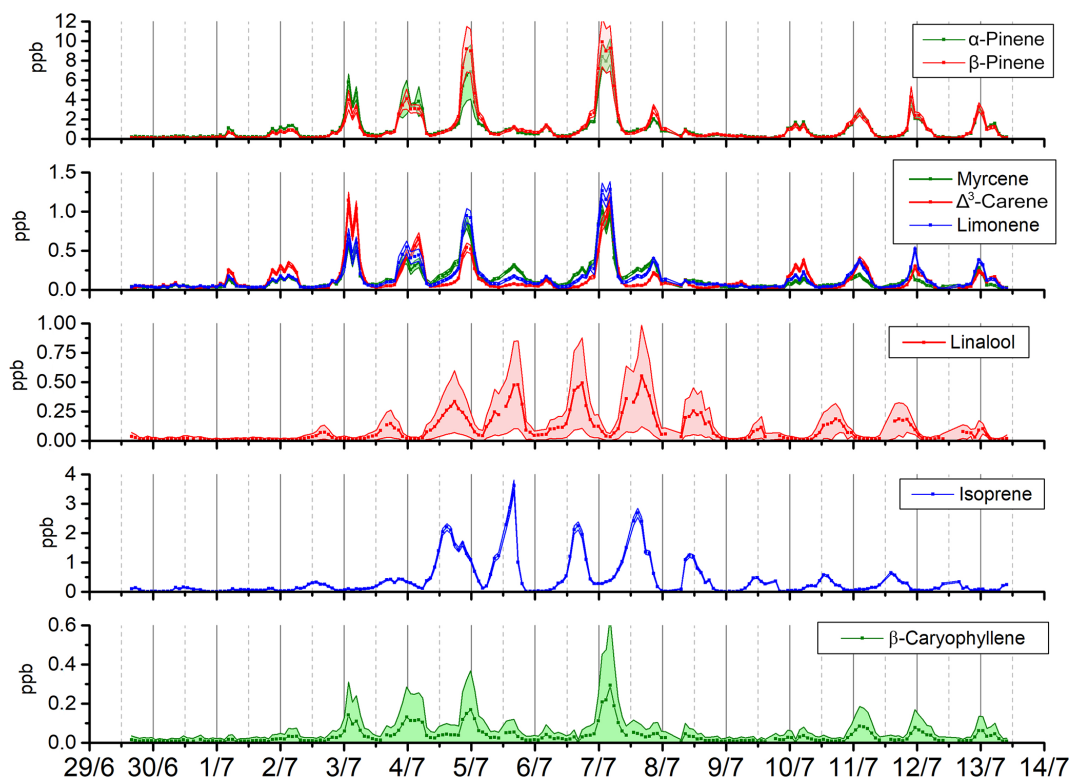
also had an important influence for mixing ratios higher than the calibration values.

To further evidence the high quality of the measurements performed during the campaign, expanded uncertainties were determined at the mean values for each BVOC. They were below 13 % for the six most abundant terpenes, with an excellent value of 4.6 % for  $\alpha$ -pinene. For the six less abundant BVOCs, uncertainties ranged between 31 % and 160 %, due to concentration levels near the DL. The seven other BVOCs measured presented uncertainties between 23.5 % and 60 %, which still allowed for the observation of significant concentration variations during the campaign (Figs. 9 and S3).

Strong variations in the concentrations were observed for most compounds.  $\alpha$ -Pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene,  $\Delta^3$ -carene, limonene, *p*-cymene, camphene, citral, eucalyptol, ocimene, terpinolene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -phellandrene, and  $\beta$ -caryophyllene showed the same pattern with a nocturnal maximum between 22:00 and 06:00 UTC. For linalool and isoprene, the daily profile presents a maximum between 10:00 and 20:00 UTC. These results are consistent with previous observations of the most abundant monoterpenes at this site (Kammer, 2016; Kammer et al., 2018) in terms of concentrations and daily variations. Although this work allowed us to monitor (for the first time at this site) 20 selected BVOCs with a time resolution of 90 min and, thus, to provide a list of highly speciated BVOCs, their composition and time variations will be investigated in details in a following study in order to assess their contribution to SOA formation in the Landes forest.



**Figure 8.** Repartitioning of uncertainties ( $k = 2$ ) for the six terms considered (precision, calibration, integration, memory effect, scrubber, and linearity) (a) and the concentration of  $\beta$ -pinene during the LANDEX episode 1 field campaign (b).



**Figure 9.** Time series of concentrations showing their associated uncertainties ( $k = 2$ ) for a selection of BVOCs observed during the LANDEX campaign ( $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -pinene, limonene, myrcene,  $\Delta^3$ -carene, linalool, isoprene, and  $\beta$ -caryophyllene).



## 6 Conclusions

An automated method based on thermal desorption coupled to a GC-FID for the online ambient measurement of 20 BVOCs with a 90 min time resolution was successfully developed and optimized. The analytical performances were satisfying for ambient measurements. Detection limits ranging from 4 ppt for  $\alpha$ -pinene to 19 ppt for sabinene were obtained for a sampling volume of 1200 mL. Good repeatability was found, with a relative standard deviation below 5 % and a memory effect of less than 2 % for all compounds. Uncertainties were calculated and were found to be below 15 % for the six major terpenes. The other compounds presented relative uncertainties between 23.5 % and 110 % except for 2-carene (> 160 %). The major source of uncertainty was the calibration, which stresses the need for certified gaseous standards for a wider panel of BVOCs.

The first measurements using the developed method were carried out during the LANDEX episode 1 field campaign in summer 2017 at the Bilos site. The 3-week field measurements demonstrated the excellent performance of the methodology with respect to providing speciated BVOC concentration measurements to further investigate atmospheric BVOC reactivity.  $\beta$ -Pinene and  $\alpha$ -pinene were the most abundant monoterpenes present, with concentrations ranging between 89 ppt and 9.9 ppb and between 157 ppt and 8.9 ppb respectively.

**Data availability.** Data will be available in the atmospheric section of the AERIS website: <https://www.aeris-data.fr/> (last access: 21 November 2019).

**Supplement.** The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/amt-12-6153-2019-supplement>.

**Author contributions.** KM carried all of the experiments out with support from TL. SS and TS validated the uncertainty calculations and supported KM in carrying them out. PMF provided logistical support during the LANDEX campaign. SD, NL, EP, and EV supervised the study. KM prepared the paper with contributions from all co-authors.

**Competing interests.** The authors declare that they have no conflict of interest.

**Acknowledgements.** This study was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME), the CNRS-INSU LEFE-CHAT, and the LabEx COTE.

**Review statement.** This paper was edited by Pierre Herckes and reviewed by three anonymous referees.

## References

- ACTRIS: WP4- NA4: Trace gases networking: Volatile organic carbon and nitrogen oxides Deliverable D4.9: Final SOPs for VOCs measurements, available at: [http://fp7.actris.eu/Portals/97/deliverables/PU/WP4\\_D4.9\\_M42\\_v2.pdf](http://fp7.actris.eu/Portals/97/deliverables/PU/WP4_D4.9_M42_v2.pdf) (last access: 11 November 2018), 2014.
- Ait Mimoune, N., Ait Mimoune, D., and Yataghene, A.: Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Pinus pinaster*, *J. Coast. Life Med.*, 1, 55–59, <https://doi.org/10.12980/JCLM.1.20133D322>, 2013.
- Apel, E. C., Calvert, J. G., Gilpin, T. M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., and Lonneman, W. A.: The Non-methane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task 3, *J. Geophys. Res.*, 104, 26069–26086, <https://doi.org/10.1029/1999JD900793>, 1999.
- Arrabal, C., García-Vallejo, M. C., Cadahia, E., Cortijo, M., and de Simón, B. F.: Characterization of two chemotypes of *Pinus pinaster* by their terpene and acid patterns in needles, *Plant Syst. Evol.*, 298, 511–522, <https://doi.org/10.1007/s00606-011-0562-8>, 2012.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmos. Environ.*, 37, 197–219, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1), 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and IUPAC Subcommittee: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625–4055, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>, 2006.
- Blanch, J.-S., Sampedro, L., Llusà, J., Moreira, X., Zas, R., and Peñuelas, J.: Effects of phosphorus availability and genetic variation of leaf terpene content and emission rate in *Pinus pinaster* seedlings susceptible and resistant to the pine weevil, *Hylobius abietis*, *Plant Biol.*, 14, 66–72, <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2011.00492.x>, 2012.
- Bouvier-Brown, N. C., Holzinger, R., Palitzsch, K., and Goldstein, A. H.: Quantifying sesquiterpene and oxygenated terpene emissions from live vegetation using solid-phase microextraction fibers, *J. Chromatogr. A*, 1161, 113–120, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.05.094>, 2007.
- Bouvier-Brown, N. C., Goldstein, A. H., Gilman, J. B., Kuster, W. C., and de Gouw, J. A.: In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes, and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: implications for gas- and particle-phase chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5505–5518, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5505-2009>, 2009.
- Carslaw, N., Creasey, D. J., Harrison, D., Heard, D. E., Hunter, M. C., Jacobs, P. J., Jenkin, M. E., Lee, J. D., Lewis, A. C., Pilling, M. J., Saunders, S. M., and Seakins, P. W.: OH and HO<sub>2</sub> radical chemistry in a forested region of north-western Greece, *Atmos. Environ.*, 35, 4725–4737, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00089-9), 2001.

- Coeur, C., Jacob, V., Denis, I., and Foster, P.: Decomposition of  $\alpha$ -pinene and sabinene on solid sorbents, tenax TA and carboxen, *J. Chromatogr. A*, 786, 185–187, [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00562-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00562-1), 1997.
- de Gouw, J. and Warneke, C.: Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 223–257, <https://doi.org/10.1002/mas.20119>, 2007.
- Dettmer, K. and Engewald, W.: Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373, 490–500, <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1352-5>, 2002.
- Di Carlo, P., Brune, W. H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M. A., Young, V., Shepson, P. B., Riemer, D., Apel, E., and Campbell, C.: Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs, *Science*, 304, 722–725, <https://doi.org/10.1126/science.1094392>, 2004.
- Dusanter, S. and Stevens, P. S.: Recent Advances in the Chemistry of OH and HO<sub>2</sub> Radicals in the Atmosphere: Field and Laboratory Measurements, in: *Advances in Atmospheric Chemistry*, World Scientific, 493–579, [https://doi.org/10.1142/9789813147355\\_0007](https://doi.org/10.1142/9789813147355_0007), 2017.
- Edwards, P. M., Evans, M. J., Furneaux, K. L., Hopkins, J., Ingham, T., Jones, C., Lee, J. D., Lewis, A. C., Moller, S. J., Stone, D., Whalley, L. K., and Heard, D. E.: OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9497–9514, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9497-2013>, 2013.
- EPA: Compendium Method TO-11A, Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology], 1–55, available at: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11a.pdf> (last access: 11 November 2018), 1999.
- European Standards: CSN EN 14662-3 – Ambient air – Standard method for the measurement of benzene concentrations – Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatography, 2015.
- Gauss, M., Myhre, G., Isaksen, I. S. A., Grewe, V., Pitari, G., Wild, O., Collins, W. J., Dentener, F. J., Ellingsen, K., Gohar, L. K., Hauglustaine, D. A., Iachetti, D., Lamarque, F., Mancini, E., Mickley, L. J., Prather, M. J., Pyle, J. A., Sanderson, M. G., Shine, K. P., Stevenson, D. S., Sudo, K., Szopa, S., and Zeng, G.: Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 575–599, <https://doi.org/10.5194/acp-6-575-2006>, 2006.
- GIEC: Fifth Assessment Report – Climate Change 2013, available at: <http://ipcc.ch/report/ar5/wg1/>, last access: 11 November 2018.
- Greenberg, J. P., Guenther, A., Zimmerman, P., Baugh, W., Geron, C., Davis, K., Helmig, D., and Klinger, L. F.: Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer, *Atmos. Environ.*, 33, 855–867, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00302-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00302-1), 1999.
- Greenberg, J. P., Guenther, A. B., Pétron, G., Wiedinmyer, C., Vega, O., Gatti, L. V., Tota, J., and Fisch, G.: Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes, *Glob. Change Biol.*, 10, 651–662, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2004.00758.x>, 2004.
- Griffith, S. M., Hansen, R. F., Dusanter, S., Stevens, P. S., Alaghmand, M., Bertman, S. B., Carroll, M. A., Erickson, M., Galloway, M., Grossberg, N., Hottle, J., Hou, J., Jobson, B. T., Kammrath, A., Keutsch, F. N., Lefer, B. L., Mielke, L. H., O'Brien, A., Shepson, P. B., Thurlow, M., Wallace, W., Zhang, N., and Zhou, X. L.: OH and HO<sub>2</sub> radical chemistry during PROPHET 2008 and CABINEX 2009 – Part 1: Measurements and model comparison, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5403–5423, <https://doi.org/10.5194/acp-13-5403-2013>, 2013.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873–8892, <https://doi.org/10.1029/94JD02950>, 1995.
- Hakola, H., Tarvainen, V., Bäck, J., Ranta, H., Bonn, B., Rinne, J., and Kulmala, M.: Seasonal variation of mono- and sesquiterpene emission rates of Scots pine, *Biogeosciences*, 3, 93–101, <https://doi.org/10.5194/bg-3-93-2006>, 2006.
- Hakola, H., Tarvainen, V., Praplan, A. P., Jaars, K., Hemmilä, M., Kulmala, M., Bäck, J., and Hellén, H.: Terpenoid and carbonyl emissions from Norway spruce in Finland during the growing season, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 3357–3370, <https://doi.org/10.5194/acp-17-3357-2017>, 2017.
- Hansen, R. F., Griffith, S. M., Dusanter, S., Rickly, P. S., Stevens, P. S., Bertman, S. B., Carroll, M. A., Erickson, M. H., Flynn, J. H., Grossberg, N., Jobson, B. T., Lefer, B. L., and Wallace, H. W.: Measurements of total hydroxyl radical reactivity during CABINEX 2009 – Part 1: field measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2923–2937, <https://doi.org/10.5194/acp-14-2923-2014>, 2014.
- Hellén, H., Kuronen, P., and Hakola, H.: Heated stainless steel tube for ozone removal in the ambient air measurements of mono- and sesquiterpenes, *Atmos. Environ.*, 57, 35–40, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.019>, 2012.
- Helmig, D.: Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, *Atmos. Environ.*, 31, 3635–3651, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00144-1), 1997.
- Hens, K., Novelli, A., Martinez, M., Auld, J., Axinte, R., Bohn, B., Fischer, H., Keronen, P., Kubistin, D., Nölscher, A. C., Oswald, R., Paasonen, P., Petäjä, T., Regelin, E., Sander, R., Sinha, V., Sipilä, M., Taraborrelli, D., Tatum Ernest, C., Williams, J., Lelieveld, J., and Harder, H.: Observation and modelling of HO<sub>x</sub> radicals in a boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8723–8747, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8723-2014>, 2014.
- Hoerger, C. C., Claude, A., Plass-Duelmer, C., Reimann, S., Eckart, E., Steinbrecher, R., Aalto, J., Arduini, J., Bonnaire, N., Cape, J. N., Colomb, A., Connolly, R., Diskova, J., Dumitrean, P., Ehlers, C., Gros, V., Hakola, H., Hill, M., Hopkins, J. R., Jäger, J., Junek, R., Kajos, M. K., Klemp, D., Leuchner, M., Lewis, A. C., Locoge, N., Maione, M., Martin, D., Michl, K., Nemitz, E., O'Doherty, S., Pérez Ballesta, P., Ruuskanen, T. M., Sauvage, S., Schmidbauer, N., Spain, T. G., Straube, E., Vana, M., Vollmer, M. K., Wegener, R., and Wenger, A.: ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO

- GAW and EMEP observation networks, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2715–2736, <https://doi.org/10.5194/amt-8-2715-2015>, 2015.
- Hoffmann, T., Odum, J. R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, 26, 189–222, <https://doi.org/10.1023/A:1005734301837>, 1997.
- Hopkins, J. R., Jones, C. E., and Lewis, A. C.: A dual channel gas chromatograph for atmospheric analysis of volatile organic compounds including oxygenated and monoterpene compounds, *J. Environ. Monitor.*, 13, 2268–2276, <https://doi.org/10.1039/C1EM10050E>, 2011.
- Houweling, S., Dentener, F., and Lelieveld, J.: The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 10673–10696, <https://doi.org/10.1029/97JD03582>, 1998.
- Jones, C. E., Kato, S., Nakashima, Y., and Kajii, Y.: A novel fast gas chromatography method for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 1259–1275, <https://doi.org/10.5194/amt-7-1259-2014>, 2014.
- Kammer, J.: LANDEX : study of Secondary Organic Aerosols (SOAs) generated by the Landes forest, PhD Thesis, Université de Bordeaux, France, 258 pp., 2016.
- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P.-M., Lamaud, E., Bonnefond, J. M., and Villenave, E.: Observation of nighttime new particle formation over the French Landes forest, *Sci. Total Environ.*, 621, 1084–1092, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.118>, 2018.
- Kazil, J., Stier, P., Zhang, K., Quaas, J., Kinne, S., O'Donnell, D., Rast, S., Esch, M., Ferrachat, S., Lohmann, U., and Feichter, J.: Aerosol nucleation and its role for clouds and Earth's radiative forcing in the aerosol-climate model ECHAM5-HAM, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10733–10752, <https://doi.org/10.5194/acp-10-10733-2010>, 2010.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *J. Atmos. Chem.*, 33, 23–88, <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>, 1999.
- Kim, S., Karl, T., Helmig, D., Daly, R., Rasmussen, R., and Guenther, A.: Measurement of atmospheric sesquiterpenes by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS), *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 99–112, <https://doi.org/10.5194/amt-2-99-2009>, 2009.
- Kleinhentz, M., Jactel, H., and Menassieu, P.: Terpene Attractant Candidates of *Dioryctria sylvestrella* in Maritime Pine (*Pinus pinaster*) Oleoresin, Needles, Liber, and Headspace Samples, *J. Chem. Ecol.*, 25, 2741–2756, <https://doi.org/10.1023/A:1020803608406>, 1999.
- Koppmann, R.: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Blackwell Publishing Ltd. ed., John Wiley & Sons, 2007.
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P.: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017–7039, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010>, 2010.
- Lee, J. H., Batterman, S. A., Jia, C., and Chernyak, S.: Ozone Artifacts and Carbonyl Measurements Using Tenax GR, Tenax TA, Carboxen B, and Carboxen X Adsorbents, *J. Air Waste Manage.*, 56, 1503–1517, <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464560>, 2006.
- Lelieveld, J., Butler, T. M., Crowley, J. N., Dillon, T. J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M. G., Martinez, M., Taraborrelli, D., and Williams, J.: Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, 452, 737–740, <https://doi.org/10.1038/nature06870>, 2008.
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Fuchs, H., Häseler, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., and Hofzumahaus, A.: Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta – China in summer 2006: measurement and model results, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11243–11260, <https://doi.org/10.5194/acp-10-11243-2010>, 2010.
- Mallet, M., Dulac, F., Formenti, P., Nabat, P., Sciare, J., Roberts, G., Pelon, J., Ancellet, G., Tanré, D., Parol, F., Denjean, C., Brogniez, G., di Sarra, A., Alados-Arboledas, L., Arndt, J., Auriol, F., Blarel, L., Bourriane, T., Chazette, P., Chevaillier, S., Claeys, M., D'Anna, B., Derimian, Y., Desboeufs, K., Di Iorio, T., Doussin, J.-F., Durand, P., Féron, A., Freney, E., Gaimoz, C., Goloub, P., Gómez-Amo, J. L., Granados-Muñoz, M. J., Grand, N., Hamonou, E., Jankowiak, I., Jeannot, M., Léon, J.-F., Maillé, M., Mailler, S., Meloni, D., Menut, L., Momboisse, G., Nicolas, J., Podvin, T., Pont, V., Rea, G., Renard, J.-B., Roblou, L., Schepanski, K., Schwarzenboeck, A., Sellegri, K., Sicard, M., Solmon, F., Somot, S., Torres, B., Totems, J., Triquet, S., Verdier, N., Verwaerde, C., Waquet, F., Wenger, J., and Zapf, P.: Overview of the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment/Aerosol Direct Radiative Forcing on the Mediterranean Climate (ChArMEx/ADRMED) summer 2013 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 455–504, <https://doi.org/10.5194/acp-16-455-2016>, 2016.
- Mao, J., Ren, X., Zhang, L., Van Duin, D. M., Cohen, R. C., Park, J.-H., Goldstein, A. H., Paulot, F., Beaver, M. R., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., DiGangi, J. P., Henry, S. B., Keutsch, F. N., Park, C., Schade, G. W., Wolfe, G. M., Thornton, J. A., and Brune, W. H.: Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8009–8020, <https://doi.org/10.5194/acp-12-8009-2012>, 2012.
- Materić, D., Lanza, M., Sulzer, P., Herbig, J., Bruhn, D., Turner, C., Mason, N., and Gauci, V.: Monoterpene separation by coupling proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry with fastGC, *Anal. Bioanal. Chem.*, 407, 7757–7763, <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8942-5>, 2015.
- McGlenny, W. A., Pleil, J. D., Evans, G. F., Oliver, K. D., Holdren, M. W., and Winberry, W. T.: Canister-Based Method for Monitoring Toxic VOCs in Ambient Air, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 41, 1308–1318, <https://doi.org/10.1080/10473289.1991.10466924>, 1991.
- Messina, P., Lathièrre, J., Sindelarova, K., Vuichard, N., Granier, C., Ghattas, J., Cozic, A., and Hauglustaine, D. A.: Global biogenic volatile organic compound emissions in the ORCHIDEE and MEGAN models and sensitivity to key parameters, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14169–14202, <https://doi.org/10.5194/acp-16-14169-2016>, 2016.
- Misztal, P. K., Owen, S. M., Guenther, A. B., Rasmussen, R., Geron, C., Harley, P., Phillips, G. J., Ryan, A., Edwards, D. P., Hewitt, C. N., Nemitz, E., Siong, J., Heal, M. R., and Cape, J. N.: Large es-

- tragole fluxes from oil palms in Borneo, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4343–4358, <https://doi.org/10.5194/acp-10-4343-2010>, 2010.
- Moreaux, V., Lamaud, É., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B. E., and Loustau, D.: Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth, *Tree Physiol.*, 31, 903–921, <https://doi.org/10.1093/treephys/tpr048>, 2011.
- Nölscher, A. C., Williams, J., Sinha, V., Custer, T., Song, W., Johnson, A. M., Axinte, R., Bozem, H., Fischer, H., Pouvesle, N., Phillips, G., Crowley, J. N., Rantala, P., Rinne, J., Kulmala, M., Gonzales, D., Valverde-Canossa, J., Vogel, A., Hoffmann, T., Ouwersloot, H. G., Vilà-Guerau de Arellano, J., and Lelieveld, J.: Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8257–8270, <https://doi.org/10.5194/acp-12-8257-2012>, 2012.
- Ormeño, E., Céspedes, B., Sánchez, I. A., Velasco-García, A., Moreno, J. M., Fernandez, C., and Baldy, V.: The relationship between terpenes and flammability of leaf litter, *Forest Ecol. Manag.*, 257, 471–482, <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2008.09.019>, 2009.
- Pankow, J. F., Luo, W., Melnychenko, A. N., Barsanti, K. C., Isabelle, L. M., Chen, C., Guenther, A. B., and Rosenstiel, T. N.: Volatilizable Biogenic Organic Compounds (VBOCs) with two dimensional Gas Chromatography-Time of Flight Mass Spectrometry (GC × GC-TOFMS): sampling methods, VBOC complexity, and chromatographic retention data, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 345–361, <https://doi.org/10.5194/amt-5-345-2012>, 2012.
- Park, J.-H., Fares, S., Weber, R., and Goldstein, A. H.: Biogenic volatile organic compound emissions during BEARPEX 2009 measured by eddy covariance and flux–gradient similarity methods, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 231–244, <https://doi.org/10.5194/acp-14-231-2014>, 2014.
- Plass-Dülmer, C., Michl, K., Ruf, R., and Berresheim, H.: C2–C8 Hydrocarbon measurement and quality control procedures at the Global Atmosphere Watch Observatory Hohenpeissenberg, *J. Chromatogr. A*, 953, 175–197, [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00128-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00128-0), 2002.
- Rhoderick, G. C. and Lin, J.: Stability Assessment of Gas Mixtures Containing Monoterpenes in Varying Cylinder Materials and Treatments, *Anal. Chem.*, 85, 4675–4685, <https://doi.org/10.1021/ac400324v>, 2013.
- Saxton, J. E., Lewis, A. C., Kettlewell, J. H., Ozel, M. Z., Gogus, F., Boni, Y., Korogone, S. O. U., and Serça, D.: Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4095–4106, <https://doi.org/10.5194/acp-7-4095-2007>, 2007.
- Simon, V., Clement, B., Riba, M.-L., and Torres, L.: The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine, *J. Geophys. Res.*, 99, 16501–16510, <https://doi.org/10.1029/94JD00785>, 1994.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 9317–9341, <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>, 2014.
- Sinha, V., Williams, J., Lelieveld, J., Ruuskanen, T.M., Kajos, M.K., Patokoski, J., Hellen, H., Hakola, H., Mogensen, D., Boy, M., Rinne, J., and Kulmala, M.: OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6614–6620, <https://doi.org/10.1021/es101780b>, 2010.
- Stavrakou, T., Peeters, J., and Müller, J.-F.: Improved global modelling of HO<sub>x</sub> recycling in isoprene oxidation: evaluation against the GABRIEL and INTEX-A aircraft campaign measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9863–9878, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9863-2010>, 2010.
- Tan, D., Faloona, I., Simpas, J. B., Brune, W., Shepson, P. B., Couch, T. L., Sumner, A. L., Carroll, M. A., Thornberry, T., Apel, E., Riemer, D., and Stockwell, W.: HO<sub>x</sub> budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign, *J. Geophys. Res.*, 106, 24407–24427, <https://doi.org/10.1029/2001JD900016>, 2001.
- Taraborrelli, D., Lawrence, M. G., Crowley, J. N., Dillon, T. J., Gromov, S., Groß, C. B. M., Vereecken, L., and Lelieveld, J.: Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests, *Nat. Geosci.*, 5, 190–193, <https://doi.org/10.1038/ngeo1405>, 2012.
- Wolfe, G. M., Cantrell, C., Kim, S., Mauldin III, R. L., Karl, T., Harley, P., Turnipseed, A., Zheng, W., Flocke, F., Apel, E. C., Hornbrook, R. S., Hall, S. R., Ullmann, K., Henry, S. B., DiGangi, J. P., Boyle, E. S., Kaser, L., Schnitzhofer, R., Hansel, A., Graus, M., Nakashima, Y., Kajii, Y., Guenther, A., and Keutsch, F. N.: Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4715–4732, <https://doi.org/10.5194/acp-14-4715-2014>, 2014.
- Zannoni, N., Gros, V., Sarda Esteve, R., Kalogridis, C., Michoud, V., Dusanter, S., Sauvage, S., Locoge, N., Colomb, A., and Bonsang, B.: Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 12645–12658, <https://doi.org/10.5194/acp-17-12645-2017>, 2017.
- Zhou, P., Ganzeveld, L., Taipale, D., Rannik, Ü., Rantala, P., Rissanen, M. P., Chen, D., and Boy, M.: Boreal forest BVOC exchange: emissions versus in-canopy sinks, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 14309–14332, <https://doi.org/10.5194/acp-17-14309-2017>, 2017.

Supplement of Atmos. Meas. Tech., 12, 6153–6171, 2019  
<https://doi.org/10.5194/amt-12-6153-2019-supplement>  
© Author(s) 2019. This work is distributed under  
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



*Supplement of*

## **Optimization of a gas chromatographic unit for measuring biogenic volatile organic compounds in ambient air**

**Kenneth Mermet et al.**

*Correspondence to:* Stéphane Sauvage ([stephane.sauvage@imt-lille-douai.fr](mailto:stephane.sauvage@imt-lille-douai.fr)) and Nadine Locoge ([nadine.locoge@imt-lille-douai.fr](mailto:nadine.locoge@imt-lille-douai.fr))

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC BY 4.0 License.

## Supplementary

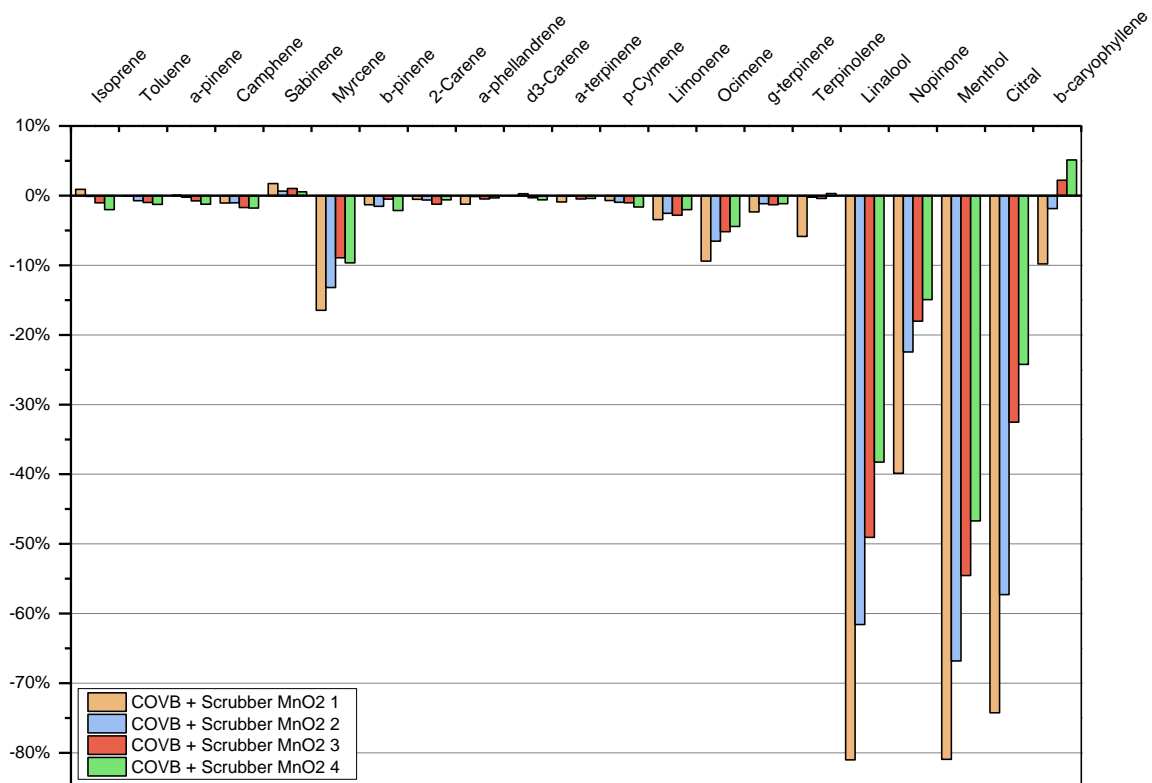
### S1 Composition of NPL calibration standard mixture

Table S1 : Composition of NPL calibration standard mixture (D09 0523, June 2014)

Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty	Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty
ethane	4.22	0.08	isoprene	4.19	0.09
ethene	4.06	0.08	heptane	4.18	0.08
propane	4.25	0.09	benzene	4.00	0.08
propene	4.18	0.08	2,2,4-trimethylpentane	4.15	0.08
2-methylpropane	4.37	0.11	octane	4.2	0.08
butane	4.14	0.08	toluene	3.99	0.1
ethyne	4.3	0.21	ethylbenzene	3.99	0.1
trans-but-2-ene	4.14	0.08	m-xylene	4.04	0.11
but-1-ene	4.14	0.08	p-xylene	3.98	0.1
cis-but-2-ene	4.19	0.08	o-xylene	3.99	0.1
2-methylbutane	4.21	0.08	1,3,5-trimethylbenzene	4.09	0.11
pentane	4.21	0.08	1,2,4-trimethylbenzene	4.03	0.11
1,3-butadiene	4.13	0.08	1,2,3-trimethylbenzene	4.16	0.11
trans-pent-2-ene	4.13	0.08	$\alpha$ -pinene	3.88	0.08
pent-1-ene	4.14	0.08	$\beta$ -pinene	3.95	0.2
2-methylpentane	4.23	0.08	limonene	3.99	0.12
hexane	4.15	0.08			

## S2 MnO<sub>2</sub> and thiosulfate scrubber BVOCs test results

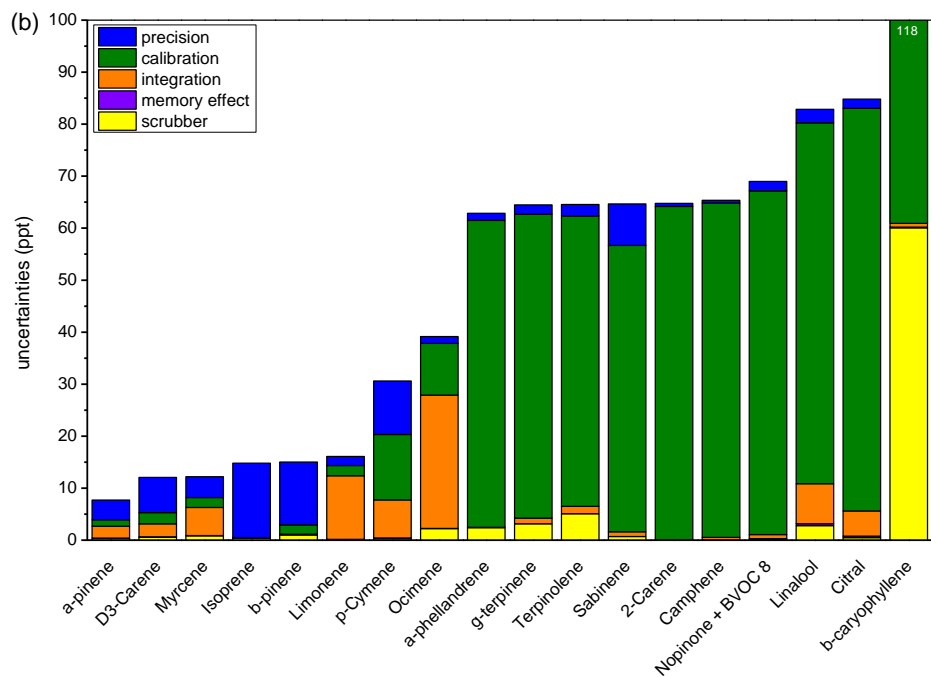
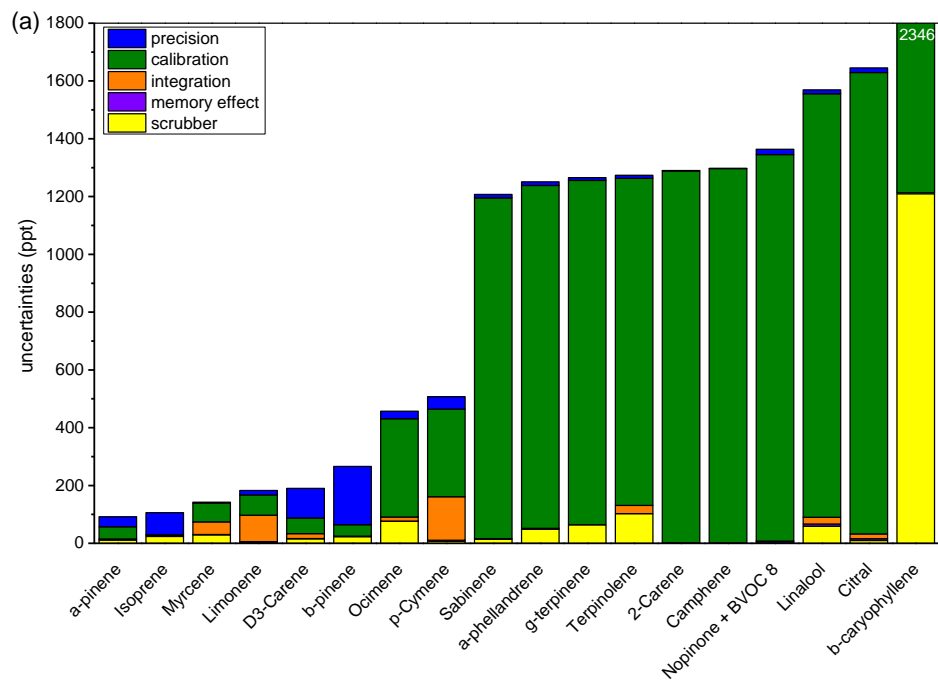
As seen on Figure S1, the monoterpenes were unaffected by the scrubber (with a relative deviation of less than  $\pm 10\%$ ) but for oxygenated compounds, a loss of signal remained even after nine hours: e.g. nopinone (12%), citral (23%), linalool (38%) and menthol (45%).



5

**Figure S1 : Relative deviation to direct measurement of VOC concentrations when sampling with a MnO<sub>2</sub> scrubber. Each bar represents one measurement.**

### S3 Uncertainties repartition in field campaign conditions

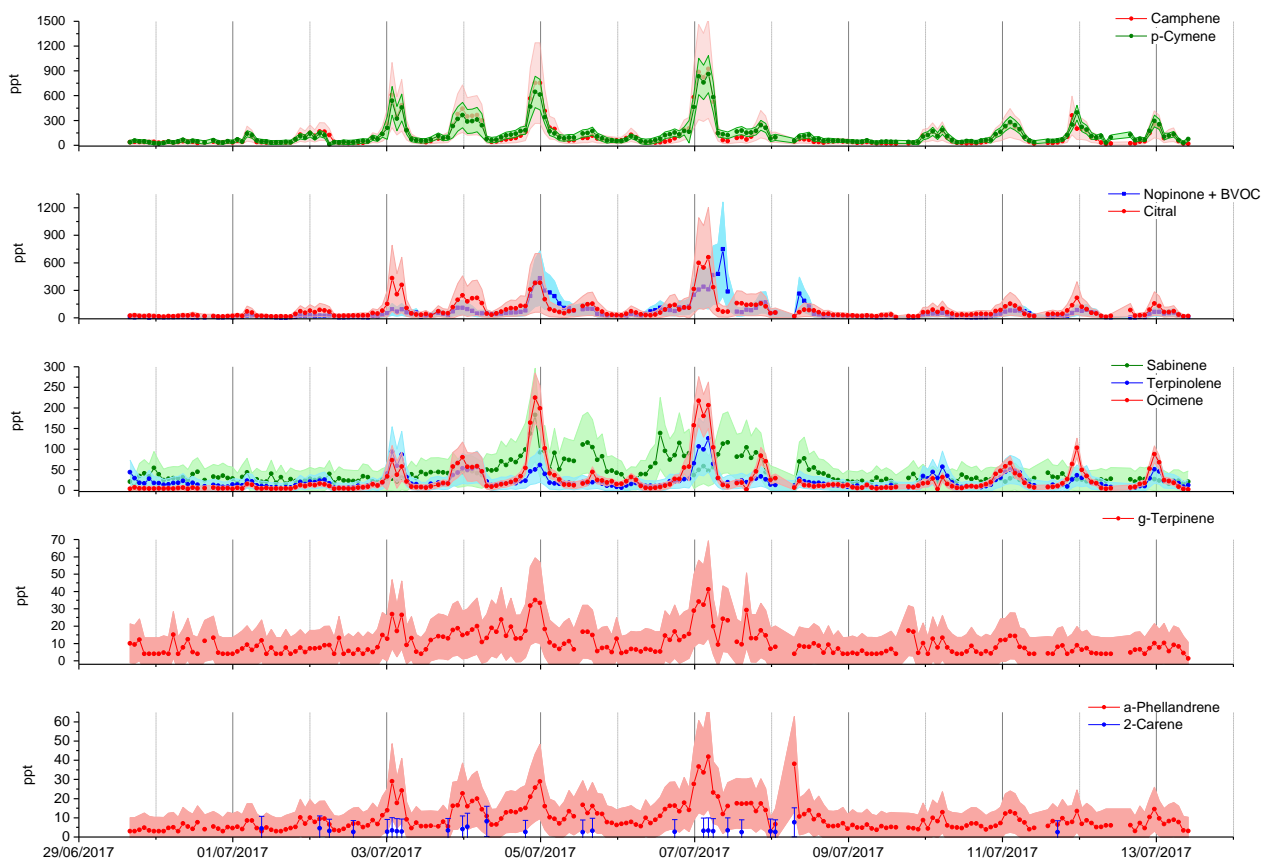


5 **Figure S2 : Uncertainty repartition for the five terms considered (precision, calibration, integration, memory effect and scrubber) at (a) 2 ppt and (b) 100 ppt with field campaign analytical parameters.**



## S4 Concentrations time series for the 20 BVOCs measured during the LANDEX-episode 1 field campaign in summer 2017

5 BVOC time series of  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -pinene, limonene, myrcene,  $\Delta^3$ -carene, linalool, isoprene and  $\beta$ -caryophyllene are presented on the main publication. The other compounds are presented on Figure S2.



10 **Figure S3 : Times series of BVOC concentrations with their associated uncertainties ( $k=2$ ) for a selection of compounds observed during the LANDEX field campaign (camphene, p-cymene, nopinone, citral, sabinene, terpinolene, ocimene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -terpinene,  $\alpha$ -phellandrene, 2-carene).**

## Chapitre 4 : Caractérisation des COV en milieu forestier : cas de la forêt des Landes

Dans ce chapitre, l'ensemble des composés mesurés en phase gazeuse et l'évolution de leurs concentrations mesurées lors de la campagne intensive LANDEX Episode 1 2017, sont présentés ainsi que les conditions météorologiques associées. L'influence potentielle du transport de masses d'air d'origine anthropique sur la concentration des différentes espèces mesurées sur le site de Bilos a été étudiée. Enfin, les principaux paramètres déterminant l'évolution des concentrations en COVB sont explicités et discutés à l'aide d'une analyse en composante principale.

### I. Caractérisation physico-chimique de la phase gazeuse sur le site de Bilos

#### 1. Conditions météorologiques pendant la campagne LANDEX

Pendant la campagne de mesures intensive, les conditions météorologiques ont été plutôt différentes de celles rapportées les années précédentes en été dans la région, pour des périodes similaires (juin-juillet) (Figure 4 - 1).

Le temps a été particulièrement pluvieux du 26 juin au 3 juillet 2017 (inclus) et du 8 jusqu'au 13 juillet 2017 (inclus). Ces deux épisodes de précipitation ont été associés à un ensoleillement faible ( $< 750 \text{ W m}^{-2}$ ), une température douce pour un été ( $< 25^\circ\text{C}$ ) et un taux d'humidité élevé ( $> 75\%$ ). Au cours de ces épisodes, le vent a été modéré et principalement orienté plein ouest. Ces nombreuses périodes pluvieuses ont une importance car elles sont peu favorables à la photo-oxydation atmosphérique ; elles ont donc été définies plus loin comme périodes dites de « faible oxydation ».

A contrario, deux épisodes de fort ensoleillement ont été observés au cours de la campagne, du 4 au 7 juillet 2017 (inclus) et du 14 au 18 juillet 2017 (inclus). Ceux-ci ont été caractérisés par une température élevée, une humidité relative inférieure à 50% le jour, des vents faibles ( $< 3 \text{ m s}^{-1}$ ) et une absence de précipitation. En suivant la terminologie proposée plus haut, ces épisodes ont été définis plus bas comme des périodes dites de « forte oxydation ». La turbulence verticale, définie souvent par la seule vitesse de frottement  $u^*$ , traduit l'inhomogénéité (physique et/ou thermique) et donc la capacité de mélange de l'atmosphère

au cours du temps. Pendant la campagne, elle a été mesurée sur les 15 premiers mètres de l’atmosphère depuis le sol. L’inverse de  $u^*$  (i.e.  $1/u^*$ ) est un indicateur de stabilité atmosphérique et donc un bon proxy de la stratification de l’atmosphère. On peut noter sur la Figure 4 - 1 que lors des nuits de forte oxydation, la stratification de l’atmosphère apparaît plus importante que lors des nuits de faible oxydation.

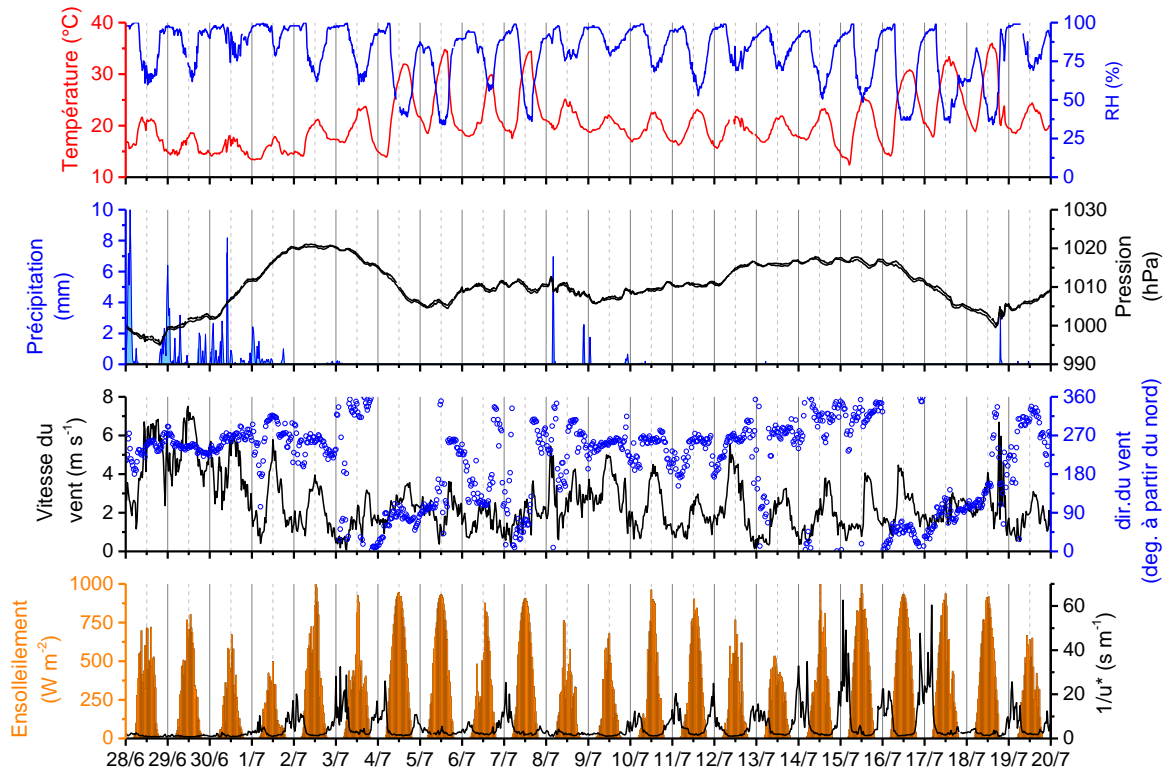


Figure 4 - 1. Variations de la température (°C), de l’humidité relative (RH en %), des précipitations (mm pluie), du vent (vitesse ( $\text{m s}^{-1}$ ) et direction), de la turbulence ( $1/u^*$ ) ( $\text{s m}^{-1}$ ), de l’ensoleillement ( $\text{W m}^{-2}$ ) et de la hauteur de la couche de mélange (m) (HCM) durant la campagne Landex Episode 1 pendant l’été 2017

## 2. Origine des masses d’air sur le site de Bilos

L’analyse de l’origine des masses d’air sur toute la durée de la campagne LANDEX a été effectuée à l’aide du modèle HYSPLIT en utilisant la base de données météorologiques GDAS. Les rétro-trajectoires des masses d’air sur 24h ont été calculées toutes les 4h à partir de 00:00 UTC, en considérant une hauteur initiale de 5 m au-dessus du sol. Cette analyse (Figure 4 – 2) montre que les masses d’air proviennent majoritairement du nord-ouest (28 %), de l’ouest (24 %) et dans une moindre mesure du sud-ouest (10%), en provenance de l’océan Atlantique. Elles sont de facto considérées comme faiblement anthropisées, transportées sur le site principalement lors des périodes de faibles oxydations, apportant des nuages et des précipitations importantes (Figure 4 – 2). Par contre, les périodes de fortes oxydations ont potentiellement pu être impactées par des apports de composés d’origines anthropiques

provenant du continent, ici principalement du nord et du nord-est, ou plus localement de l'agglomération bordelaise.

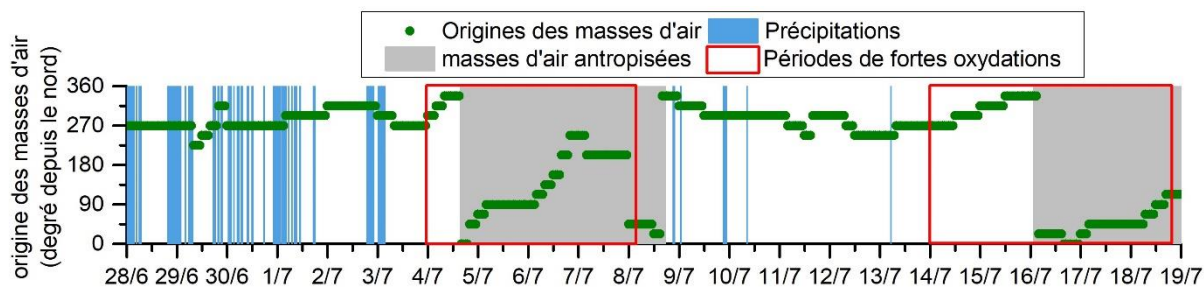


Figure 4 - 2. Origines d'après l'étude des rétro-trajectoires des masses d'air durant la campagne Landex 2017. La masse d'air est considérée comme anthropisée lorsqu'elle a été au-dessus du continent plus de 8h avant d'arriver sur le site.

### 3. Composition chimique de la phase gazeuse atmosphérique

**HCNM.** Pendant la campagne, les concentrations en composés organiques volatils non méthaniques (HCNM) ont été mesurées à différents niveaux. A 12 m, ils peuvent être considérés comme de bons traceurs de l'impact des activités anthropiques, selon l'origine des masses d'air (Figure 4 - 3 et Tableau A7 - 1 en annexe 7). Leurs concentrations varient selon un cycle journalier : elles sont maximales la nuit entre 00:00 et 06:00 TU et minimales le jour entre 12:00 et 14:00 TU. Les concentrations moyennes en alcanes, alcènes et aromatiques mesurées sur le site sont similaires voire inférieures à celles observées par exemple sur les sites de fond de Peyrusse-Vieille et de La Tardière en été (juillet) de l'observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la Pollution Atmosphérique à longue distance (MERA) (Tableau 7A - 2) (Waked et al., 2016). Le site de Bilos a donc été en général peu impacté par des apports anthropiques. Par contre, certains événements ponctuels, comme lors du 4 juillet 2017, avec la venue sur le site en début de journée d'un véhicule, ou encore la récolte des parcelles voisines (5 camions et 3 moissonneuses) du 7 au 8 juillet 2017, sont clairement identifiables. Ils se traduisent notamment par une augmentation significative des teneurs en alcanes, alcènes, benzène, toluène et xylènes (Figure 4 - 3). L'arrivée de masses d'air provenant de l'est le 6 juillet 2017 explique le pic important de concentrations en alcènes ce jour-là, en lien avec l'identification d'un feu de forêt en amont. En fin de campagne, un vent local d'est, en provenance de la zone autoroutière de l'A63 (Bordeaux - Espagne) située à une dizaine de kilomètres du site, et couplé à des masses d'air continentales, a aussi engendré une augmentation des teneurs en HCNM. Par ailleurs, on peut remarquer que l'évolution des concentrations en cyclopentène ne correspond pas aux profils observés pour les autres composés HCNM présentés ici. Sa concentration est plus importante en périodes de

fortes oxydations. Cela suggère qu'il pourrait être issu d'un processus de photo-oxydation et/ou émis par la végétation. Par contre, il n'est pas reporté dans la bibliographie comme produits d'oxydation des BVOC ou comme émis par les plantes. Une dernière hypothèse qui pourrait être qu'il ne s'agisse pas de cyclopentène mais d'un COV co-élué avec ce dernier.

**NO<sub>x</sub>.** Comme pour les HCNM, les niveaux de concentration en oxydes d'azote NO<sub>x</sub> (égaux en moyenne à  $(1,1 \pm 1,1)$  ppb) sont caractéristiques d'un site peu ou pas anthropisé. Les concentrations en NO enregistrées sur la période sont très faibles et majoritairement sous la limite de détection (0,5 ppb) de l'instrument. Les concentrations en NO<sub>2</sub> ont aussi été mesurées à des niveaux faibles (en moyenne à  $(0,9 \pm 0,8)$  ppb), exhibant un profil de variation similaire à celui des HCNM, permettant de les associer à une contribution anthropique des masses d'air arrivant sur le site. Ainsi, les fortes concentrations observées les 6-7 juillet sont dues à la récolte des cultures dans les champs avoisinant et à un vent local provenant de l'est. Entre les 15 et 17 juillet, un vent principalement d'est soufflait aussi sur le site, expliquant les niveaux plus élevés de NO<sub>2</sub> mesurés à Bilos. Cinq pics nocturnes de concentrations en NO ont été enregistrés les 4, 7, 15, 16 et 17 juillet, tous concomitants avec un épisode de très faible concentration en ozone (proche de 0 ppb) (Figure 4 - 4). Le monoxyde d'azote potentiellement émis par les sols n'est alors plus consommé par sa réaction avec l'ozone, s'accumulant dans l'atmosphère nocturne jusqu'à ce que l'ozone soit de nouveau présent. Dans les cas des 4 et 7 juillet, les pics de concentration en NO peuvent aussi être associés en partie à une activité anthropique (ici des véhicules sur le site).

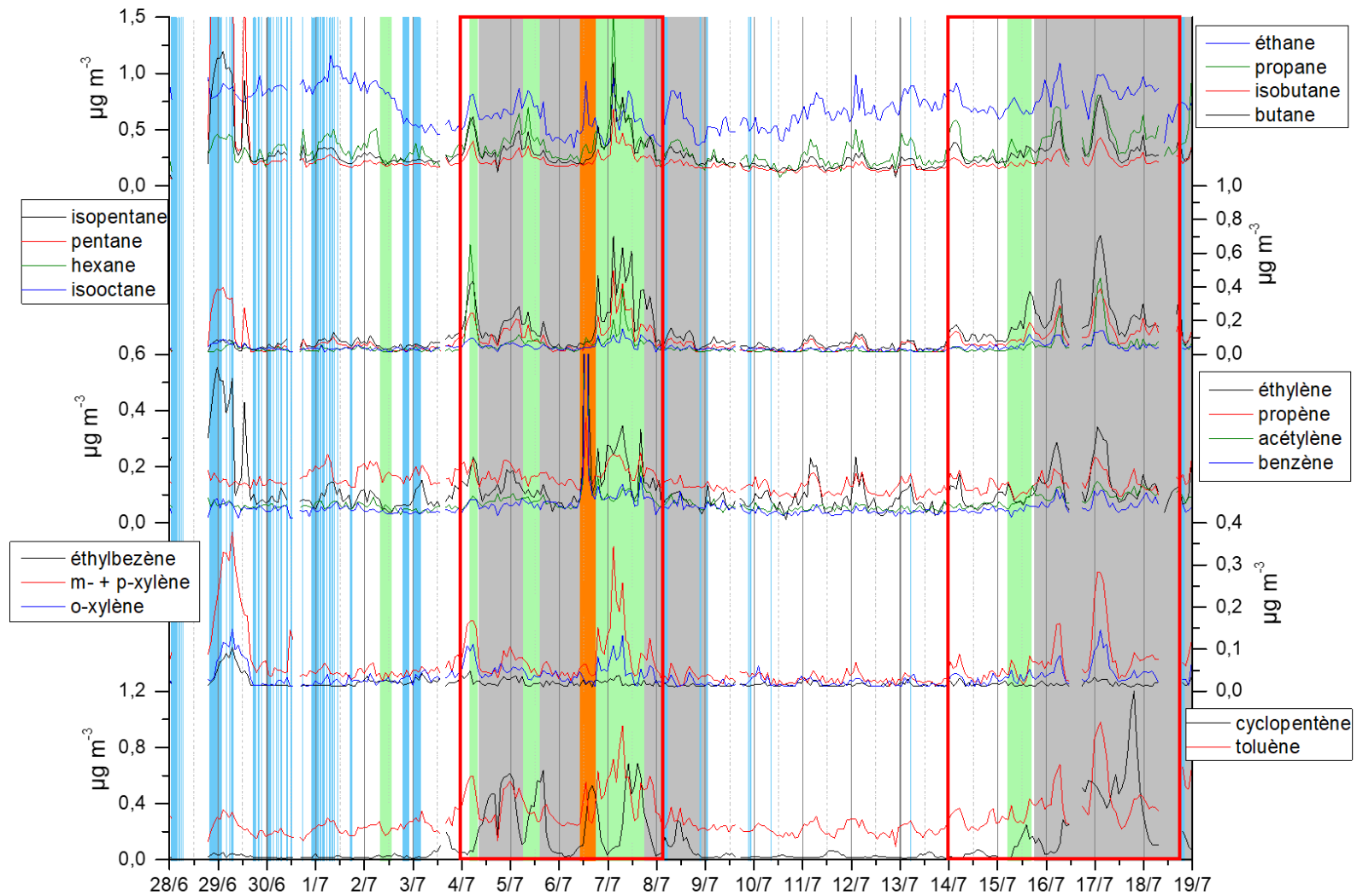


Figure 4 - 3. Variation des concentrations en composés organiques volatils non méthaniques durant la campagne Landex 2017, mesurées à 12 m du sol. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes de masses d'air potentiellement anthropisées arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations

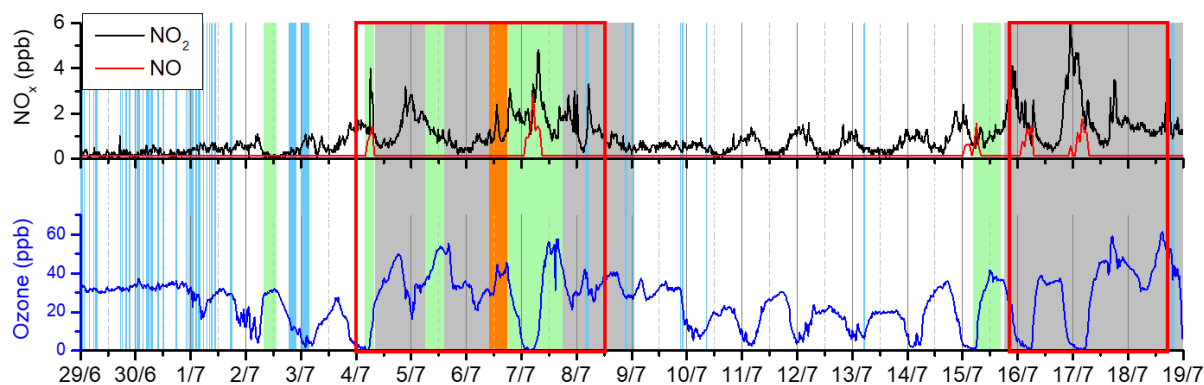


Figure 4 - 4. Variation des concentrations en NOx (ppb) et en ozone (ppb) durant la campagne Landex 2017, mesurées à 6 m du sol. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes de masses d'air potentiellement anthropisées arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations

**O<sub>3</sub>.** Les concentrations en ozone ont été très variables pendant la campagne, au cours du temps. Un profil journalier peut être identifié avec un maximum entre 10:00 et 16:00 TU et un minimum entre 00:00 et 06:00 TU. La concentration en ozone est quasi nulle certaines nuits lors de périodes de fortes oxydations (Figure 4 - 4).

**COVO.** Les composés organiques volatils oxygénés (COVO) ont été mesurés à 12 m au-dessus de la canopée (Tableau 7A -3 et Figure 4 - 5). L'acétaldéhyde (avec une concentration moyenne de  $(464 \pm 412)$  ppt), l'éthanol  $(1082 \pm 807)$  ppt et l'acétone  $(1774 \pm 1447)$  ppt sont les composés mesurés les plus abondants sur le site. Le niveau d'acétaldéhyde observé est légèrement supérieur à ceux relevés en moyenne de 2013 à 2018, sur les sites MERA de Peyrusse-Vieille  $(490 \pm 225)$  ppt et La Tardière  $(455 \pm 235)$  ppt en été. Par ailleurs, le niveau d'acétone est très supérieur aux niveaux relevés à Peyrusse-Vieille  $(1100 \pm 416)$  ppt et La Tardière  $(1175 \pm 450)$  ppt sur les mêmes périodes. Les niveaux supérieurs en acétaldéhyde et en acétone observés à Bilos peuvent s'expliquer par une plus grande proximité de leurs sources d'émission ou de formation. En effet, l'acétone est issu à la fois de sources primaires et secondaires (Chapitre 1-III), biogéniques et anthropiques (usage et utilisation de solvants). Ce composé apparaît plus concentré la nuit que le jour, comme pour les alcanes, les alcènes et les aromatiques, du fait de la stratification nocturne de l'atmosphère. L'acétone s'accumule au cours des périodes sans précipitation (Figure 4 - 5), en lien avec son temps de résidence dans l'atmosphère (Atkinson 2000; Atkinson et Arey 2003).

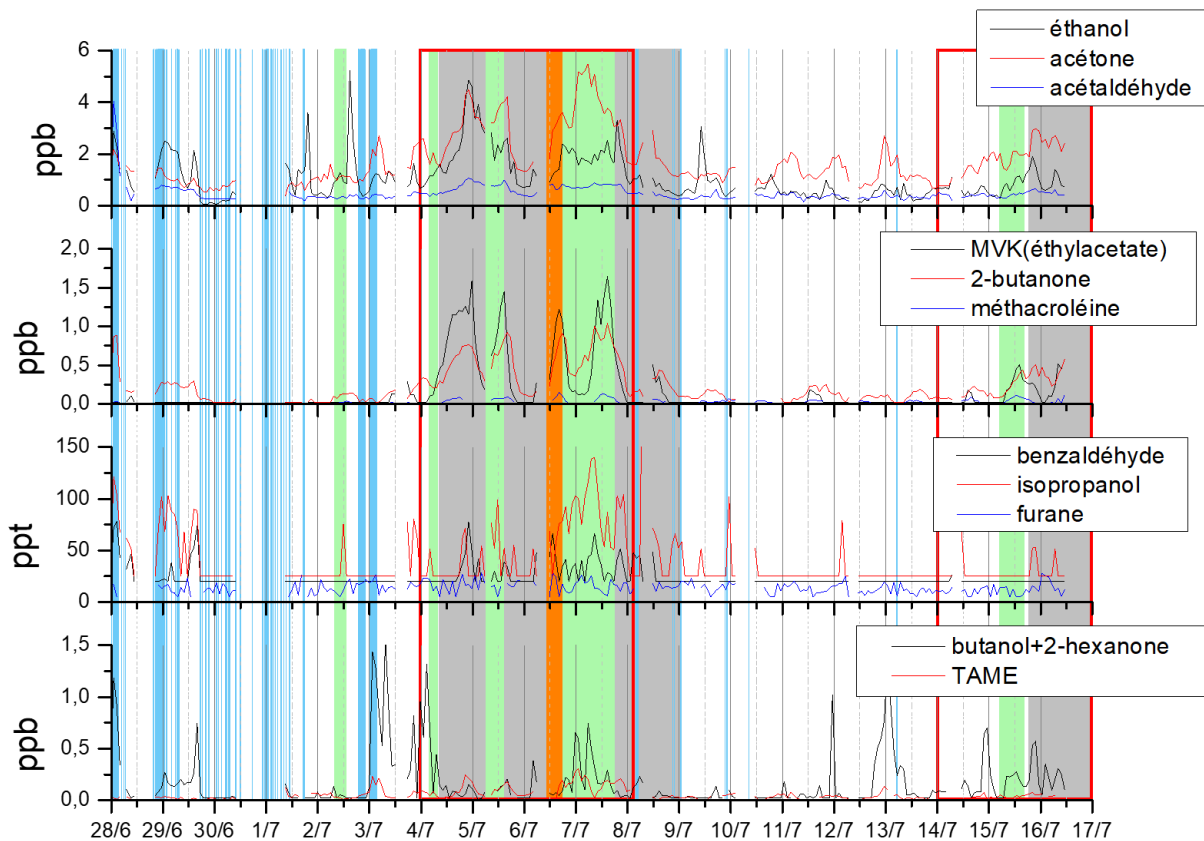


Figure 4 - 5. Variations des concentrations en composés organiques volatils oxygénés (COVO) mesurées à 12 m du sol, durant la campagne Landex 2017. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes de masses d'air potentiellement anthropisées arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations

De façon similaire à l'acétone, l'acétaldéhyde a aussi des sources primaires et secondaires, biogéniques et anthropiques (usage de solvants, oxydation, combustion). En milieu rural, les voies secondaires de l'acétaldéhyde sont dominantes (Ciccioli, 1993), ce qui semble être notre cas au regard des teneurs plus élevées au cours des périodes de fortes oxydations, plus favorables à sa formation.

L'éthanol mesuré sur le site peut provenir de sources primaires biogéniques (croissance, stress ou anoxie des plantes) et/ou anthropiques (solvant, véhicules au bioéthanol) et de sources secondaires, sa source principale étant l'émission par les plantes au sein des forêts (Kirstine et Galbally, 2012). Lors de la campagne, les teneurs en éthanol ont été plus importantes lors des périodes de fortes oxydations (du fait d'émissions plus importantes) mais aussi à son temps de résidence (de 3,6 jours) qui lui permet de s'accumuler provisoirement dans l'atmosphère (cf. Chapitre 1-III.d). De plus, notons que dans le cas spécifique du 7 juillet 2017, la récolte des haricots dans un champ proche du site a pu générer, par la coupe des plants, un relargage important d'éthanol stocké dans les plantes (Kirstine et Galbally, 2012).



La méthylvinylcétone (MVK) et la méthacroléine (MACR) sont principalement d'origine secondaire et sont souvent utilisées comme traceurs de l'oxydation atmosphérique de l'isoprène. Pendant la campagne, les niveaux observés de MACR ((36±26) ppt) (Figure 4 - 5) ont été plus élevés que ceux relevés sur les sites de La Tardière ((16±17) ppt) et plus faibles que ceux de Peyrusse-Vieille ((82±97) ppt) en été (EMEP, 2019). L'écart des teneurs en MACR entre La Tardière et Bilos peut s'expliquer en partie par une photo-oxydation plus importante à Bilos, étant donné que les concentrations en isoprène sont du même ordre de grandeur (Tableau A7 – 2). Pour Peyrusse-Vieille et Bilos, les concentrations en isoprène plus élevées peuvent expliquer la formation plus importante de produits d'oxydation. La différence entre les teneurs en MACR et en isoprène est proportionnelle entre Peyrusse-Vieille et Bilos. Notons que les concentrations en MVK et MACR observées sont logiquement plus élevées au cours des périodes de fortes oxydations et plus particulièrement au cours de l'après-midi. Ceci est aussi cohérent avec le profil de concentration en butanone, qui est très similaire aux deux composés, en tant que produit d'oxydation secondaire du linalool (Bernard et al., 2012) qui présente un profil similaire à l'isoprène. La distribution verticale de leurs concentrations sera discuté dans le paragraphe III de ce chapitre.

Le butanol peut avoir des sources primaires biogéniques et/ou anthropiques (solvant, bio-fuel). Pendant la campagne, les concentrations observées en butanol peuvent être directement imputées à l'utilisation de ce composé dans les SMPS pour condenser sur les particules échantillonnées (afin de les compter par diffusion).

L'isopropanol et le tert-amyl méthyl éther (TAME) sont deux marqueurs de combustion ou de stockage de carburants. Ils sont plus concentrés lors d'évènements anthropisés comme ceux décrits précédemment. Les pics d'isopropanol sont globalement de faibles teneurs et peuvent être expliqués par des évènements locaux comme le nettoyage de matériels.

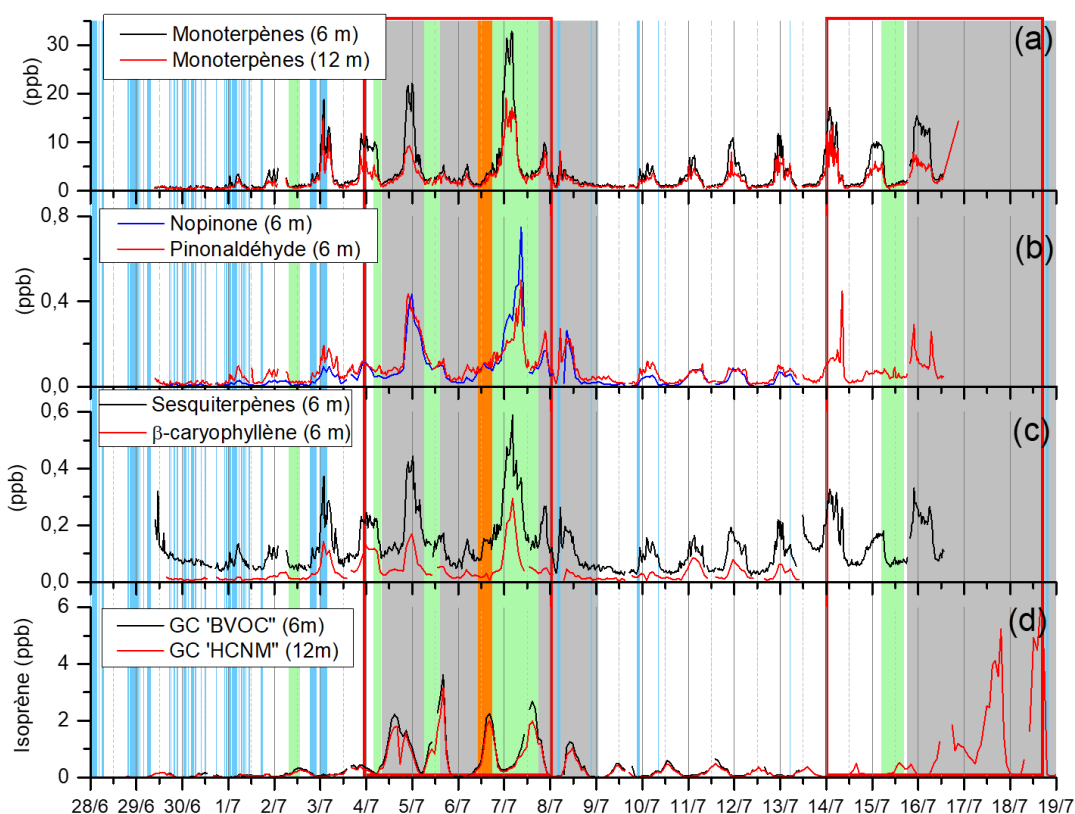


Figure 4 - 6. Variation mesurées pendant la campagne Landex 2017 de (a) la concentration des monoterpènes mesurée par le PTR-MS de l'IMT-LD à 6 m et à 12 m au-dessus du sol, (b) la mesure des masses  $m/z=139$  et  $m/z=151$  correspondant respectivement à la nopinone et au pinonaldéhyde par le PTR-MS de l'IMT-LD à 6 m, (c) la concentration du  $\beta$ -caryophyllène mesurée par le GC-« BVOC » et celle des sesquiterpènes mesurée par le PTR-MS de l'IMT-LD à 6 m et d) la concentration en isoprène mesurée par le GC-« BVOC » à 6 m et par le GC-« HCNM » à 12 m. Encadré rouge périodes de forte oxydation, arrière-plan gris : périodes masse d'air potentiellement anthropisé arrivant sur le site, vert : véhicules sur la parcelle, récolte et/ou traitement sur les parcelles voisines, orange : feu de forêts, bleu : précipitations

**COVB.** Les concentrations en monoterpènes rapportées sur la Figure 4 – 6 partie (a) ont été mesurées à des hauteurs de 6 m et 12 m du sol. Ces concentrations aux deux hauteurs suivent le même cycle journalier avec un maximum situé entre 22:00 et 4:00 TU. Notons que les écarts de concentrations notables observés pour la somme des monoterpènes selon les différentes hauteurs de mesures sont discutés dans le paragraphe III de ce chapitre. La nopinone et le pinonaldéhyde sont des produits d'oxydation des monoterpènes, leurs concentrations sont reportées sur la Figure 4 – 6 partie (b). Leurs profils de concentration sont logiquement similaires à celui des monoterpènes, avec cependant des maxima retardés d'une à deux heures par rapport à ceux des monoterpènes, le temps que la réactivité se mette en place. Les différents paramètres déterminant les concentrations en COVB sont présentés dans le paragraphe ci-dessous. Brièvement, les concentrations en sesquiterpènes varient de façon similaire à celles des monoterpènes. Le  $\beta$ -caryophyllène est le seul sesquiterpènes qui a été suivi de manière spécifique. Il représente en moyenne 40% de la somme des sesquiterpènes

mesurée avec le PTR-MS à 6 m. D'autres sesquiterpènes, comme le longifolène ou l' $\alpha$ -copaène, ont été observés aux cours de campagne ciblant l'émission. Si, comme pour les monoterpènes, l'isoprène est en plus forte concentration pendant les périodes de fortes oxydations, il possède par contre un profil journalier différent, avec un maximum observé entre 12:00 et 14:00 TU (Figure 4 – 6, (d)). Notons que les écarts de concentrations notables observés pour l'isoprène selon les différentes hauteurs de mesures sont également discutés dans le paragraphe III de ce chapitre.

## **II. Etude de la distribution verticale et des profils de COVB sur le site de Bilos**

Comme décrit précédemment dans le paragraphe I.3 - COVB, l'ensemble des concentrations en composés organiques volatils biogéniques mesurés lors de la campagne intensive semblent suivre deux profils caractéristiques (un profil diurne et un profil nocturne). Il a été choisi ici d'effectuer une analyse en composantes principales (ACP) afin d'identifier quels COVB avaient des similarités comportementales et quels paramètres physiques et/ou météorologiques pouvaient être associés à ces profils.

Une ACP a été effectuée en utilisant le package FactoMineR sous R. Le graphe obtenu, présenté sur la Figure 4 - 7, montre que plus de 80% de la variance peut être expliquée à l'aide de deux composantes. Deux groupes de composés ont ainsi pu être identifiés :

- un premier groupe dit « monoterpènes » qui comprend l'ensemble des monoterpènes (sauf le sabinène et l' $\alpha$ -terpinène), mais aussi le  $\beta$ -caryophyllène, le citral et la nopinone. Ce groupe est principalement associé à la première dimension (Dim 1), représentée par les variables illustratives  $u$  correspondant à  $u^*$  et la vitesse du vent.

- Le second groupe dit « isoprène » est constitué de l'isoprène, du sabinène, de l'eucalyptol et du linalool. Il est exprimé principalement par la seconde dimension (Dim 2), portée par les variables illustratives que sont la température, l'irradiation solaire et l'humidité relative. Si l' $\alpha$ -terpinène semble associé à ce second groupe, il est difficile de pleinement l'associer à la vue de la longueur du vecteur sur ce plan.

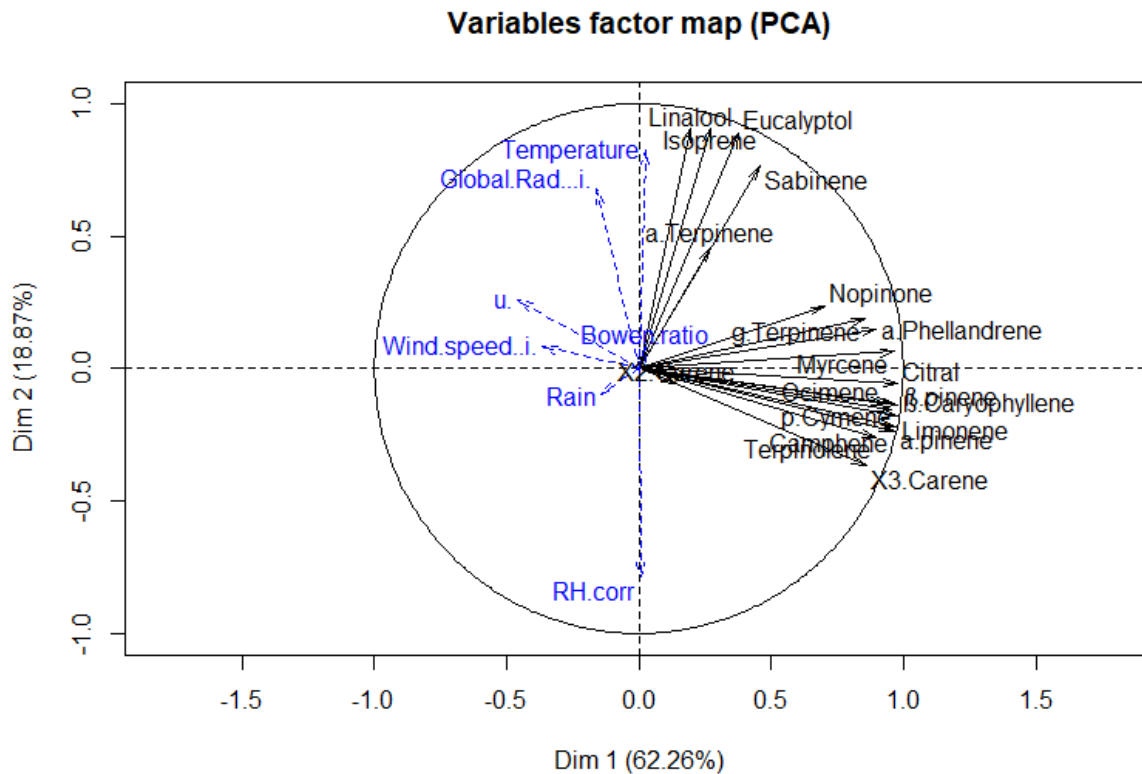


Figure 4 - 7. Analyse en composantes principales, selon les dimensions 1 et 2, des concentrations en COVB mesurées par le GC-FID « BVOC », sous FactoMineR. En noir : variables de calcul de l'ACP ; en bleu : variables illustratives.

### 1. Paramètres déterminant la variation des concentrations des composés du groupe « monoterpènes »

L' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène (mesurés à 6m) ont été sélectionnés ici comme composés représentatifs du groupe « monoterpènes ». Sur la Figure 4 - 8 sont représentées leurs concentrations respectives en fonction de l'inverse de la turbulence ( $1/u^*$ ), caractérisant la stabilité de l'atmosphère. Les valeurs des coefficients de régression linéaire R déduites de ce graphe sont respectivement égales à 0,63 et 0,53 pour l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène. La stabilité de l'atmosphère est donc un facteur important mais n'expliquant qu'en partie les variations de concentrations en monoterpènes observées à Bilos. Un autre facteur à considérer est la température ambiante. En effet, en considérant la température moyenne diurne et les concentrations associées correspondantes en  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène (Figure 4 - 9), on peut constater que la concentration moyenne de ces composés peut être modélisée en fonction de la température moyenne selon une loi exponentielle. Cette observation est cohérente avec le comportement décrit par les modèles d'émission des monoterpènes, pour les espèces susceptibles de les stocker, comme ici les pins maritimes (Grote et Niinemets, 2008). La nuit (de 19h à 4h TU), le système apparaît plus complexe : la dépendance avec la température est moins évidente à décrire car la stabilité atmosphérique joue aussi un rôle important sur l'évolution des concentrations. Sur la

Figure 4 - 10, on peut néanmoins constater qu'à stabilité atmosphérique similaire, les concentrations moyennes en monoterpènes sont dépendantes de la température selon le modèle précédent. Pour conclure, la concentration des monoterpènes est donc dépendante de la température moyenne du jour ou de la nuit mais aussi de la stabilité atmosphérique.

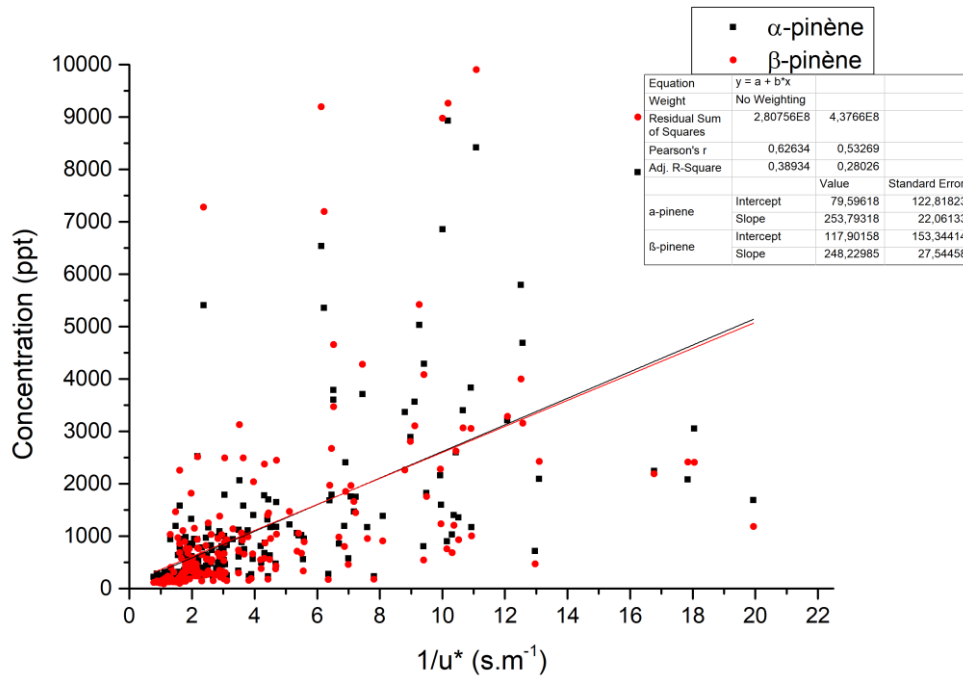


Figure 4 - 8. Variations de la concentration en  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène en fonction de la stabilité atmosphérique ( $1/u^*$ )

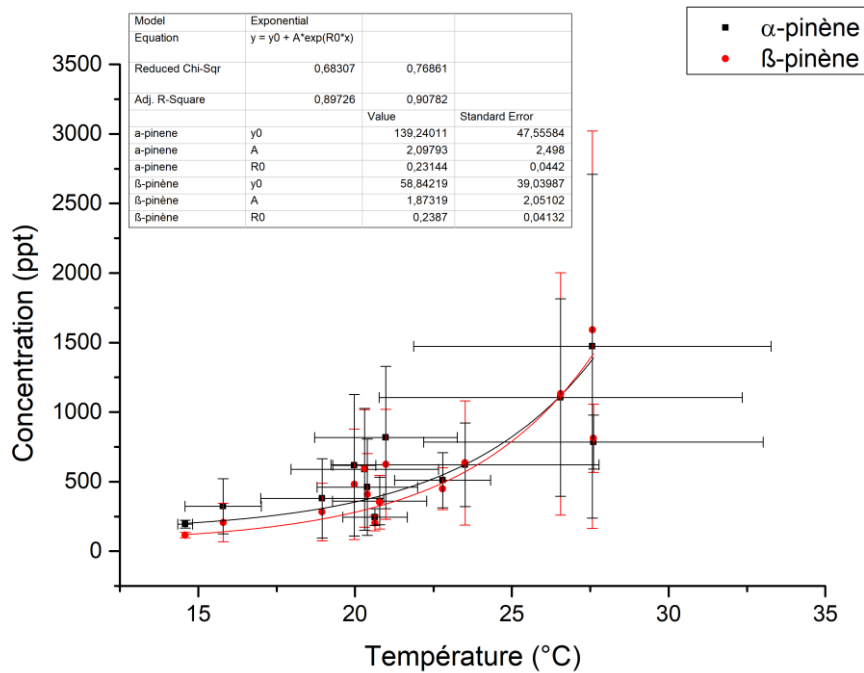


Figure 4 - 9. Concentrations diurnes (de 4h à 19h TU) moyennes en  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène (6 m), en fonction de la température moyenne associée. Barre = écart-type ( $1\sigma$ ).

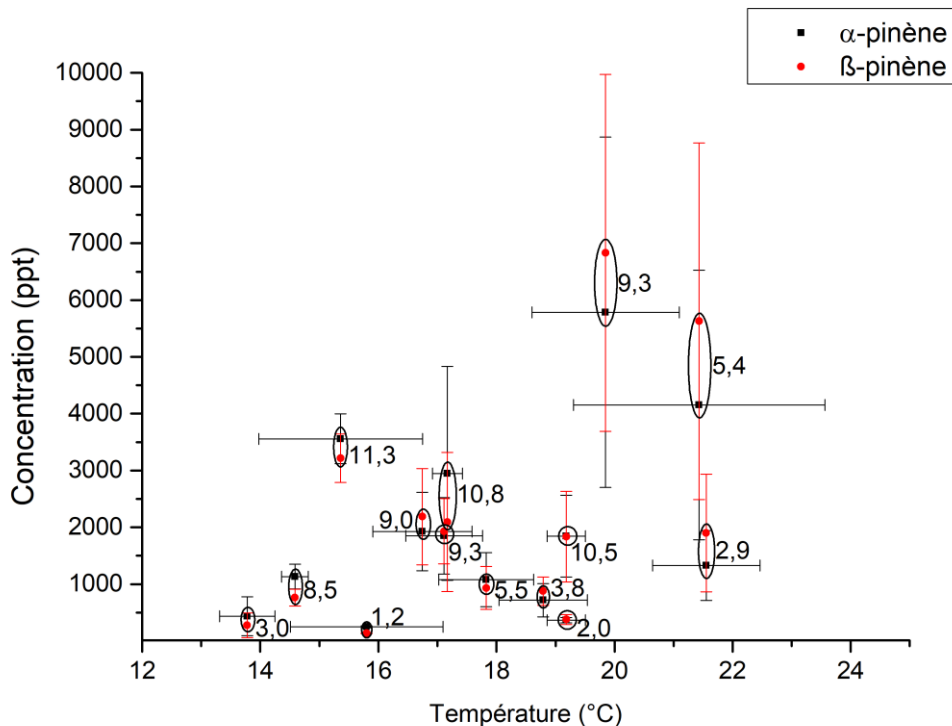


Figure 4 - 10. Concentrations moyennes nocturnes (de 19h à 4h TU) en  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène (6 m), en fonction de la température moyenne nocturne ; les étiquettes indiquent la valeur moyenne de  $1/u^*$  pour la nuit considérée. Barre = écart-type ( $1\sigma$ ).

## 2. Paramètres déterminant la variation des concentrations des composés du groupe « isoprène »

L'isoprène a été sélectionné ici comme espèce représentative de ce groupe. Les concentrations en isoprène dans l'air ambiant à 6 m sont représentées sur les Figure 4 – 11 et Figure 4 – 12, respectivement en fonction de l'irradiation solaire et de la température. Les concentrations en isoprène en fonction de l'irradiance solaire présentent un coefficient de régression linéaire de 0,66. Sur la Figure 4 – 12, on constate que les concentrations en isoprène peuvent être modélisées en fonction de la température selon une loi exponentielle. Ces observations sont cohérentes avec les travaux précédents rapportés dans la littérature et notamment par Niinemets et al. (2010), sur les différents facteurs régissant les émissions d'isoprène. L'ensemble de ces composés doivent avoir une émission dépendante de leur synthèse par la plante comme l'isoprène. On peut raisonnablement en déduire que les composés de ce groupe (linalool, eucalyptol et sabinène) ne sont pas stockés par les végétaux présents sur le site de mesure et que le sabinène n'est probablement pas émis par le pin maritime. Par ailleurs, le linalool a été observé lors de mesures réalisées directement à l'émission pour certains pins maritimes de la parcelle étudiée (équipe de l'IMBE). Il peut être le marqueur d'une attaque de parasite comme des termites (Nagnan et Clement, 1990). Dans le cas spécifique de l'isoprène,

ce dernier n'est pas émis par le pin maritime (Simon et al. 1994) et provient donc à Bilos d'autres plantes présentes sur le site, comme par exemple la molinie bleue.

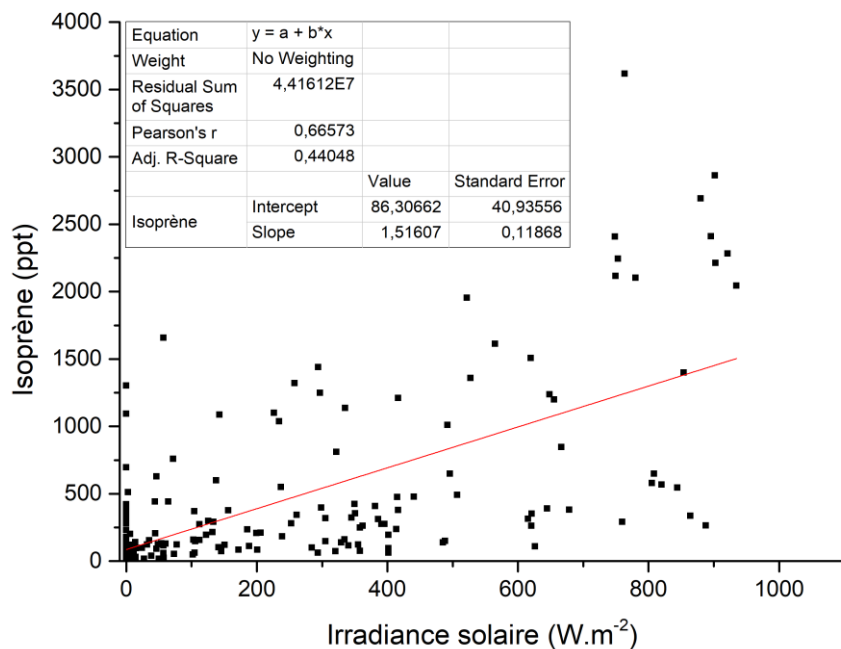


Figure 4 - 11. Concentrations en isoprène (6 m) en fonction de l'irradiation solaire, sur le site de Bilos.

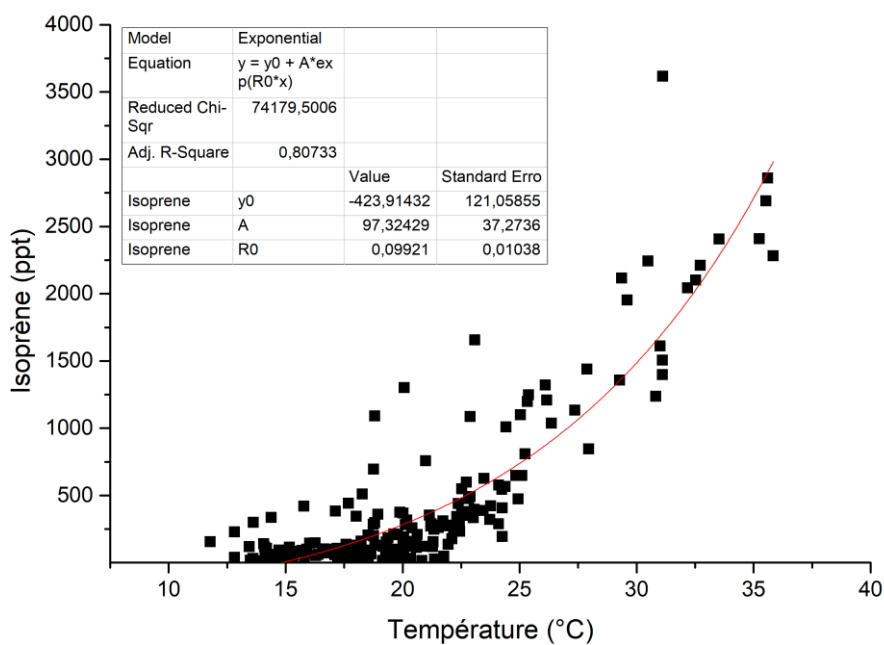


Figure 4 - 12. Concentrations en isoprène (6 m) en fonction de la température, mesurées sur le site de Bilos.

### ***3. Etude du gradient vertical des concentrations en COVB***

Dans ce paragraphe est proposée une étude qualitative de l'évolution multi-niveaux de l'ozone, des COVB et de leurs produits d'oxydation, mesurés dans le couvert et au-dessus de la canopée, par PTR-MS (celui de l'IMT-LD) et par deux GC-BVOC (celui de l'IMT-LD, présenté dans le chapitre 3 et l'AirmoVOC C6-C12 de Chromatotec, déployé par le LSCE). Dans un premier temps, cette étude se limite aux mesures obtenues par PTR-MS puis une analyse de l'évolution par composé est proposée pour 6 monoterpènes ( $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène, myrcène,  $\Delta^3$ -carène, limonène et ocimène).

#### ***a. Etudes du gradient vertical des concentrations en COVB par famille de composés***

Les concentrations en monoterpènes, sesquiterpènes, nopinone, pinonaldéhyde, méthacroléine + méthylvinylcétone (i.e. la somme des deux composés) et en ozone, mesurées à 6, 8, 10 et 12 m pendant la campagne intensive LANDEX, sont présentées sur la Figure 4-13, ainsi que la température et le coefficient de stabilité atmosphérique  $1/u^*$ . Les profils des concentrations observées sur la Figure 4 – 13, sont similaires pour les 4 hauteurs de mesures pour l'ensemble des espèces considérées ici.

-Pendant la journée, les monoterpènes et les sesquiterpènes sont émis dans le couvert par la végétation (arbres et plantes). Ils sont ensuite mélangés au sein de la colonne d'air et peuvent, lors de ce processus, être en partie consommés par les différents oxydants ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}_3$ ) présents dans l'air ambiant. A l'aide d'une étude des ratios des concentrations entre les différentes hauteurs en utilisant les concentrations à 6 m comme référence. Il a été observé qu'au-dessus de la canopée à 12 m, les concentrations en monoterpènes et en sesquiterpènes apparaissent plus faibles que dans le couvert (inférieure respectivement de 15% et de 36%), du fait des différents processus chimiques (réactivité) mais aussi physiques comme la dilution. Si on constate une concentration plus élevée dans le couvert pour les deux familles de composés, la diminution observée dans le cas des sesquiterpènes est plus importante, ce qui peut s'expliquer par leur plus forte réactivité, notamment avec l'ozone. Par ailleurs, aucune différence significative n'a été observée entre les autres hauteurs de mesure. Une approche par factorisation matricielle positive (PMF) sur les concentrations obtenues par PTR-MS (135 masses considérées entre  $m/z$  31 et  $m/z$  205) à différents niveaux pourrait permettre d'apporter des éléments d'interprétations supplémentaires, notamment par la mise en évidence de facteurs secondaires liée à l'ozonolyse.



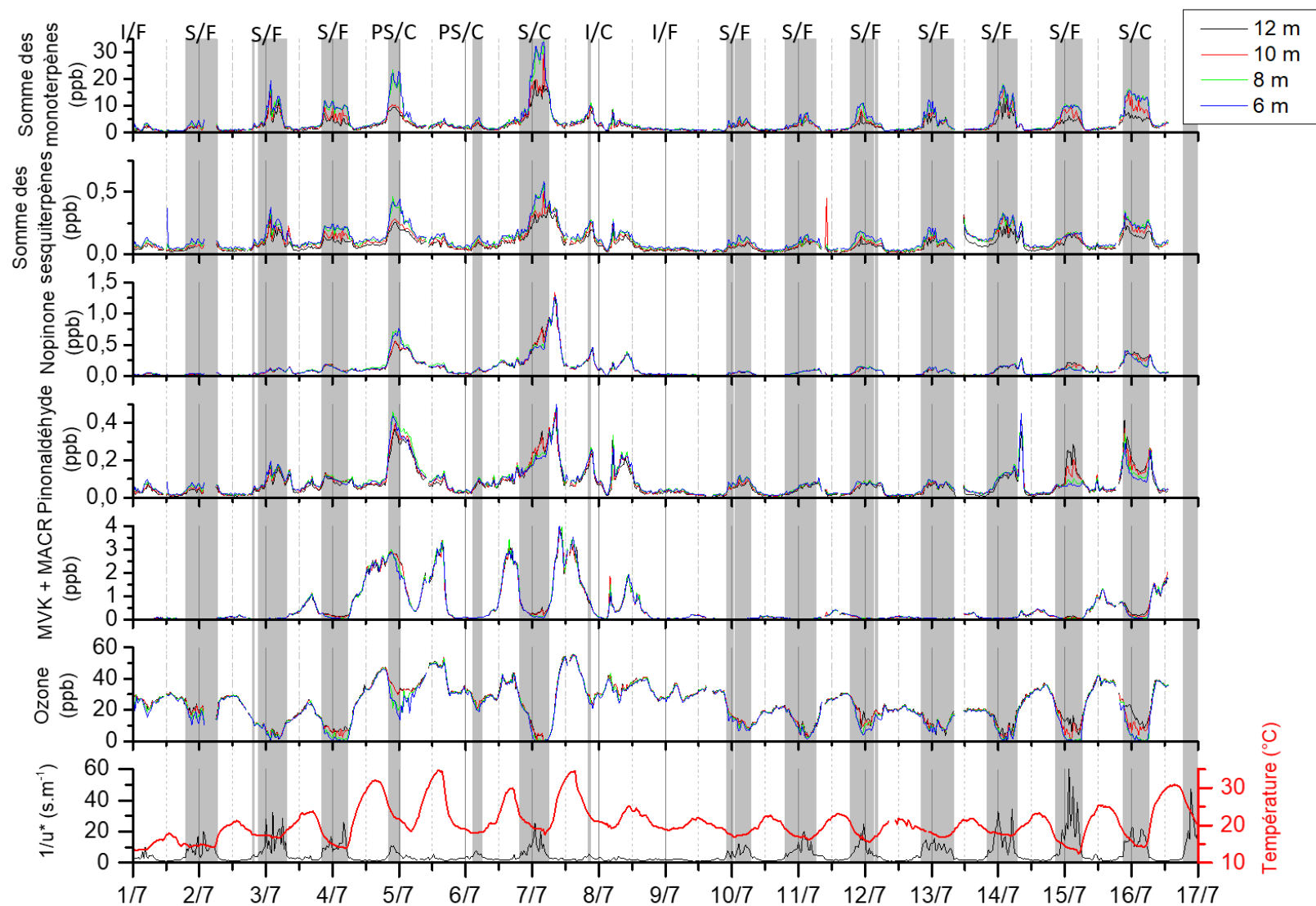


Figure 4 - 13. Variation des concentrations en monoterpènes (ppb), sesquiterpènes (ppb), nopinone (ppb), pinonaldéhyde (ppb), méthylvinylcétone (MVK) + méthacroléine (MACR) (ppb) mesurées par PTR-QiToF-MS et en ozone, à 4 niveaux (6 m (bleu), 8 m (vert), 10 m (rouge) et 12 m (noir) du sol). En gris sont repérées les périodes où la stabilité atmosphérique  $1/u^* > 5 \text{ s m}^{-1}$ . I : nuits  $1/u^*_{\text{moy}} \leq 2,5 \text{ s m}^{-1}$ , S : nuits  $1/u^*_{\text{moy}} \geq 5 \text{ s m}^{-1}$ ; PS : nuits  $2,5 \text{ s m}^{-1} < 1/u^*_{\text{moy}} < 5 \text{ s m}^{-1}$ , C : nuits  $T_{\text{moy}} \geq 19^\circ\text{C}$ , F : nuits  $T_{\text{moy}} \leq 19^\circ\text{C}$ .

-Les périodes nocturnes peuvent être séparées en deux catégories (ici nommées stables ou instables), selon la valeur du coefficient de stabilité atmosphérique ( $1/u^*$  supérieur à  $5 \text{ s m}^{-1}$  ou inférieur à  $2,5 \text{ s m}^{-1}$  respectivement). Lors des nuits dites instables (notées « I » sur la Figure 4 – 12), les concentrations en monoterpènes et en sesquiterpènes sont très proches de celles mesurées pendant la journée, et ce pour les différentes concentrations mesurées sur les douze premiers mètres depuis le sol. Lors des nuits partiellement stables ( $2,5 \text{ s m}^{-1} < 1/u^*_{\text{moy}} < 5 \text{ s m}^{-1}$ ) (notées « PS » sur la Figure 4 – 13), deux cas sont observés. Notons dans le premier cas (nuit du 4 au 5 juillet) que le gradient de concentration observé pour les produits d'oxydation des monoterpènes (ici le pinonaldéhyde et la nopinone) est similaire à celui des monoterpènes parents, l'ozone étant toujours disponible pour oxyder ces derniers en concentrations limitantes. Notons dans le deuxième cas (nuit du 5 au 6 juillet), l'absence de variation de la concentration d'ozone la nuit cohérente avec l'absence de formation de produit d'oxydation. Au cours des nuits dites stables (notées « S » sur la Figure 4 – 13), un gradient de concentration en ozone, en monoterpènes et en sesquiterpènes se met en place entre les différentes hauteurs dû à une stratification de l'atmosphère. Lors des nuits froides (i.e. pour des températures moyennes  $\leq 19^\circ\text{C}$ , notées « F » sur la Figure 4 – 13), les gradients de concentration apparaissent faibles et n'entraînent pas de gradient de concentration en produits d'oxydation des monoterpènes. Lors des nuits chaudes ( $T_{\text{moy}} \geq 19^\circ\text{C}$ , notées « C » sur la Figure 4 – 12), observées du 4 au 5, du 6 au 7, du 14 au 15 puis du 16 au 17 juillet, un gradient de concentration s'établit pour les produits d'oxydation ainsi que pour l'ozone. Lorsque la concentration en ozone devient négligeable (i.e. les nuits citées précédemment), celui-ci devient à son tour le réactif limitant et les gradients de concentrations en nopinone, en pinonaldéhyde et en ozone varient alors de façon similaire (Figure A8 – 1).

Lors des nuits stables, un gradient (plus faible) est aussi observé pour la méthylvinylcétone et la méthacroléine. Les concentrations observées sont plus importantes au-dessus de la canopée (particulièrement à 10 m) que dans le couvert. Un apport de masses d'air vieilles des parcelles voisines et un dépôt plus important dans le couvert pourraient expliquer les concentrations plus importantes de MVK et de MACR observées au-dessus de la canopée.

## b. Etudes du gradient vertical des concentrations individuelles en monoterpènes

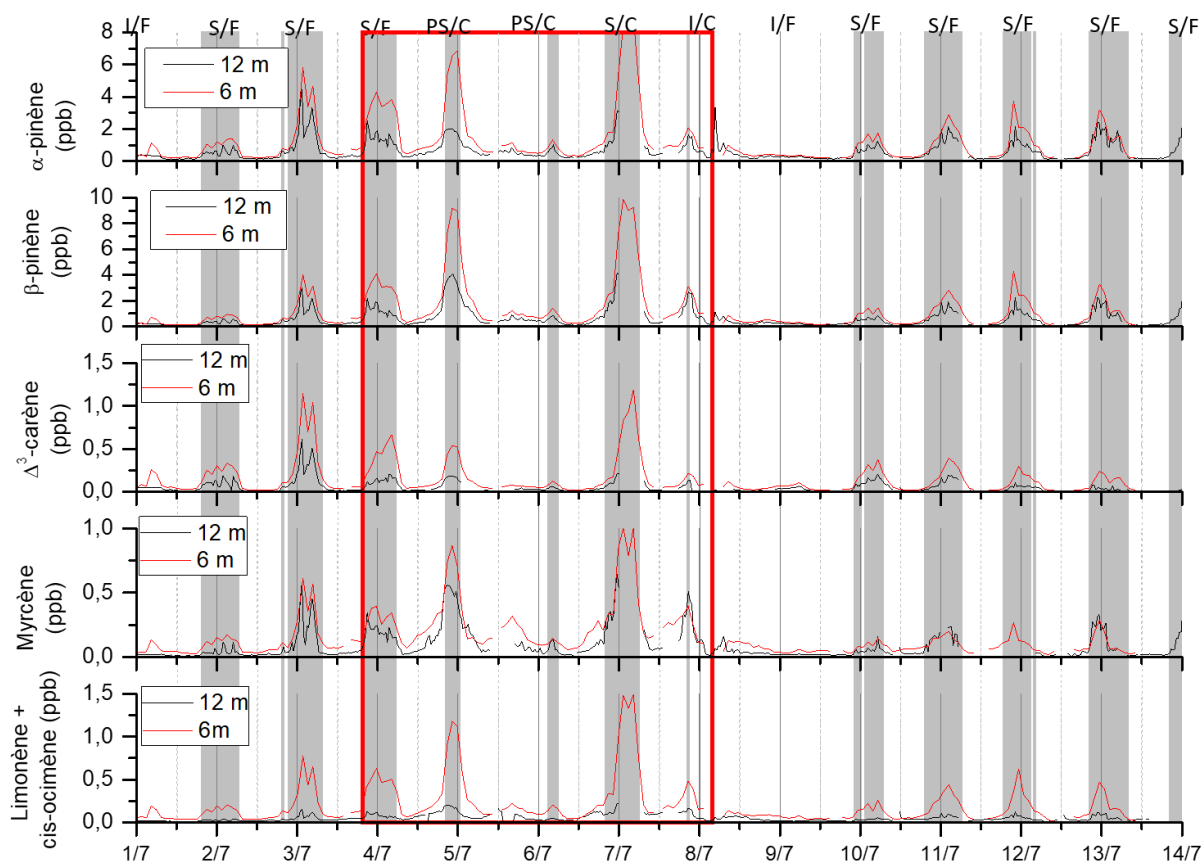


Figure 4 - 14. Variations des concentrations en  $\alpha$ -pinène (ppb),  $\beta$ -pinène (ppb), myrcène (ppb),  $\Delta^3$ -carène (ppb), limonène (ppb) et ocimène (ppb) mesurées du 01/7/2017 au 14/7/2017 à 6 m (rouge), et 12 m (noir) au-dessus du sol, pendant la campagne Landex. La période sélectionnée correspond à la période de fonctionnement simultané des deux instruments de chromatographies. Les zones grises correspondent aux périodes où  $1/u^*$  est supérieure à  $5 \text{ s m}^{-1}$ , le carré rouge encadre la période de forte oxydation. I : nuits  $1/u^*_{\text{moy}} \leq 2,5 \text{ s m}^{-1}$ , S : nuits  $1/u^*_{\text{moy}} \geq 5 \text{ s m}^{-1}$ ; PS : nuits  $2,5 \text{ s m}^{-1} < 1/u^*_{\text{moy}} < 5 \text{ s m}^{-1}$ , C : nuits  $T_{\text{moy}} \geq 19^\circ\text{C}$ , F : nuits  $T_{\text{moy}} \leq 19^\circ\text{C}$ .

On peut remarquer sur la Figure 4 – 14 que les écarts de concentration observés précédemment à 6 m et à 12 m par PTR-MS pour la somme des monoterpènes sont logiquement aussi observés par les mesures de monoterpènes spéciés par chromatographies. Ces écarts sont plus importants lors des nuits chaudes et stables que lors des nuits instables ou froides. Cette catégorisation entre les nuits chaudes et stables et les nuits froides et instables correspond au critère de distribution selon les périodes de forte ou faible oxydation. L'étude du rapport entre les concentrations de chaque espèce ne permet pas de mettre en évidence l'implication de l'ozonolyse comme responsable de l'évolution de la différence entre les deux hauteurs étudiées, Tableau 4 – 1. Une approche par factorisation matricielle positive (PMF) sur les concentrations obtenues par PTR-MS (135 masses considérées entre  $m/z$  31 et  $m/z$

205) à différents niveaux pourrait permettre d'apporter des éléments d'interprétations supplémentaires, notamment par la mise en évidence de facteurs secondaires.

**Tableau 4 - 1. Rapports moyens des concentrations nocturnes (19h à 4h TU) des composés à 12 et 6 m au-dessus du sols en fonctions du type de période d'oxydation (faible ou forte). La constante de vitesse de l'ozonolyse de chacun des composés est reportés entre parenthèses (  $\times 10^{17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Composés (constante de vitesse de la réaction d'ozonolyse en  $\times 10^{17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )**

Périodes Considérées	$\beta$ -pinène (1,9)	$\alpha$ -pinène (9,6)	Limonène (21) Ocimène ( 51)	Myrcène (47)	$\Delta^3$ -Carène (4,9)
Oxydation faible	0,61 ( $\pm 0,14$ )	0,67 ( $\pm 0,14$ )	0,25 ( $\pm 0,06$ )	0,60 ( $\pm 0,29$ )	0,41 ( $\pm 0,12$ )
Oxydation forte	0,54 ( $\pm 0,12$ )	0,53 ( $\pm 0,16$ )	0,27 ( $\pm 0,08$ )	0,76 ( $\pm 0,30$ )	0,36 ( $\pm 0,16$ )

### III. Conclusions du chapitre 4

Malgré des conditions météorologiques très différentes de celles des années précédentes (pour des périodes similaires), la campagne intensive de juillet 2017 a subi des situations contrastées qui ont pu permettre de distinguer des périodes de forte et faible photooxydations atmosphériques, en concordance avec des périodes de fortes et faibles émissions des arbres et autres végétaux. L'analyse des rétrotrajectoires des masses d'air et des niveaux de concentrations en HCNM a permis de déterminer que le site de Bilos était peu impacté par les activités anthropiques sauf lors d'épisodes précis et isolés. Les concentrations en composés oxygénés observés sont caractéristiques d'un site rural. Les concentrations de certains de ces composés peuvent être associées à des émissions biogéniques comme pour l'éthanol ou encore à des processus d'oxydations de COVB émis localement comme la méthacroléine, le pinonaldéhyde, la nopinone et l'acéthaldéhyde. Les concentrations en COVB sont importantes et couvrent une large gamme de concentrations. Une analyse en composantes principales a permis de distinguer deux catégories de composés parmi les COVB et les COVO. La première catégorie identifiée comprend les monoterpènes dont les concentrations apparaissent peu dépendantes de la température ou de la lumière mais plutôt de la stabilité atmosphérique. La seconde catégorie de composés réunit ceux (comme l'isoprène) qui ont des concentrations dépendant à la fois de la température et de l'irradiation solaire, ce qui est cohérent avec leurs modes d'émissions. Il a ensuite été mis en évidence que les gradients observés la nuit lors des épisodes de fortes oxydations étaient dépendants de la réactivité observée entre les monoterpènes et l'ozone. Il s'agira dans le prochain chapitre d'étudier quelle est la part de la réactivité des COVB liée à l'ozone et celles liées aux autres oxydants atmosphériques, comme les radicaux hydroxyles et les radicaux nitrates.



## Chapitre 5 : Etude de la réactivité des COVB en milieu forestier : cas de la forêt des Landes

Dans ce chapitre, une étude de la réactivité des composés organiques volatils biogéniques (COVB) avec les différents oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>) est proposée. Elle est développée sur une approche calculatoire, s'appuyant sur les différentes évolutions de concentrations des espèces considérées, les cinétiques des processus réactifs dominants associées et les paramètres physico-chimiques et météorologiques caractérisant le site de Bilos, pendant la campagne intensive LANDEX Episode 1 de juillet 2017.

### I. Réactivité des COVB en forêt des Landes : approche calculatoire

Les émissions de COVB par la végétation impactent à la fois le potentiel oxydatif de l'atmosphère et le bilan radiatif de la Terre, notamment par la formation d'ozone et d'aérosols organiques secondaires (AOS). A l'échelle globale, les forêts sont les plus grands émetteurs de COV tels que l'isoprène, les monoterpènes et les sesquiterpènes. Une fois émis dans l'atmosphère, les COV vont rapidement être oxydés en composés oxygénés. Selon leur volatilité et leur réactivité, les produits d'oxydation formés pourront être eux-mêmes oxydés, rester en phase gazeuse et/ou être transférés selon leurs propriétés en phase particulaire pour contribuer à la formation d'AOS.

Dans le cadre de la campagne intensive LANDEX, des mesures de COV et des différents oxydants atmosphériques ont été effectuées au cours de l'été 2017, dans l'une des plus grandes forêts monospécifiques d'Europe (>95% de pins maritimes - *pinus pinaster*). Une nouvelle méthode de mesure par chromatographie a été particulièrement déployée, permettant de suivre l'évolution des concentrations de 20 COVB incluant l'isoprène, l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène, le 2- et le  $\Delta^3$ - carène, l' $\alpha$ - et le  $\gamma$ -terpinène, le linalool, le camphène, etc. Ces mesures ont ensuite été utilisées afin de mettre en évidence l'importance des COVB dans les processus photochimiques au niveau local, par une analyse de leur réactivité spécifique avec les principaux oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>).

La réactivité des COVB a été évaluée au cours de la campagne en calculant la vitesse d'oxydation de chaque composé avec l'ozone, le radical nitrate et le radical OH, selon une loi de pseudo-premier ordre. En ce qui concerne les terpènes non identifiés ou mesurés lors des

mesures, la concentration des composés inconnus a été évaluée comme la somme des monoterpènes/sesquiterpènes non oxygénés mesurés par chromatographie, soustraite à la concentration en monoterpènes/sesquiterpènes globale, évaluée par PTR-MS. Pour les oxydants, les résultats sont présentés en considérant la contribution de chaque classe de COVB (isoprène ( $C_5H_8$ ), monoterpènes non-oxygénés ( $C_{10}H_{16}$  ou MT), linalol ( $C_{10}H_{18}O$ ), citral, 1,8-cinéole ( $C_{10}H_{16}O$ ) ou sesquiterpènes ( $C_{15}H_{24}$  ou SQT) à la consommation d'un oxydant par l'ensemble des COVB. Pour le radical OH, la contribution de chaque classe de COVB à la consommation du radical OH est similaire à leur contribution à la concentration totale en COVB. Particulièrement, l'isoprène et le linalol représentent de 15 à 47% de la consommation globale du radical OH par les COVB le jour. Notons qu'il était inattendu que l'isoprène contribue de façon aussi large à la réactivité diurne du radical OH (10-40%) avec les COVB, du fait que la forêt des Landes soit principalement composée de pins maritimes (grands émetteurs de monoterpènes). Cependant, l'isoprène mesuré sur le site de Bilos peut aussi provenir de l'ajonc nain (*ulex europeaus*) (Boissard et al., 2001) et/ou peut être aussi émis par d'autres espèces présentes dans le sous-bois comme les fougères. La nuit, les monoterpènes contribuent très largement à la réactivité du radical OH avec les COVB (70-95%). Une analyse spéciée de la réactivité de OH avec les monoterpènes montre que la part de certains composés est plus importante qu'attendue, du fait de leur contribution à la concentration totale en monoterpènes et inversement. Par exemple, le myrcène et le limonène contribuent de façon plus importante que prévue à la réactivité totale de OH alors que la contribution de l' $\alpha$ -pinène est moins grande qu'attendue. Ceci peut notamment s'expliquer par la différence de réactivité (i.e. des valeurs des constantes de vitesse de réaction) de ces composés avec OH. Le myrcène et le limonène sont ainsi respectivement 4 et 3 fois plus réactifs que l' $\alpha$ -pinène. Dans le cas de l'ozone, les sesquiterpènes dominent la consommation d'ozone par les COVB et plus particulièrement le  $\beta$ -caryophyllène (30-60%). Les monoterpènes représentent 30 à 50% de la consommation d'ozone par les COVB. Ces deux dernières classes de composés représentent une part plus importante de la consommation de l'ozone la nuit que le jour. Pendant les périodes diurnes, le linalol peut être responsable jusqu'à 15% de la consommation d'ozone. La spéciation des monoterpènes montrent que les composés non identifiés (dits « inconnus ») contribuent pour 15 à 50% à la consommation de l'ozone par l'ensemble des monoterpènes et ceci de façon plus importante le jour que la nuit. Comme dans le cas précédent de la réactivité globale de OH, certains composés contribuent plus à la consommation de l'ozone que leur concentration ne le laisserait supposer. Par exemple, le myrcène, le terpinolène ou encore l' $\alpha$ -phellandène contribuent respectivement 2,

12 et 17 fois plus à la consommation d'ozone par les monoterpènes qu'à la concentration totale en monoterpènes. Inversement, l' $\alpha$ - et  $\beta$ - pinène contribuent respectivement 2 et 5 fois moins, respectivement. Ces facteurs s'expliquent par la forte disparité de réactivité des composés mesurés vis-à-vis de l'ozone. Par exemple, les valeurs des constantes de vitesse des réactions du  $\beta$ -pinène et du terpinolène avec O<sub>3</sub> diffèrent environ de deux ordres de grandeur. Ceci souligne la nécessité de mesurer et caractériser de façon la plus exhaustive possible les différents monoterpènes, car certains d'entre eux peuvent avoir un impact relativement important sur la consommation d'un oxydant, même à faible concentration. En ce qui concerne le radical nitrate, les monoterpènes dominent quasi totalement (80 - 90%) la consommation de NO<sub>3</sub> par les COVB, l'isoprène, le linalol et le 1,8-cinéole n'y contribuant au maximum qu'à 10% pendant la journée.

Cinq groupes de composés ont été définis pour classer les 19 COVB observés, selon leur réactivité vis-à-vis des différents oxydants atmosphériques.

Dans une approche inversée mais complémentaire, la contribution de chaque oxydant à la consommation de chacun des COVB a aussi été évaluée, par une méthodologie calculatoire similaire à la précédente. La quantité totale de COVB consommée a été évaluée dans le couvert et au-dessus de la canopée sur la période allant du 30/06 au 13/07/2017. La réaction du  $\beta$ -caryophyllène avec l'ozone a été identifiée comme étant la plus rapide au sein du couvert forestier. Le  $\beta$ -caryophyllène est ainsi le composé mesuré le plus réactif, devant l' $\alpha$ -pinène, le myrcène et le linalol. La mesure spéciée de 7 COVB (isoprène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, myrcène, limonène + cis-ocimène et  $\Delta^3$ -carène) au-dessus de la canopée a permis de comparer leur réactivité globale à celle au sein du couvert. L'isoprène est consommé principalement durant la journée, ce qui s'explique par le fait qu'il soit principalement émis le jour et qu'il réagit majoritairement avec le radical OH (qui est un oxydant principalement diurne). La présence de produits d'oxydation (i.e. MVK et MACR) spécifiques de l'isoprène, observés de façon plus importante au-dessus de la canopée, est cohérente avec le niveau de concentration en OH, moins élevé dans le couvert forestier. Pour les monoterpènes, il est à noter que les concentrations des monoterpènes observés pendant la nuit sont en moyenne au moins 2 fois plus grandes dans le couvert qu'au-dessus de la canopée. Un gradient de concentration inverse a été constaté dans le cas de l'ozone. Ainsi, la quantité de monoterpènes consommés est plus importante dans le couvert, sauf pour le  $\beta$ -pinène qui réagit majoritairement avec le radical OH. Globalement, la réactivité nocturne est plus importante dans le couvert même si celle-ci représente moins d'un tiers du total de la consommation des 7 COVB considérés. Au-dessus



du couvert, il est aussi à noter, comme attendu, que la réactivité dominante est due le jour au radical OH et à l'ozone la nuit. Dans le couvert, l'ozone domine comme oxydant principal, nocturne et diurne, pour l' $\alpha$ -pinène, le myrcène, et la somme (limonène + ocimène), contrairement au cas du  $\beta$ -pinène, dont la réaction avec le radical OH domine le jour et la nuit. Ce travail fera prochainement l'objet d'une publication dans un journal à comité de lecture. Une première version de cet article est proposée ci-après.

# Atmospheric Reactivity of Biogenic Volatile Organic Compounds in a Maritime Pine Forest during the LANDEX Episode 1 Field Campaign

## *Abstract*

Trace gas measurements were performed during the LANDEX (the LANDes EXperiment) Episode 1 field campaign in the summer 2017, in one of the largest European maritime pine forests (> 95% *Pinus pinaster*) located in southwestern France. An effort has been made to obtain a good speciation of 20 major BVOCs (including pinenes, carenes, terpinene, linalool, camphene, etc.). This was possible thanks to the development of a new and specific chromatographic method. In order to assess the role of BVOCs in the local gas phase chemistry budget, their reactivity with the main atmospheric oxidants (hydroxyl radicals (OH), ozone (O<sub>3</sub>) and nitrate radicals (NO<sub>3</sub>)) and the corresponding consumption rates were determined. When considering the OH reactivity with BVOCs, isoprene and linalool accounted for 10-47% of the OH depletion during daytime, and monoterpenes for 50-65%, whereas monoterpenes were the main contributors during the night (70-95%).  $\beta$ -pinene and  $\alpha$ -pinene contributed to a large fraction of the OH reactivity with monoterpenes (30-50%). Sesquiterpenes and monoterpenes were the main contributors to the ozone reactivity, especially  $\beta$ -caryophyllene (30-70%), with a maximum contribution during nighttime. Linalool represented up to 15% of the ozone consumption during the day. Myrcene and  $\alpha$ -pinene were the two main contributors among monoterpenes (25-43%) and, as in the case of OH, myrcene contributed more to the ozone depletion during the day than the night and inversely for  $\alpha$ -pinene. Nighttime nitrate reactivity was predominantly due to monoterpenes (i.e. 90-95% of the nitrate radical reactivity with BVOCs). Five specific groups have been proposed to classify the 19 BVOCs measured in the forest, according to their reactivity with atmospheric oxidants and their concentrations. The total amount of BVOCs consumed under and above the forest canopy was evaluated for 7 BVOCs (i.e. isoprene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene, limonene + cis-ocimene and  $\Delta^3$ -carene). The reactivity of atmospheric oxidants and BVOCs at a local level are discussed in order to highlight the compounds (BVOCs, other VOCs), the atmospheric oxidants and the main associated reactive processes observed under the canopy of a maritime pine forest.

## **1. Introduction**

Volatile organic compounds (VOCs) can impact both (i) the atmospheric oxidizing capacity (Houweling et al., 1998; Lelieveld et al., 2008; Taraborrelli et al., 2012), due to their

reactivity with the main atmospheric oxidants such as ozone ( $O_3$ ), hydroxyl (OH) and nitrate ( $NO_3$ ) radicals (Atkinson and Arey, 2003) and (ii) the Earth's radiative balance (Gauss et al., 2006; Hoffmann et al., 1997; Kazil et al., 2010; Stocker et al., 2013), through the formation of ozone and secondary organic aerosols (SOAs).

On global scale, forests are the largest emitters of VOCs covering a wide range of volatility, such as isoprene ( $C_5H_8$ ), monoterpenes ( $C_{10}H_{16}$ ), sesquiterpenes ( $C_{15}H_{24}$ ) and some oxygenated terpenoids (Kesselmeier and Staudt, 1999). Each of these groups of compounds exhibits a large number of structural isomers, with a large range of reactivity.

The impact of biogenic VOC (BVOC) emissions on the carbon cycle and the atmospheric oxidant budget at both local and global scales is currently not well understood. Indeed, reported measurements of total OH reactivity performed in ambient air highlighted some gaps in our knowledge about OH sinks, where the measured OH reactivity is frequently higher than that calculated from concomitant VOC observations (Di Carlo et al., 2004; Dusanter and Stevens, 2017; Edwards et al., 2013; Griffith et al., 2013; Hansen et al., 2014; Hens et al., 2014; Wolfe et al., 2014; Zannoni et al., 2017 and references therein). This difference reveals the presence of unmeasured OH sinks within the forest boundary layer, which may either be attributed to unidentified primary BVOC emissions (Di Carlo et al., 2004; Sinha et al., 2010), or to BVOC oxidation products (Edwards et al., 2013; Hansen et al., 2014; Lou et al., 2010; Mao et al., 2012; Zannoni et al., 2017) or both (Nölscher et al., 2012). A recent study using the Positive Matrix Factorization (PMF) approach to characterize the sources of particulate components over forests demonstrated the important impact of BVOC oxidation products on aerosol composition (Freney et al., 2018). Extensive molecular analyses of SOA have only partially been performed yet (Plewka et al., 2006; Capes et al., 2009; Gómez-González et al., 2012; Kourtchev et al., 2016; Freney et al., 2018). The speciation of BVOCs in forest environments, their in situ reactivity and the consecutive formation of SOA, are therefore important aspects that need to be further investigated to improve our knowledge and understanding of both the gaseous and particulate atmospheric composition.

Several recent studies have recently described the reactivity of BVOCs with the three main atmospheric oxidants in specific forests and their capacity to form VOC oxidation products (Hellén et al., 2018; Yáñez-Serrano et al., 2018). They demonstrated that the most abundant compounds do not automatically imply the highest reactivity, and therefore that they may not be the most atmospheric relevant compounds. In addition, these authors showed that the relative contribution of the different VOCs to the oxidative budget may change over time.

Hellen et al. (2018) particularly demonstrated that  $\beta$ -caryophyllene, while present at low concentration, was an important contributor to the formation of BVOC oxidation products in the Finnish boreal forest, and that ozonolysis was the dominant reactive process for BVOCs, both during night and day.

The Landes forest is one of the largest European forests, covering an area of about 1 million hectares in southwestern France. One previous study by our group recently reported the first observations of BVOC reactivity in this forest, in relation to nighttime biogenic new particle formation (NPF) (Kammer et al., 2018). Nocturnal NPF events observed in the Landes forest suggested that monoterpene oxidation may contribute to NPF events, especially through ozonolysis processes.

This study is part of the LANDEX (The Landes Experiment) project, including 12 different partners, whose objectives are to improve our understanding of physical and chemical processes governing the formation and the fate of SOAs from biogenic origin at a specific forested site. Among other actions, a specific effort was carried out to obtain a good speciation of 20 major BVOCs (including pinenes, carenes, terpinene, linalool, camphene, etc.), which was possible thanks to the development of a new chromatographic method (Mermet et al., 2019). In order to assess the role of BVOCs in the gas phase chemistry budget, their reactivity with the main atmospheric oxidants (OH, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub>) and the corresponding consumption or production rates of primary and secondary compounds, respectively, were quantified. The reactivity of atmospheric oxidants and BVOCs at a local scale are discussed in order to highlight the compounds (BVOCs, other VOCs), the atmospheric oxidants and the main associated reactive processes observed under the canopy of a maritime pine forest.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Site description

The measurements were conducted as part of the LANDEX Episode 1 field campaign from June 29<sup>th</sup> to July 20<sup>th</sup> 2017. The measurement site was located at Bilos (Salles) in the French Landes Forest (44°29'39.69"N, °57'21.75"W, and 37 m a.s.l.). A description of the site, which is also part of the European ICOS (Integrated Carbon Observation System) Ecosystem infrastructure, can be found elsewhere (Moreaux et al., 2011; Kammer et al., 2018). Briefly, the site is a plot of maritime pines (*Pinus pinaster Aiton*) of 30.2 ha. The understorey was dense and composed of gorse (*Ulex europaeus L.*), grass (*Molinia caerulea (L.) Moench*) and

heather (*Calluna vulgaris* (L.) Hull). Tree height was approximately 10 m, in July 2017. The climate is locally temperate, with a maritime influence due to the proximity of the North Atlantic Ocean.

## 2.2. Instruments

A detailed description of the location of all instruments on the measurement site is presented in Bsaibes et al. (2019). Meteorological parameters were measured on a mast during the campaign, at 15 m above ground level (a. g. l.). Air temperature and relative humidity (HMP 155, VAISALA HUMICAP), wind speed and direction (Windsonic 1, Campbell scientific), global solar radiation (CMP22 and CNR4, Campbell scientific) and rainfalls were continuously measured or at a half hourly scale.

The mobile laboratory truck (the “Barracuda” facility) from EPOC was deployed and located between two ranks of trees. The measurement height was adjusted at ground level 6 m a. g. l., below the forest canopy. The gaseous sampling was performed through a 5-m long Teflon tubing (4.5 mm inner diameter). Ozone and nitrogen oxides ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) were monitored through a UV absorption analyzer (APOA 370, HORIBA, detection limit (DL) = 0.5 ppb) and a chemiluminescence analyzer (APNA 370, HORIBA, DL = 0.5 ppb), respectively. Both monitors were calibrated before the campaign, and leak check were frequently performed using activated charcoal air filters.

The mobile laboratory “Omega” from IMT Lille Douai (IMTLD) was deployed on the same ranks of trees. Two gas chromatographic instruments (GC) were used, one to monitor 20 C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> BVOCs (Mermet et al., 2019), including isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, carenes, terpinenes, linalool, camphene, etc, at 6 m height (GC-BVOC1) and the second one to monitor 65 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> non-methane hydrocarbons (NMHC), including alkanes, alkenes, alkynes and aromatics, at 12.5 m height (GC-HCNM). Both GC were run at a time resolution of 90 min. GC-BVOC1 consisted of an online thermodesorber system (Markes Unity 1) coupled to a GC system (6890N, Agilent) and a flame ionization detector (FID). Ambient air was sampled at a flow rate of 20 mL/min for 60 min through a trap filled with Carbotrap B held at 20°C by a Peltier-cooler system. The sample was thermodesorbed at 325°C and injected into a BPX5 column (60 m × 0.25 mm × 1  $\mu$ m) using helium as carrier gas. For further details, refer to Mermet et al. (2019). A certified standard containing a mixture of 33 VOCs (including 4 monoterpenes) at a concentration level of 4 ppb (NPL Teddington UK, 2014) was used for calibration at the beginning, middle and end of the campaign. The sampling was done through a 10 m long

sulfinert heated (55°C) tube (1/4") continuously flushed at 1 L/min with an external pump. The sampling line was equipped with an ozone scrubber (Copper tube impregnated with KI) and a particle filter. GC-HCNM was an online GC system with two columns and two FID detectors. This instrument has been previously described in detail elsewhere (Badol et al., 2004). Ambient air was sampled through a 13-m long sulfinert heated (55°C) tube (1/4"), equipped of an ozone scrubber (copper tube impregnated of KI) and a particle filter, at a flow rate of 2 L/min using an external pump. The instrument sampled from this line at a flow rate of 15 mL/min. The air sample was first dried using a Nafion membrane and subsequently passed through a sorbent trap containing Carbotrap B and Carbosieve III at -30°C (Peltier cooling system) for 40 min. The sample was thermodesorbed at 300°C and introduced into the GC system. A switch was used to feed the two capillary columns, the first column being designed for C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> compound separation (CP-Sil 5 CB, 50 m × 0.25 mm × 1 µm) and the second for C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> compound separation (plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 m × 0.32 mm × 5 µm). Helium was used as carrier gas. A certified standard containing a mixture of 30 VOCs at a concentration level of 4 ppb (NPL, Teddington, UK, 2016) was used for calibration at the beginning, middle and end of the campaign.

A third mobile facility, located next to the others, was housing a proton transfer reaction-mass spectrometer (PTR-MS) and a GC system (GC-BVOC2) to characterize VOCs. A second UV absorption analyser (O342e, Environnement SA) was also deployed to measure ozone. The PTR-MS set-up was recently described by Bsaibes et al. (2019). Briefly, the PTR-MS (PTR-QiToF-MS, Ionicon) and the ozone analyzer were connected to a high flow rate sampling system allowing sequential measurements at 4 different levels (L1=12 m, L2=10 m, L3=8 m, L4=6 m) with a cycling time of 30 min (6 min at each level and 6 min of zero air). This system was composed of four identical heated (55°C) sampling lines (PFA, 1/4" OD) of 15 meters, Teflon solenoids valves and an external pump. The lines were constantly flushed at 10 L/min. Teflon (PFA) particle filters were added at the inlet. The PTR-MS sampled air from the high flow rate system through a 1.5-m long heated (60°C) inlet (PEEK, 1/16" OD) at a flow rate of 300 mL/min. The drift tube was operated at a pressure of 3.8 mbar, a temperature of 70°C and a E/N ratio of 131 Td. Calibrations of ion transition were performed every 3 days using the Gas Calibration Unit (GCU, Ionicon) and a certified gas mixture provided by Ionicon (15 compounds at approximately 1 ppm, including methanol, acetaldehyde, acetone, aromatic compounds, chlorobenzenes, etc.). Measurements of methacrolein + methylvinylketone + ISOPOOH (isoprene hydroxyl hydroperoxides) fragment, the sum of

monoterpenes, the sum of sesquiterpenes, nopinone and pinonaldehyde from levels 1 and 4, corresponding to the levels where the GC measurements were performed, are discussed in in this work. No correction was applied to account for the fragmentation of sesquiterpene, nopinone and pinonaldehyde in the drift tube.

A speciation of C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> VOCs has been performed using a GC-FID (airmoVOC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, Chromatotec) at the 12-m height with a time resolution of 30 min. The ambient air was sampled through a sorbent trap containing Carboxen 1000 at room temperature and a flow rate of 60 mL/min for 10 min. The sample was thermodesorbed at 380°C and injected into a MXTE30CE column (30 m × 0.28 mm × 1 μm), with dihydrogen as carrier gas. Further details can be found elsewhere (Gros et al., 2011). A certified standard mixture containing 16 VOCs (including 8 terpenes) at a concentration level of 2 ppb (NPL, Teddington UK, 2014) was used for calibration at the beginning, middle and end of the campaign. The sampling was performed using a 13 m long sulfonert heated line (1/8") connected to an external pump for continuous flushing. An ozone scrubber (Copper tube impregnated with KI) and a particle filter were added to the inlet.

Note that other laboratory facilities specifically related to this work were deployed during the campaign, particularly to measure atmospheric oxidants such as NO<sub>3</sub> (IBBCEAS technique from the LISA laboratory – University Paris-Est Creteil) and OH (FAGE technique from the PC2A laboratory- University of Lille (Amedro et al. 2012)). Because of technical problems (FAGE) or radical measurements being below the detection limit (IBBCEAS), the choice was made to not present the partial evolution of this data in this work. However, the methodology allowing to access to concentration proxies of these species is proposed in section 2.4.

### 2.3. Calculation of oxidant consumption rates

The total reactivity of VOCs ( $R_x$ ) with an atmospheric oxidant x (i.e. OH, NO<sub>3</sub> or O<sub>3</sub>) was calculated by combining their respective concentrations [VOC<sub>i</sub>] with the corresponding reaction rate constants ( $k_{i,x}$ ):

$$R_x = \sum [VOC_i] k_{i,x} \quad (1)$$

An analysis based on Eq. 1 allows assessing the contribution of the different VOCs (or class of VOCs) to the total loss rate of either OH, NO<sub>3</sub> or O<sub>3</sub>. A list of reaction rate constants used in this work is available in the Supplementary Information section (Table S1).

For “unknown” monoterpenes (MTs), i.e. not identified or measured by GC, their concentration was evaluated as the difference between the sum of monoterpenes measured by chromatography (GC-BVOCs) and by PTR-MS. For “unknown” sesquiterpenes (SQTs), their concentration was determined as the difference between the  $\beta$ -caryophyllene concentration measured by GC-BVOCs and by PTR-MS.

For unknown SQTs and MTs, the reaction rate constants were taken as the medians of the reported rate constants (at room temperature) for SQT or MT (listed in Table S1): For MT:  $k_{OH} = 1.17 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{O_3} = 1.50 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{NO_3} = 1.10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; For SQT:  $k_{OH} = 2.00 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{O_3} = 3.55 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{NO_3} = 8.20 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

The total OH reactivity measured during the intensive Landex field campaign has already been reported by Bsaibes et al. (2019) without speciation between the monoterpene and sesquiterpene species. BVOCs, i.e. isoprene and (non-oxygenated and oxygenated) monoterpenes, were found to be the main contributors to the total OH loss rate, with average contributions of 18% and 75%, respectively. Here, only the individual contribution of each BVOC to the total BVOC reactivity will be discussed in the next Sections. In the case of ozone, the total reactivity was calculated only considering its reactions with BVOCs and with NO. Reactions with other VOCs were not considered here as their total contribution represented less than 1% of the calculated total ozone reactivity. The same approach was used for the total nitrate radical reactivity.

NO concentrations were systematically behind the limit of detection of 0.5 ppbv. It's supposed air mass above decoupled from air mass insight the canopy. So, an upper limit could be calculated considering ozone depletion rate during night was caused just by oxidation reactions with unsaturated BVOCs and NO (Eq. 2). The highest value obtained (140 ppt) was used when NO concentration measured were below the limit of detection.

$$[NO] = \frac{1}{k_{NO+O_3} \times [O_3]} \left[ \frac{d[O_3]}{dt}_{max} - [O_3] \tau_{O_3 \text{ without } NO} \right], \quad (2)$$

Where  $\frac{d[O_3]}{dt}_{max}$  is the maximum depletion rate obtained for a dt of 90min, and  $\tau_{O_3 \text{ without } NO}$  is lifetime without NO.

The lifetime of ozone was calculated considering oxidation reaction with double bond BVOC:

$$(\tau_{O_3 \text{ without } NO})^{-1} = \sum k_{O_3+MT_i} [MT_i] + k_{O_3+isop.} [isop.] + k_{O_3+\beta\text{-caryo.}} [\beta\text{-caryophyllene}] + k_{O_3+\text{"unknown"} SQT} [\text{"Unknown"} SQT] \quad (3)$$



#### 2.4. Calculation of the oxidant contribution to the consumption rates of BVOCs

The contribution of each atmospheric oxidant ( $f_{Ox}$ ) to the total reactivity of a specific VOC was calculated as:

$$f_{Ox} = \frac{k_{Ox}[Ox]}{\sum_{Ox} k_{Ox}[Ox]}, \quad (4)$$

where  $[Ox]$  is the concentration of an oxidant, either OH, NO<sub>3</sub> or O<sub>3</sub>, and  $k_{Ox}$  the rate constant between this oxidant and the targeted VOC.

Due to technical problems with the FAGE apparatus along the campaign, the OH radical concentration was estimated considering (i) a stationary value during the night, evaluated at  $1 \times 10^5$  molecule cm<sup>-3</sup>, and (ii) a proxy of the concentration during the day accounting for the change in solar radiation. The model was defined as follows:

$$[OH]_t = 1 \times 10^5 + \frac{Glob.Rad_t \times K_{a,t}}{943.54} \times [[OH]_{max} - 1 \times 10^5], \quad (5)$$

where :  $1 \times 10^5$  molecule cm<sup>-3</sup> is a concentration regularly observed during the night in forested environments (Berresheim et al., 2000; Birmili et al., 2003; Petäjä et al., 2009; Griffith et al., 2013; Hens et al., 2014); the Glob.Rad<sub>t</sub> (W m<sup>-2</sup>) is the solar radiation intensity measured at time t above the canopy; 943.54 W.m<sup>-2</sup> is the maximum of the radiation intensity obtained for clear sky conditions during the campaign above the canopy; K<sub>a,t</sub> is a canopy time-dependent transmission coefficient to calculate [OH] below the canopy. It has been calculated considering the campaign mean diurnal ratio between the measurement above and inside the canopy at a resolution time of 30 min and the mean over 90 min to correspond to the sampling time of GC-FID instruments. Two [OH]<sub>max</sub> value were used to define upper and lower limits of ambient OH. For the upper limit, [OH]<sub>max</sub> is equal to  $6 \times 10^6$  molecules cm<sup>-3</sup> as measured by Birmili et al. (2003), while for the lower limit [OH]<sub>max</sub> is set at  $3 \times 10^6$  molecules cm<sup>-3</sup> as by Hens et al. (2014).

Nitrate radical measurements were systematically lower than the detection limit of 3-5 ppt (time resolution of 1 min) of the IBBCEAS instrument. Therefore, the nitrate concentrations were calculated assuming steady state between its production rate from O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub> and its destruction rate from photolysis and its reactions with BVOCs as described by Petäkylä et al. (2014):

$$[NO_3]_{steady-state} = F_{NO_3} \tau_{NO_3}, \quad (6)$$

where  $F_{NO_3}$  is the production rate of  $NO_3$  and  $\tau_{NO_3}$  its lifetime. The  $NO_3$  production rate was calculated from the following equation:

$$F_{NO_3} = k_{O_3 + NO_2} [O_3] [NO_2], \quad (7)$$

where, note that the temperature - dependent expression was used to calculate the reaction rate constant  $k_{O_3 + NO_2} = 1.4 \times 10^{-13} \exp(-2470 \text{ K/T}) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Vrekoussis et al., 2004). An upper limit of the  $NO_3$  lifetime was calculated considering photolysis processes and its main reactions, according to:

$$(\tau_{NO_3})^{-1} = J(NO + O_2) + J(NO_2 + O) + \sum(k_{NO_3+MT_i} [MT_i] + k_{NO_3+NO} [NO] + k_{NO_3+isop.} [isoprene] + k_{NO_3+\beta-caryophyllene} [\beta - caryophyllene] + k_{NO_3+SQT_{Un.}} [SQT_{Un.}]) \quad (8)$$

The global irradiance measured on site was found to be a good proxy to model the photolysis rates according to:

$$J(NO + O_2) = 1.6 \times 10^{-4} \times \text{Glob. Rad}_i, \quad (9)$$

and

$$J(NO_2 + O) = 2.0 \times 10^{-5} \times \text{Glob. Rad}_i, \quad (10)$$

These linear models were compared to the measurements from a fast CCD spectroradiometer, which provided  $J(NO_2)$  at a time resolution of 10 s. The differences between calculated (Eqs. 7-8) and measured  $J(NO_2)$  values were lower than 30% between 9:30 am and 6:00 pm UTC.

As specified above, the reaction rate constants and the concentrations used in equation (8) were detailed for each terpene (Table S1) and measured in the forest canopy by the GC-BVOCs, respectively. Above the canopy, monoterpene and sesquiterpene concentrations were measured by PTR-MS. The reaction rate constant used for monoterpenes was the mean of all monoterpene reaction rate constants weighted by the individual concentration ratio of each compound to the total monoterpenes measured by the GC-BVOC2. For sesquiterpenes, the reaction rate constant used in the calculations was the same as that evaluated for unknown sesquiterpenes. Finally, isoprene concentration was provided by the GC-HCNM.

## 2.5. Calculation of the VOC loss rate

The consumption rate of a specific VOC ( $LR_{VOC}$ ) was calculated according to Eq. (11):

$$LR_{VOC} = [VOC]k_{OH}[OH] + k_{O_3}[O_3] + k_{NO_3}[NO_3], \quad (11)$$

Where  $k_{OH}$ ,  $k_{NO_3}$  and  $k_{O_3}$  are the rate constants for the reactions of the targeted VOC with OH,  $NO_3$  and  $O_3$ , respectively.

The amount of BVOC consumed during the whole field campaign was calculated as the sum of all calculated  $LR_{VOC}$  (all measured BVOCs) multiplied by time resolution time of the VOC measurements used in Eq. 9 (i.e. 5400 s at the 6-m height and 1800 s at 12-m height). These calculations were performed for the period of the 30<sup>th</sup> of June at 19:30 UTC to the 13<sup>th</sup> of July at 10:00 UTC.

### 3. Results

#### 3.1. Evolution of physico-chemical parameters and gaseous phase composition

During the intensive field campaign, the meteorological conditions were most of the time significantly different from those reported for the last 10 years in this region in summer (Figure 1). Regular rainfall events occurred between June the 26<sup>th</sup> and July the 3<sup>rd</sup> and also in the July 8<sup>th</sup> to 13<sup>th</sup> 2017 period. These two precipitation periods were associated with low solar irradiance ( $< 750 \text{ W m}^{-2}$ ), mild summer temperatures ( $< 25^\circ\text{C}$ ), high relative humidity ( $> 75\%$ ) and moderate winds. These periods, not favourable to atmospheric photooxidation, were therefore defined in this work as "low oxidation" periods. On the other hand, two episodes of sunny conditions were observed during the campaign, i.e. from July the 4<sup>th</sup> to the 7<sup>th</sup> then from the 14<sup>th</sup> to the 18<sup>th</sup>. These periods were characterized by elevated temperatures, relative humidity below 50% (during the day), low wind speeds ( $< 3 \text{ m s}^{-1}$ ) and no precipitation. Following the terminology proposed above, these periods, favourable to plant emissions and strong oxidant formation, were defined below as periods of "strong oxidation".

As detailed above, monoterpenes were monitored using 3 different instruments, i.e. 2 GC instruments and one PTR-MS, at two different heights (12 m and 6 m). The PTR-MS measured the total concentration of all monoterpenes at  $m/z$  values of 137 and 81 Da, with the exception of p-cymene at 135 Da. As it can be seen on Figure 2, the concentrations of monoterpenes determined by GC and PTR-MS were in good agreement. At the 6-m height, the 12 non-oxygenated monoterpenes ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene,  $\Delta^3$ -carene, sabinene, terpinolene, camphene, limonene, ocimene,  $\gamma$ -terpinene, 2-carene and  $\alpha$ -phellandrene) measured by GC accounted for 80% of the total monoterpene concentration measured by PTR-MS. At the 12-m height, only 6 monoterpenes ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene,  $\Delta^3$ -carene

and limonene + cis-ocimene) were measured, contributing to 63% of the PTR-MS measurements.

To simplify the presentation of the results, the term monoterpenes (or MTs) will correspond to monoterpene measurements by PTR-MS, which does not include oxygenated monoterpenes. Monoterpenes were the most abundant terpenoids observed on site. Their concentrations were maximal during the night, i.e. between 22:00 and 4:00 UTC at both heights (Figures 2 and S1).  $\beta$ - and  $\alpha$ -pinene were the most abundant monoterpenes measured at Bilos, representing around half the total monoterpene concentration at both heights. Diurnal variation of monoterpene concentrations were mostly dependent on the vertical atmospheric turbulence, the inverse of the friction velocity  $u^*$  ( $1/u^*$  in  $s\ m^{-1}$ ) being used here to represent atmospheric stability. A concentration gradient was particularly observed during nighttime when  $1/u^*$  was above  $5\ s\ m^{-1}$  (corresponding to the nights of the 4<sup>th</sup> to the 7<sup>th</sup> of July included and the nights of the 9<sup>th</sup> to the 17<sup>th</sup> of July), the concentrations being lower above the canopy due to a stratification of the vertical mixing layer.

The evolution of monoterpene concentrations was comparable to previous measurements conducted at the same site during summer 2015 by Kammer et al. (2018). Sesquiterpenes (SQTs) were measured at this site for the first time during this study. Their concentrations followed the same diurnal variation than MTs,  $\beta$ -caryophyllene representing around 40% of the total SQT concentration measured at  $m/z\ 205$  by PTR-MS.

Diurnal variations of isoprene and linalool exhibited maxima (1.1 ppb and 0.2 ppb on average, respectively) between 12:00 and 16:00 UTC. This behaviour is explained by light-and temperature-dependent emissions from plants as reported in the literature (Laothawornkitkul et al., 2009; Niinemets et al. 2010). Isoprene concentrations were surprisingly high for a maritime pine forest. Possible sources were associated to the large presence of gorse (*Ulex europaeus L.*), known to be an efficient isoprene emitter (Boissard et al., 2001), but also may emitted by other undergrowth plants (grass (*Molinia caerulea (L.) Moench*) and heather (*Calluna vulgaris (L.) Hull*)). Linalool was also measured at this site for the first time. Its presence could be due to biotic stress on some of the maritime pines (Nagnan and Clement, 1999; Kleinhentz et al., 1999)

Known oxidation products of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene are pinonaldehyde and nopinone, respectively. These compounds presented similar concentration profiles, with maxima of concentrations delayed by approximately 90 min from those of their pinene precursors. Their concentrations were larger during the “strong oxidation” periods, demonstrating the importance of reactive

processes in this forest. Methylvinylketone and methacrolein (MVK + MACR) also mimic the evolution of their precursor (i.e. isoprene) but in contrast to oxidation products from monoterpenes, no time delay was observed, likely due to the fast reactivity of isoprene with OH.

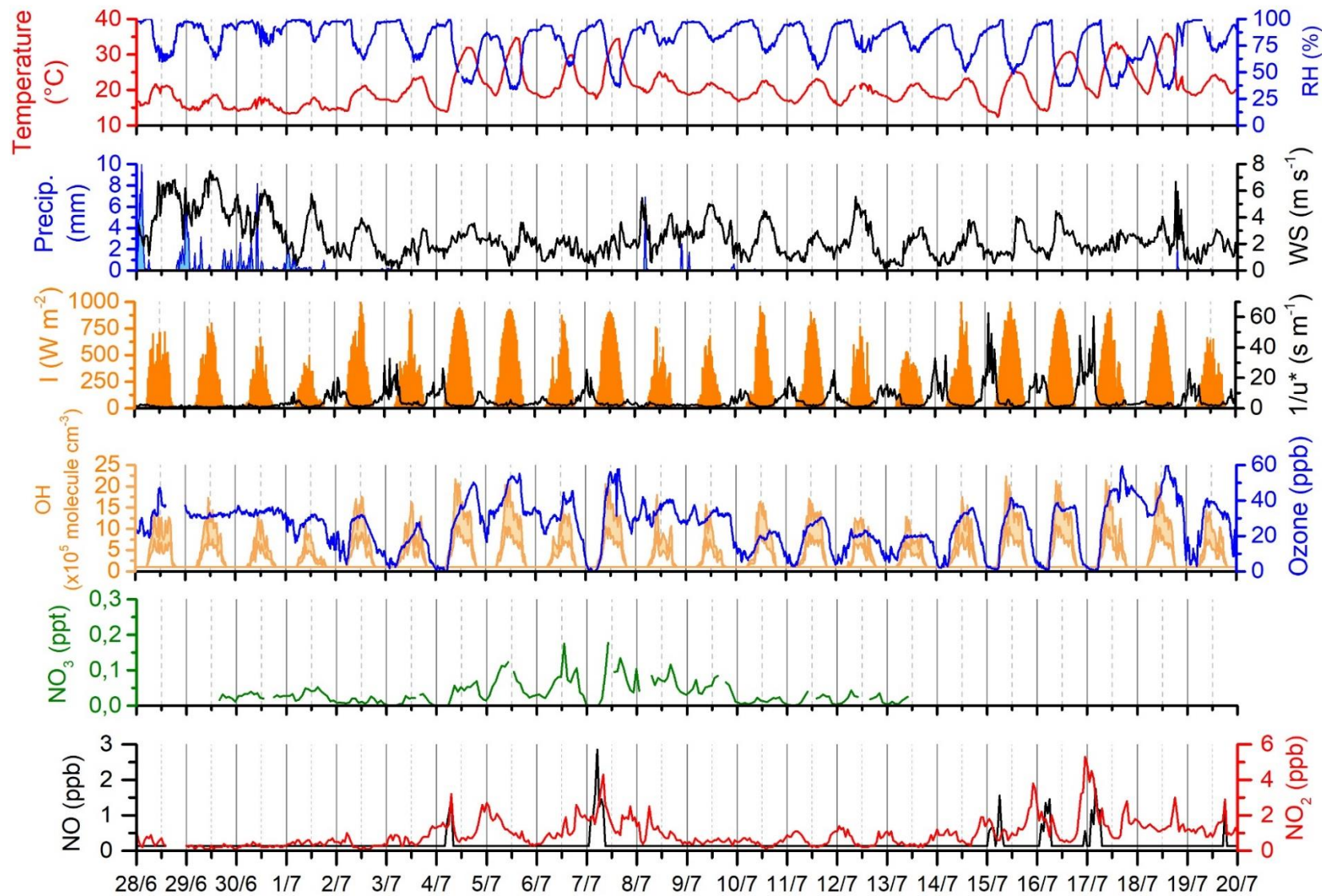


Figure 1 : Time series of meteorological parameters, NO<sub>x</sub>, main atmospheric oxidants (calculated OH high and low concentration scenarios, measured O<sub>3</sub> and calculated NO<sub>3</sub>) at 6 m a.g.l. during the Landex Episode 1 field campaign in 2017. I : Irradiance; WS : wind speed at 6m, RH : relative humidity.

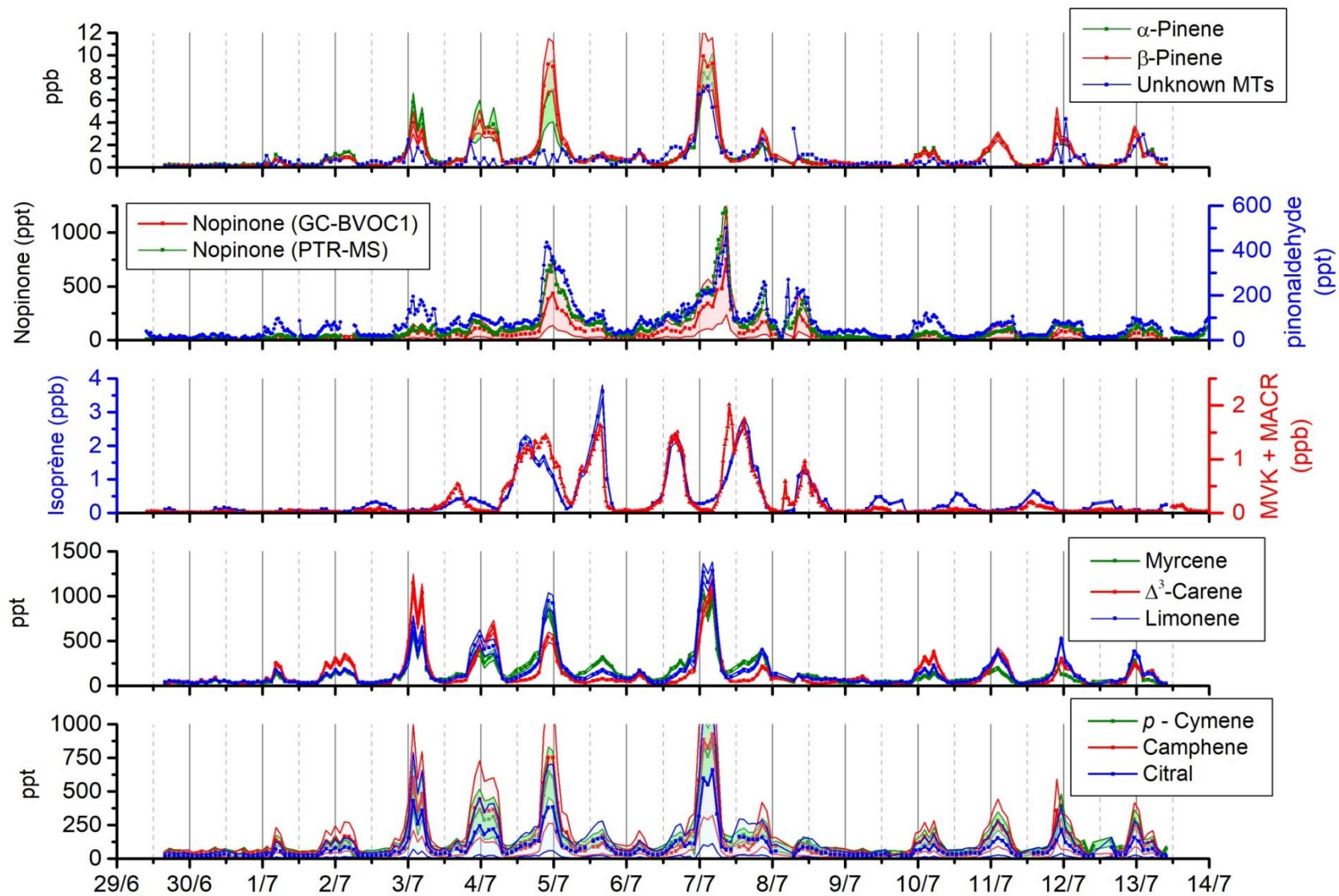


Figure 2 : Time series of BVOCs measured at 6 m a.g.l. during the Landex Ep.1 field campaign in 2017.

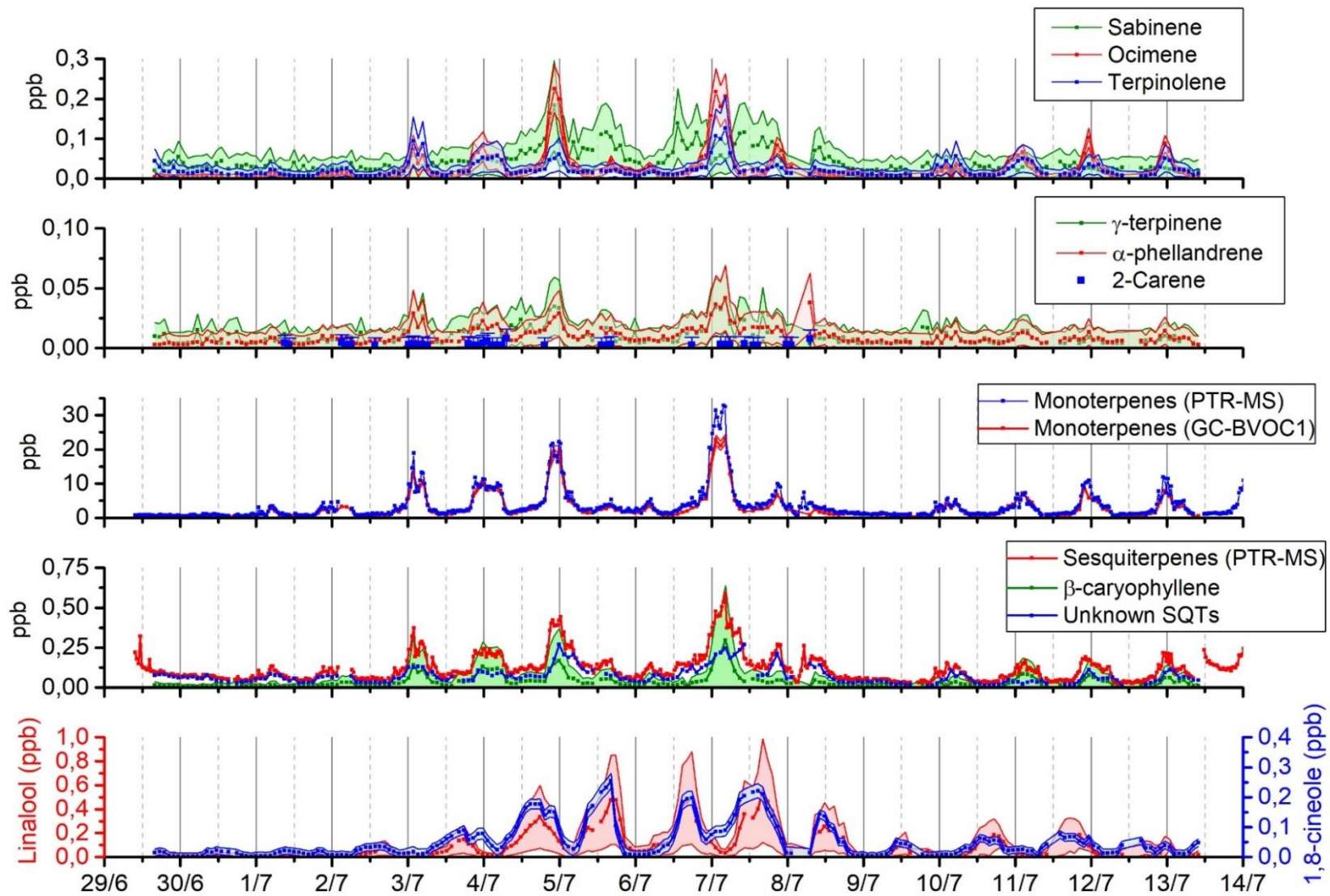


Figure 2 (continued)

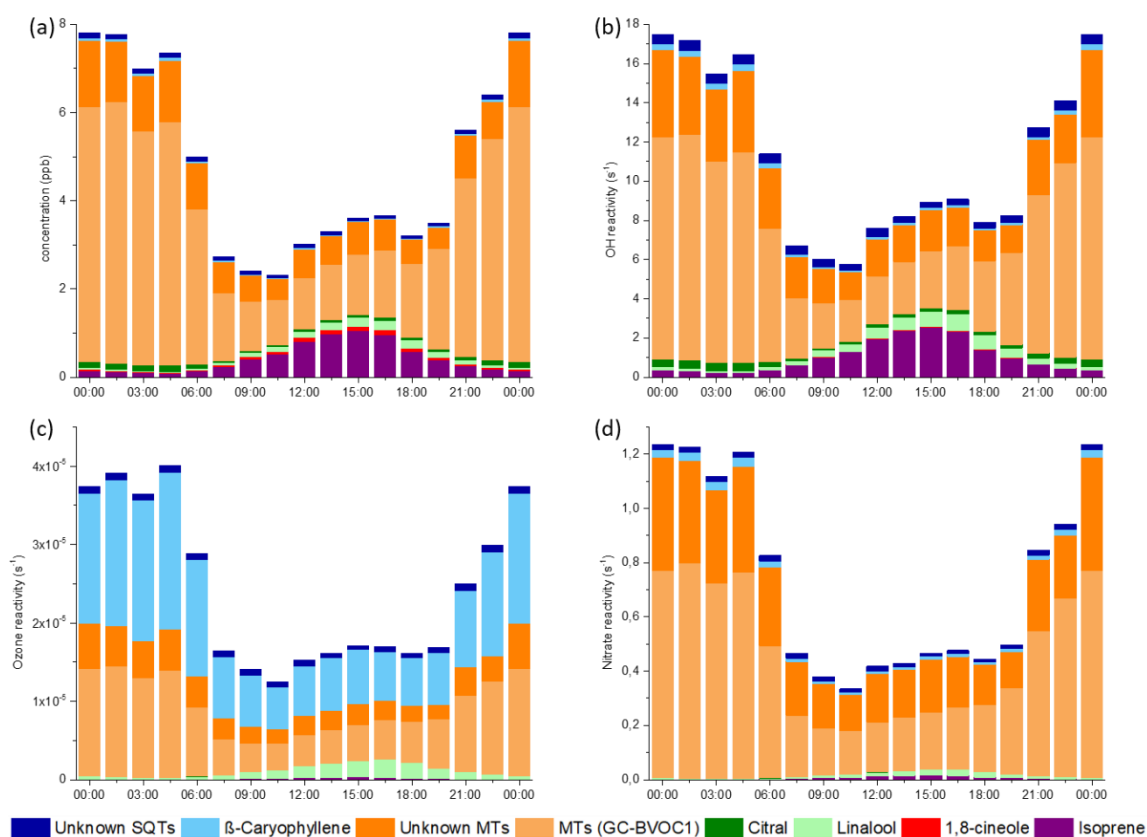


### 3.2. On site reactivity of BVOCs with the main atmospheric oxidants

As described in sections 2.3 and 2.4, the role of these BVOCs on the photochemistry occurring in this forest atmosphere was investigated by calculating the total OH, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub> reactivity, considering their measured concentrations and reaction rate constants for the different oxidants (Eq.1). On Figures 3a and 3b, it can be seen that the average diurnal variability of BVOCs and total OH reactivity present similar distributions. Indeed, the highest reactivity of OH occurs during nighttime when the highest concentrations of BVOCs are observed (small range of BVOC reaction rate constants with OH). Such evolutions are consistent with previous observations reported by Carslaw et al. (2001), Hakola et al. (2012), Hellén et al. (2018) and Yáñez-Serrano et al. (2018) in forested environments.

At Bilos, monoterpenes accounted for up to 90% of the OH reactivity due to BVOCs at night and at least 60% during daytime. Isoprene and linalool also contributed significantly during daytime, with respective contributions of 20% and 10%.  $\beta$ -caryophyllene and other “unknown” sesquiterpenes contributed 2 times more to the OH reactivity than initially expected considering only their concentrations, but their contribution was still at least 12 times smaller than that of monoterpenes. Hakola et al. (2012) and more recently Hellén et al. (2018) also observed that sesquiterpenes were impacting more the reactivity than expected by their mere concentration in boreal forests.

$\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, limonene and  $\Delta^3$ -carene were found to contribute more to the total monoterpene concentration and total OH reactivity from BVOCs during the night than during daytime, inversely to unknown MTs, myrcene, sabinene, camphene,  $\gamma$ -terpinene and  $\alpha$ -phellandrene (Figures 4 a and 4b). For the other monoterpenes, no significant diurnal variation of their contributions was observed. “Unknown” MTs accounted for 15-35% of the calculated OH reactivity generated by MTs (Figure 4). Contributions of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene to the total monoterpene concentration were respectively higher by a factor of 2 and 1.5 than to the total OH reactivity induced by monoterpenes only (Figures 3 and 4). This may be explained by their relatively low rate constant with OH regarding other MTs. In contrast, the contributions of myrcene, camphene, limonene,  $\alpha$ -phellandrene, terpinolene and  $\gamma$ -terpinene were 2-3 times higher than expected from their concentrations due to their relatively fast rate constant with OH compared to other MTs.



**Figure 3** Average diurnal variations of (a) measured BVOC concentrations, (b) total OH reactivity, (c) total O<sub>3</sub> reactivity and (d) total NO<sub>3</sub> reactivity with BVOCs at 6 m a.g.l during the Landex Episode 1 field campaign in 2017. SQTs: sesquiterpenes; MTs: monoterpenes. The data shown is based on a campaign average.

As previously observed for OH, the ozone reactivity due to BVOCs was larger (here around 2 times) during nighttime (see Figure 3). Note that when the reaction of O<sub>3</sub> with NO was considered in the O<sub>3</sub> reactivity budget it accounted for 60-90% of the total ozone loss rate due to a high rate constant for this reaction ( $k = 1.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at room temperature). Sesquiterpenes and monoterpenes contributed equally to the BVOC ozone reactivity, even if the concentrations of MTs were up to 30 times larger than those of SQTs (Figures 3c and 3a). This is due to the large reactivity of ozone with  $\beta$ -caryophyllene, representing 90% of total sesquiterpene reactivity and highlighting the role of SQTs on local ozone depletion. Linalool, which is emitted during daytime, accounted for 10% of the total ozone reactivity from BVOCs (Figure 3).

Six monoterpenes contributed for 60%-75% to the ozone reactivity generated by all measured MTs:  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene, limonene, terpinolene and  $\alpha$ -phellandrene.  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene and limonene were four of the six most abundant monoterpenes measured in this forest. For terpinolene and  $\alpha$ -phellandrene, which are two of the less abundant monoterpenes, their importance for the reactivity is a consequence of their high rate constant

with ozone (respectively  $k = 1.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k = 2.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K). The  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene contributions to the MT ozone reactivity were respectively a factor of 2 and 5 lower than their contribution to the total MT concentration. In contrast, myrcene, terpinolene and  $\alpha$ -phellandrene contributed respectively 3, 12 and 17 times more to the MT ozone reactivity than to the total MT concentration. The “Unknown” fraction of MTs contributed to 20-30% of this total ozone reactivity (Figure 4c), with a higher contribution during daytime.

Similar observations were recently reported by Hellén et al. (2018) and Yáñez-Serrano et al. (2018) for highly reactive monoterpenes such as  $\alpha$ -terpinene. This compound was also measured in this work but its concentration was nearly constant at 12 ppt, suggesting an artefact in its measurement. It was therefore decided to not include it in this analysis. If considered,  $\alpha$ -terpinene could contribute to 40% of the total MT ozone reactivity and to 6% of the total ozone reactivity (including all BVOCs and NO), which is equivalent to the role of  $\beta$ -caryophyllene.

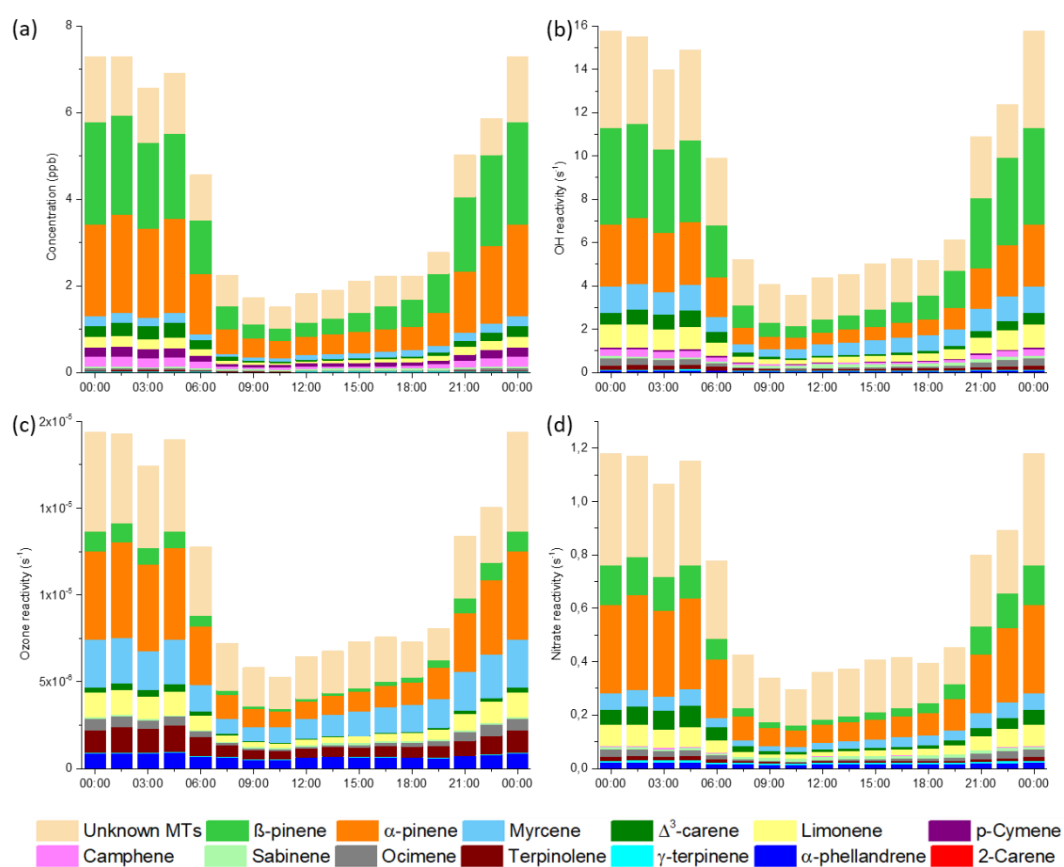


Figure 4 : Average diurnal variations of (a) measured MT concentrations, (b) total OH reactivity, (c) total O<sub>3</sub> reactivity and (d) total NO<sub>3</sub> reactivity, with monoterpenes at 6 m a.g.l during the Landex Episode 1 field campaign in 2017. MTs: monoterpenes. The data shown is based on a campaign average.

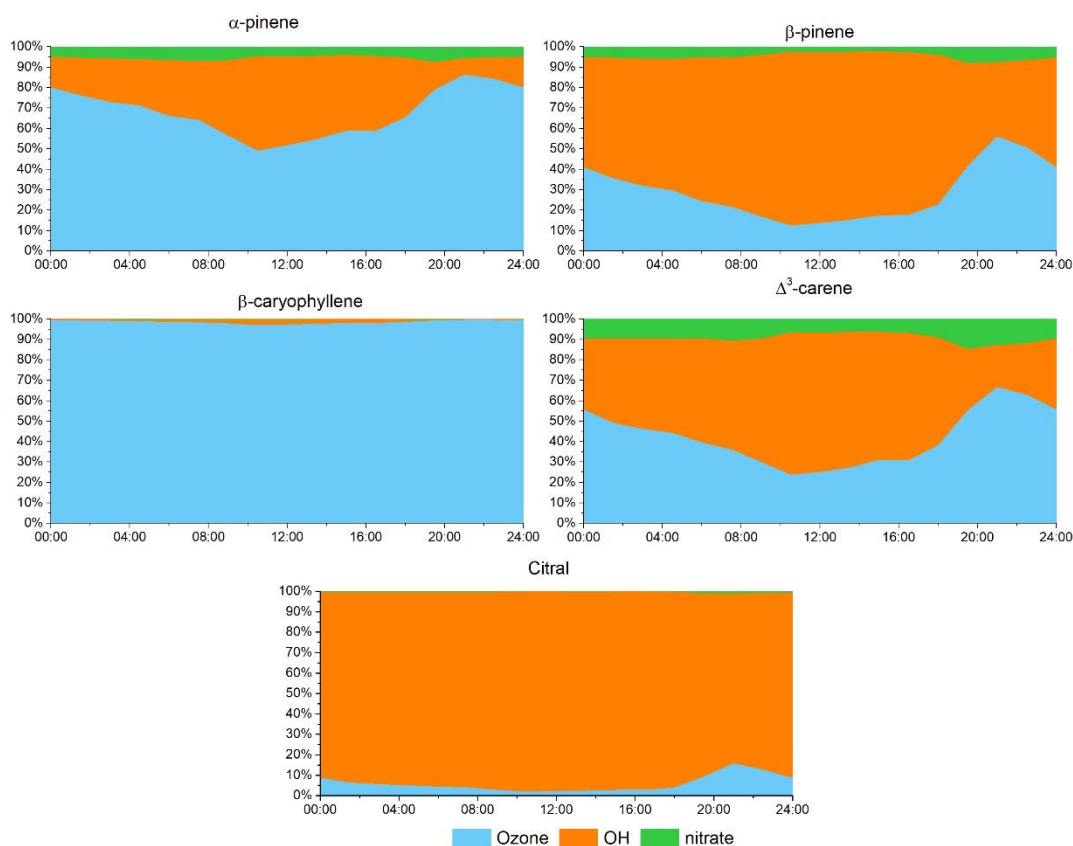
The total nitrate reactivity with BVOCs was mainly due to monoterpenes (80-95%) (Figure 3 d). Among them, “unknown” MTs were the main contributors to nitrate reactivity (25-40%). As for OH, other contributors were the five most abundant MTs (Figure 4d):  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene, limonene,  $\Delta^3$ -carene. Interestingly,  $\alpha$ -phellandrene which was one of the less abundant monoterpenes in ambient air (< 1%) contributed to 3-8% of the total nitrate reactivity due to monoterpenes.

The calculations discussed above stress the need to also focus on less abundant compounds when locally measuring the atmospheric composition as they could proportionally have a significant impact on the oxidative capacity of the atmosphere, and that only pinenes and limonene may not be sufficient to model the global monoterpene reactivity when other compounds such as  $\alpha$ -phellandrene, myrcene or terpinolene are present.

### **3.3. BVOC consumption by atmospheric oxidants**

The contribution of each oxidant (OH, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub>) to the total consumption rate of specific BVOCs was calculated using Eq. 4. As described in section 2.4, two scenarios involving different estimations of OH (upper and lower limits) were evaluated. On Figure 5 are reported time series for the contributions of the three atmospheric oxidants to the total consumption rate of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\Delta^3$ -carene and citral in the forest cover for the upper limit of OH. In the Supplementary Information, Figures S5-1, S5-2 and S5-3 propose more illustrations for each class of compounds and for both upper and lower OH limits.

Over the campaign, BVOCs could be divided into 5 groups based on the observed removal patterns (contributions of oxidants). The first group is composed of  $\alpha$ -pinene (Figure 5), myrcene, linalool, limonene, terpinolene and ocimene. All these compounds mainly react with ozone during both daytime and nighttime periods. The OH oxidation pathway could contribute to 45% and 35% of the total BVOC consumption rate under high and low OH concentrations, respectively during daytime. Their oxidation by nitrate radicals represented less than 5% of each compound consumption.



**Figure 5: Diurnal variations of the contribution of each atmospheric oxidant to  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\Delta^3$ -carene and citral consumption rates at 6 m a.g.l, considering an upper limit for OH concentrations (see text). The data shown is based on a campaign average.**

The second group is composed of  $\beta$ -pinene and isoprene. These two compounds mainly reacted with OH during daytime (up to 85% under high OH and 80% under low OH) but also exhibited a significant loss due to their reaction with ozone (up to 15% under high OH and 20% under low OH). During the night, the ozone contribution could reach to 35% for isoprene (Figure S5-2) and 45% for  $\beta$ -pinene (Figure 5), under the two OH concentrations scenarios. Similarly to the first group, the contribution of the  $\text{NO}_3$  pathway to the total loss of these compounds is lower than 5% under both high and low OH conditions.

The third group is composed of  $\beta$ -caryophyllene and  $\alpha$ -phellandrene. These compounds almost exclusively reacted with ozone during both daytime and nighttime for both OH scenarios (Figures 5 and S4-3) and the contributions of their reactions with OH and  $\text{NO}_3$  were always lower than 10% and 5% for both OH scenarios (Figure 5 and S5-3).

The fourth group is composed of  $\Delta^3$ -carene,  $\gamma$ -terpinene and sabinene. They mainly reacted diurnally with OH in both scenarios (Figures 5 and S5-2). During the night, their reactions with ozone were contributing equally or more than the OH reaction to compound consumptions. Oxidation by nitrate represented 7-20% of the quoted monoterpene consumption.

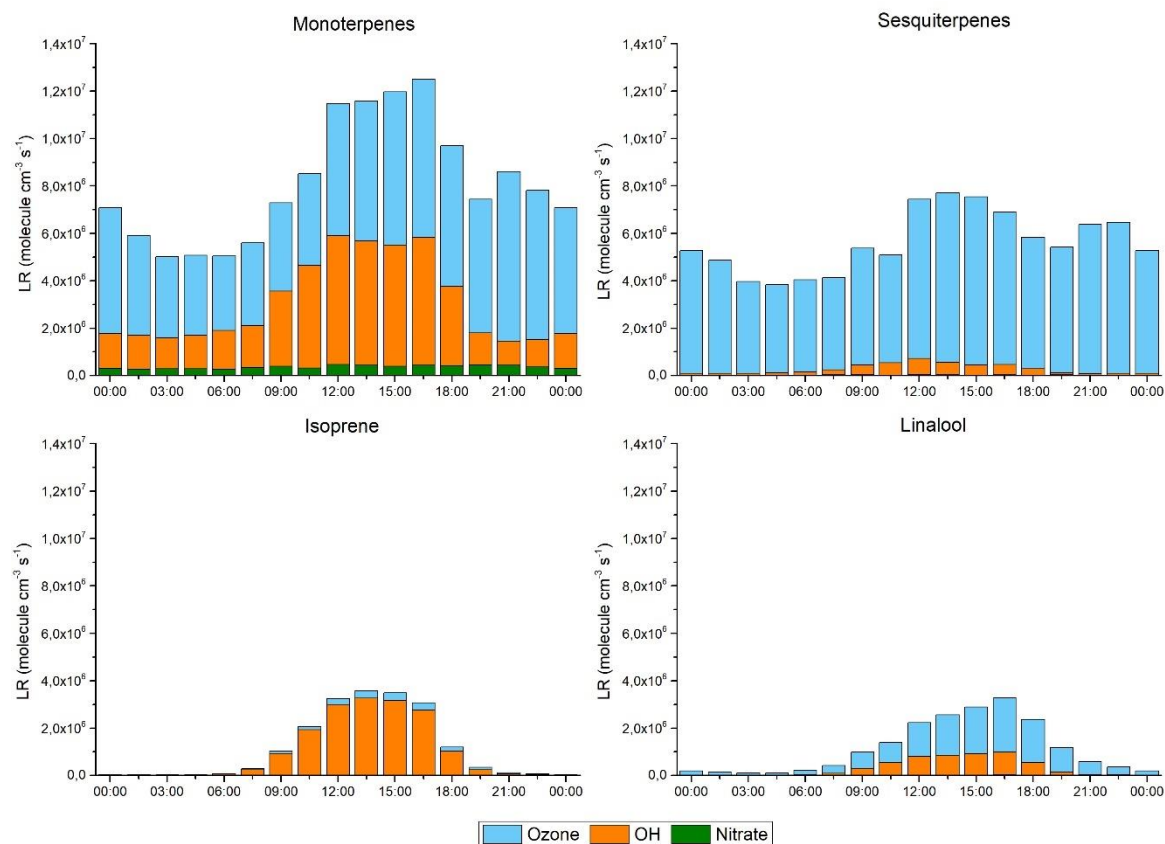
The fifth and last group was composed of 1,8-cineole, citral, camphene and p-cymene. These compounds mainly reacted with OH whatever the conditions, the contribution of ozone and nitrate radical reactions being always lower than 15% (Figures 5 and S5-3).

Similarly to the conclusion of the previous section, it can be highlighted that modelling the MT reactivity in the atmosphere using only  $\beta$ -pinene (group 2),  $\alpha$ -pinene and limonene (group 1) as surrogates might not be enough in the presence of compounds from other groups such as  $\Delta^3$ -carene, camphene and  $\alpha$ -phellandrene, which present different reactivity patterns with oxidants over the campaign period. This classification could be used to choose one reference compounds by groups to model the BVOC reactivity. With this approach we also validated the  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ambient concentration ratio as a good proxy to assess the oxidation regime (either OH or O<sub>3</sub> dominated) which led to their consumption (Supplementary 6). This ratio has been used to probe reactivity processes in forested environments (Kammer et al. 2018).

### **3.4. BVOC loss rate within and above the canopy**

To evaluate the amount of BVOCs oxidized in the forest, individual loss rates (LR<sub>VOC</sub>) were calculated for isoprene, MTs, SQTs, citral, linalool and eucalyptol, as described in section 2.5. It can be seen in Figure 6 that LR<sub>VOC</sub> from monoterpenes were 1.5 and 1.6 in average faster than for sesquiterpenes, for low OH and high OH respectively, during all the campaign. The SQT and MT total loss rates were higher during daytime, between 12:00 and 16:30 UTC, for both strong and low oxidation periods (Figures 6 and S5). In a first approach, this observation may not appear consistent with the oxidant reactivity presented in the previous sections, which was higher during nighttime for these compounds. However, the loss rates reported in Figure 6 depend on both the oxidant reactivity discussed previously (expressed in s<sup>-1</sup>) and the oxidant concentration (expressed in cm<sup>-3</sup>), the loss rate being the product of these 2 quantities. Daily concentration profiles of OH and O<sub>3</sub> increase at a faster rate than the decrease in OH and O<sub>3</sub> reactivity leading to the calculated increase in the BVOC loss rates shown in Figure 6. Isoprene and linalool loss rates were lower than for MTs and SQTs but were still significant during daytime (12 and 18% of the MTs loss rate on a 24-h average, respectively). This is consistent with isoprene and linalool light- and temperature-dependent emissions. For monoterpenes, reaction with OH was more important during the daytime than during the night, when the oxidation by ozone is the most important reactive process, the contribution of the reaction with NO<sub>3</sub> being low (approximately 10%). For sesquiterpenes, reactions with

OH and NO<sub>3</sub> were very low all along the day (<6% and < 1% on a 24-h average, respectively), the ozonolysis dominating the sesquiterpene consumption.



**Figure 6** Diurnal variations of BVOC loss rates (LRVOC) from monoterpenes, sesquiterpenes, isoprene and linalool for high OH conditions at 6 m a.g.l during the Landex episode 1 campaign in 2017. The data shown is based on a campaign average.

The total amount of BVOC oxidized by the main three oxidants has been calculated for a period of 14 days (30<sup>th</sup> June to 13<sup>th</sup> July 2017) as described in section 2.5. Results are reported in Figure 7 which also separates nighttime and daytime contributions.

The reaction generating the largest consumption of BVOCs was that of  $\beta$ -caryophyllene with O<sub>3</sub>, as also recently observed in a boreal forest by Hellén et al. (2018). In addition, the contribution of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene to the total loss of BVOCs, which are often used to represent monoterpenes in reactivity models, appeared relatively low (around 30%), as shown in Figure 7. On their side, myrcene, terpinolene and  $\alpha$ -phellandrene reactions with ozone contributed around 22% to the total loss of monoterpenes. This is an important point to be considered as their SOA formation potential may be very different from  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene, which are so far the most studied compounds in chamber experiments (Hallquist et al., 2009). Note that the reaction of isoprene with OH was the third biggest

contributor to BVOC oxidation in this pine forest (despite the quasi monospecific composition of the Landes forest) and the (linalool + O<sub>3</sub>) reaction the fourth one.

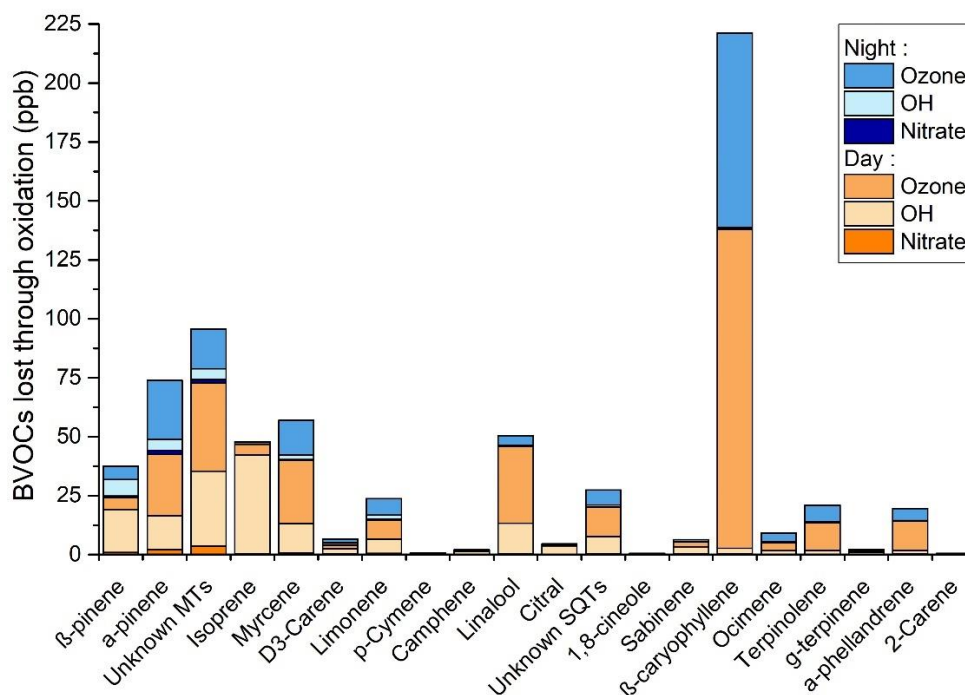


Figure 7: Calculated concentrations (in ppb) of BVOC oxidized during the 30<sup>th</sup> June to 13<sup>th</sup> July 2017 period with the contribution of the three main atmospheric oxidants, during nighttime and daytime, for the high OH concentration scenario at 6 m a.g.l. VOCs are classified from the most to the less abundant in ambient air (from left to right).

In order to illustrate the influence of the vertical BVOC concentration gradient (i.e. in the forest cover or above the canopy) on the BVOC loss rates, 7 BVOCs (isoprene, α-pinene, β-pinene, myrcene, Δ<sup>3</sup>-carene, limonene + cis-ocimene), measured at 6 m and 12 m a.g.l., were particularly considered in Figure 8.



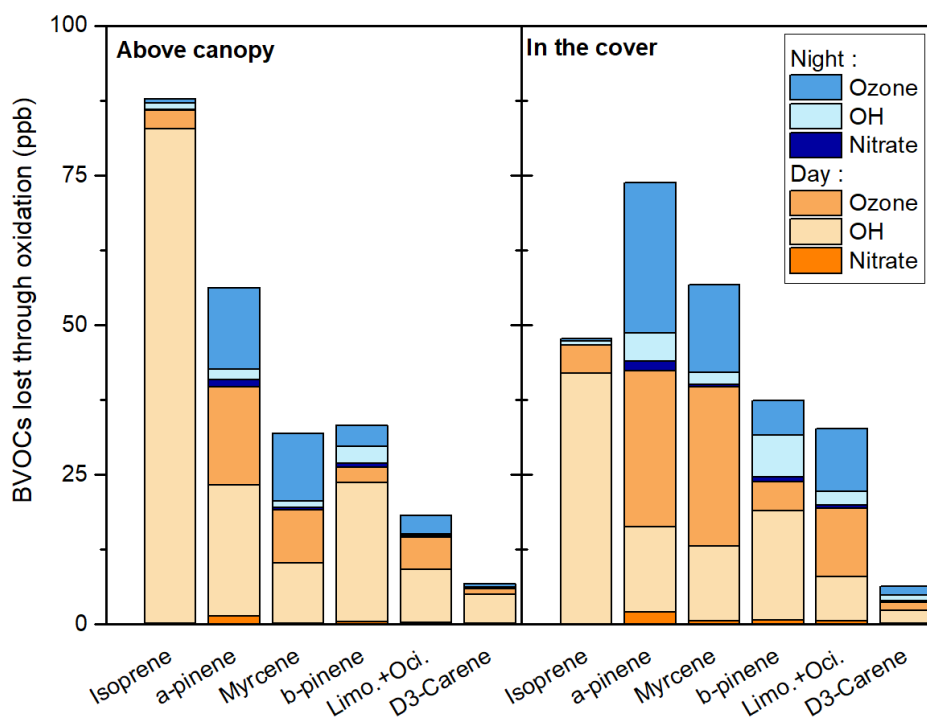


Figure 8: Calculated concentrations (in ppb) of BVOC oxidized during all the campaign with the contribution of the three main atmospheric oxidants, during nighttime and daytime, above the canopy and under the forest cover, for the high OH concentration scenario. VOCs are classified from the most to the less abundant in ambient air (from left to right).

Considering the different BVOC oxidation rates, the amount of BVOC oxidized was similar or larger in the forest cover than above the canopy, with the exception of isoprene (Figure 8). While isoprene concentrations were similar at both heights, OH concentrations at 12 m were evaluated to be around 2 times higher than at 6 m due to the attenuation of the solar radiation by the forest, explaining the difference observed the isoprene loss rate.

During daytime, monoterpene concentrations were around 30% lower above than below the canopy, likely due to a larger dilution effect. This increase in the monoterpene concentration inside the cover led to higher MT loss rates, as similar ozone concentrations were observed during the daytime at both heights. Such differences were higher during the night, more especially during stable (i.e. for mean  $1/u^* \geq 5 \text{ s m}^{-1}$ ) and warm (for mean  $T \geq 19^\circ\text{C}$ ) atmospheric conditions (Bsaibes et al., 2019). Hence, monoterpene oxidation products were mainly formed between the tree ranks inside the cover, strengthening the observations reported by Kammer et al. (2018), showing that SOA formation processes mainly occurred below the canopy of the Landes forest.

If monoterpene reactive processes were responsible for most of oxidation products in the cover, the single reaction between  $\beta$ -caryophyllene and ozone was the most efficient among all. This approach also stress out the necessity to measure less abundant sesquiterpenes and reactive monoterpenes such as terpinolene and  $\alpha$ -phellandrene.

## 4. Conclusion

In this work, a large dataset of VOCs (including pinenes, carenes, terpinene, linalool, camphene, etc.) were measured at Bilos in the Landes forest to better assess the onsite reactivity of BVOCs with the three main oxidants (OH, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub>), in the cover and above the canopy. The approach used was based both on intensive concentration measurements and calculations of rates of depletion for both BVOCs and oxidants.

Monoterpenes exhibited the highest concentrations,  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene representing 48% of the sum of all monoterpene concentrations. If isoprene was the third most abundant compound measured in the forest, highly reactive species were also monitored, such as  $\beta$ -caryophyllene.

The impact of the different BVOCs on the local atmospheric chemistry was evaluated. Monoterpenes dominated the OH and the NO<sub>3</sub> radical chemistry. During daytime, isoprene and linalool were also impacting the OH total reactivity with BVOCs. Due to their high reactivity with ozone, sesquiterpenes played a role in the local ozone budget, despite their relatively low concentrations (32 times lower than MTs).

Monoterpene oxidation was dominated by OH during the day and by O<sub>3</sub> during the night.  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene contributed less than expected from their high concentrations to the total oxidation flux of monoterpenes. Less abundant compounds presenting a high ozone reactivity, such as myrcene or terpinolene, can also significantly impact monoterpene oxidation processes and the formation of secondary products. A comparison of the BVOC reactivity observed above and below the forest canopy showed that the oxidation flux of monoterpenes and sesquiterpenes was larger below the canopy and likely led to a higher formation rate of secondary products in the cover, unlike isoprene.

Finally, this study will help to select potential specific tracers (like 3-methyl-1,2,3-butane tricarboxylic acid (MTBCA), pinic and pinonic acids, etc.) of SOA formation in the Landes forest, as the implication of monoterpenes like  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -pinene, myrcene,  $\beta$ -caryophyllene or linalool reactive processes was clearly demonstrated and evaluated. The next step will consist in linking the atmospheric gas phase composition, the reactive processes highlighted in this work, with the particle composition investigated during the LANDEX Episode 1 field campaign, to better understand the formation and fate of biogenic SOA in a temperate pine tree forest.

## References

- Amedro, D., Miyazaki, K., Parker, A., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2012. Atmospheric and kinetic studies of OH and HO<sub>2</sub> by the FAGE technique. *J. Environ. Sci.* 24, 78–86. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60723-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60723-7)
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, Supplement 2, 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T., Galloo, J.-C., 2004. An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1815–1827. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2474-0>
- Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Eiseleb, F.L., Tannerb, D.J., 2000. Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Int. J. Mass Spectrom.* 202, 91–109. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(00\)00233-5](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00233-5)
- Birmili, W., Berresheim, H., Plass-Dülmer, C., Elste, T., Gilge, S., Wiedensohler, A., Uhrner, U., 2003. The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, OH, and monoterpenes measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 361–376. <https://doi.org/10.5194/acp-3-361-2003>
- Boissard, C., Cao, X.-L., Juan, C.-Y., Hewitt, C.N., Gallagher, M., 2001. Seasonal variations in VOC emission rates from gorse (*Ulex europaeus*). *Atmos. Environ.* 35, 917–927. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00362-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00362-9)
- Bsaibes, S., Al Ajami, M., Mermet, K., Truong, F., Batut, S., Hecquet, C., Dusanter, S., Léonardis, T., Sauvage, S., Kammer, J., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Locoge, N., Gros, V., and Schoemaeker, C., 2019. Variability of OH reactivity in the Landes maritime Pine forest: Results from the LANDEX campaign 2017, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-548>
- Capes, G., Murphy, J.G., Reeves, C.E., McQuaid, J.B., Hamilton, J.F., Hopkins, J.R., Crosier, J., Williams, P.I., Coe, H., 2009. Secondary organic aerosol from biogenic VOCs over West Africa during AMMA. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3841–3850. <https://doi.org/10.5194/acp-9-3841-2009>
- Di Carlo, P., Brune, W.H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M.A., Young, V., Shepson, P.B., Riemer, D., Apel, E., Campbell, C., 2004. Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs. *Science* 304, 722–725. <https://doi.org/10.1126/science.1094392>
- Dusanter, S., Stevens, P.S., 2017. Recent Advances in the Chemistry of OH and HO<sub>2</sub> Radicals in the Atmosphere: Field and Laboratory Measurements, in: *Advances in Atmospheric Chemistry*. World Scientific, pp. 493–579. [https://doi.org/10.1142/9789813147355\\_0007](https://doi.org/10.1142/9789813147355_0007)
- Edwards, P.M., Evans, M.J., Furneaux, K.L., Hopkins, J., Ingham, T., Jones, C., Lee, J.D., Lewis, A.C., Moller, S.J., Stone, D., Whalley, L.K., Heard, D.E., 2013. OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 9497–9514. <https://doi.org/10.5194/acp-13-9497-2013>
- Freney, E., Sellegri, K., Chrit, M., Adachi, K., Brito, J., Waked, A., Borbon, A., Colomb, A., Dupuy, R., Pichon, J.-M., Bouvier, L., Delon, C., Jambert, C., Durand, P., Bourianne, T., Gaimoz, C., Triquet, S., Féron, A., Beekmann, M., Dulac, F., Sartelet, K., 2018.

- Aerosol composition and the contribution of SOA formation over Mediterranean forests. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 7041–7056. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7041-2018>
- Gauss, M., Myhre, G., Isaksen, I.S.A., Grewe, V., Pitari, G., Wild, O., Collins, W.J., Dentener, F.J., Ellingsen, K., Gohar, L.K., Hauglustaine, D.A., Iachetti, D., Lamarque, F., Mancini, E., Mickley, L.J., Prather, M.J., Pyle, J.A., Sanderson, M.G., Shine, K.P., Stevenson, D.S., Sudo, K., Szopa, S., Zeng, G., 2006. Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 575–599. <https://doi.org/10.5194/acp-6-575-2006>
- Gómez-González, Y., Wang, W., Vermeylen, R., Chi, X., Neiryneck, J., Janssens, I.A., Maenhaut, W., Claeys, M., 2012. Chemical characterisation of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 125–138. <https://doi.org/10.5194/acp-12-125-2012>
- Griffith, S.M., Hansen, R.F., Dusanter, S., Stevens, P.S., Alaghmand, M., Bertman, S.B., Carroll, M.A., Erickson, M., Galloway, M., Grossberg, N., Hottle, J., Hou, J., Jobson, B.T., Kamrath, A., Keutsch, F.N., Lefer, B.L., Mielke, L.H., O'Brien, A., Shepson, P.B., Thurlow, M., Wallace, W., Zhang, N., Zhou, X.L., 2013. OH and HO<sub>2</sub> radical chemistry during PROPHET 2008 and CABINEX 2009 – Part 1: Measurements and model comparison. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 5403–5423. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5403-2013>
- 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, Th.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>
- Hansen, R.F., Griffith, S.M., Dusanter, S., Rickly, P.S., Stevens, P.S., Bertman, S.B., Carroll, M.A., Erickson, M.H., Flynn, J.H., Grossberg, N., Jobson, B.T., Lefer, B.L., Wallace, H.W., 2014. Measurements of total hydroxyl radical reactivity during CABINEX 2009 – Part 1: field measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2923–2937. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2923-2014>
- Hellén, H., Praplan, A.P., Tykkä, T., Ylivinkka, I., Vakkari, V., Bäck, J., Petäjä, T., Kulmala, M., Hakola, H., 2018. Long-term measurements of volatile organic compounds highlight the importance of sesquiterpenes for the atmospheric chemistry in boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.* 2018, 13839–13863. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13839-2018>
- Hens, K., Novelli, A., Martinez, M., Auld, J., Axinte, R., Bohn, B., Fischer, H., Keronen, P., Kubistin, D., Nölscher, A.C., Oswald, R., Paasonen, P., Petäjä, T., Regelin, E., Sander, R., Sinha, V., Sipilä, M., Taraborrelli, D., Tatum Ernest, C., Williams, J., Lelieveld, J., Harder, H., 2014. Observation and modelling of HO<sub>x</sub> radicals in a boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 8723–8747. <https://doi.org/10.5194/acp-14-8723-2014>
- Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.* 26, 189–222. <https://doi.org/10.1023/A:1005734301837>

- Houweling, S., Dentener, F., Lelieveld, J., 1998. The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 10673–10696. <https://doi.org/10.1029/97JD03582>
- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P.-M., Lamaud, E., Bonnefond, J.M., Villenave, E., 2018. Observation of nighttime new particle formation over the French Landes forest. *Sci. Total Environ.* 621, 1084–1092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.118>
- Kazil, J., Stier, P., Zhang, K., Quaas, J., Kinne, S., O'Donnell, D., Rast, S., Esch, M., Ferrachat, S., Lohmann, U., Feichter, J., 2010. Aerosol nucleation and its role for clouds and Earth's radiative forcing in the aerosol-climate model ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10733–10752. <https://doi.org/10.5194/acp-10-10733-2010>
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *J. Atmos. Chem.* 33, 23–88. <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>
- Kleinhentz, M., Jactel, H., Menassieu, P., 1999. Terpene Attractant Candidates of *Dioryctria sylvestrella* in Maritime Pine (*Pinus pinaster*) Oleoresin, Needles, Liber, and Headspace Samples. *J. Chem. Ecol.* 25, 2741–2756. <https://doi.org/10.1023/A:1020803608406>
- Kourtchev, I., Godoi, R.H.M., Connors, S., Levine, J.G., Archibald, A.T., Godoi, A.F.L., Paralovo, S.L., Barbosa, C.G.G., Souza, R.A.F., Manzi, A.O., Seco, R., Sjostedt, S., Park, J.-H., Guenther, A., Kim, S., Smith, J., Martin, S.T., Kalberer, M., 2016. Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia: an ultra-high-resolution mass spectrometry study. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 11899–11913. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11899-2016>
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol.* 183, 27–51. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>
- Lelieveld, J., Butler, T.M., Crowley, J.N., Dillon, T.J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M.G., Martinez, M., Taraborrelli, D., Williams, J., 2008. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature* 452, 737. <https://doi.org/10.1038/nature06870>
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.C., Fuchs, H., Häsel, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., Hofzumahaus, A., 2010. Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta – China in summer 2006: measurement and model results. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11243–11260. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11243-2010>
- Mao, J., Ren, X., Zhang, L., Van Duin, D.M., Cohen, R.C., Park, J.-H., Goldstein, A.H., Paulot, F., Beaver, M.R., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., DiGangi, J.P., Henry, S.B., Keutsch, F.N., Park, C., Schade, G.W., Wolfe, G.M., Thornton, J.A., Brune, W.H., 2012. Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 8009–8020. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8009-2012>
- Mermet, K., Sauvage, S., Dusanter, S., Salameh, T., Léonardis, T., Flaud, P.-M., Perraudin, É., Villenave, É., and Locoge, N., 2019. Optimization of a gas chromatographic unit for measuring BVOCs in ambient air, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, in review. <https://doi.org/10.5194/amt-2019-224>
- Moreaux, V., Lamaud, É., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B.E., Loustau, D., 2011. Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime

- pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth. *Tree Physiol.* 31, 903–921. <https://doi.org/10.1093/treephys/tpr048>
- Nagnan, P., Clement, J.L., 1990. Terpenes from the maritime pine *Pinus pinaster*: Toxins for subterranean termites of the genus *Reticulitermes* (Isoptera: Rhinotermitidae)? *Biochem. Syst. Ecol.* 18, 13–16. [https://doi.org/10.1016/0305-1978\(90\)90025-B](https://doi.org/10.1016/0305-1978(90)90025-B)
- Niinemets, Ü., Arneth, A., Kuhn, U., Monson, R.K., Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. The emission factor of volatile isoprenoids: stress, acclimation, and developmental responses. *Biogeosciences* 7, 2203–2223. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2203-2010>
- Nölscher, A.C., Williams, J., Sinha, V., Custer, T., Song, W., Johnson, A.M., Axinte, R., Bozem, H., Fischer, H., Pouvesle, N., Phillips, G., Crowley, J.N., Rantala, P., Rinne, J., Kulmala, M., Gonzales, D., Valverde-Canossa, J., Vogel, A., Hoffmann, T., Ouwersloot, H.G., Vilà-Guerau de Arellano, J., Lelieveld, J., 2012. Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010. *Atmos Chem Phys* 12, 8257–8270. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8257-2012>
- Petäjä, T., Mauldin, I.I.I., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., Kulmala, M., 2009. Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7435–7448. <https://doi.org/10.5194/acp-9-7435-2009>
- Peräkylä, O., Vogt, M., Tikkanen, O.-P., Laurila, T., Kajos, M. K., Rantala, P. A., Patokoski, J., Aalto, J., Yli-Juuti, T., Ehn, M., Sipilä, M., Paasonen, P., Rissanen, M., Nieminen, T., Taipale, R., Keronen, P., Lappalainen, H. K., Ruuskanen, T. M., Rinne, J., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Bäck, J., and Petäjä, T., 2014. Monoterpenes' oxidation capacity and rate over a boreal forest: temporal variation and connection to growth of newly formed particles. *Boreal Environ. Res.*, 19, 293–310.
- Plewka, A., Gnauk, T., Brüggemann, E., Herrmann, H., 2006. Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany. *Atmos. Environ., Regional biogenic emissions of reactive volatile organic compounds (BVOC) from forests: Process studies, modelling and validation experiments (BEWA2000)* 40, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.090>
- Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Naeuls, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., 2013. IPCC, 2013: 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. IPCC, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Sinha, V., Williams, J., Lelieveld, J., Ruuskanen, T.M., Kajos, M.K., Patokoski, J., Hellen, H., Hakola, H., Mogensen, D., Boy, M., Rinne, J., Kulmala, M., 2010. OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6614–6620. <https://doi.org/10.1021/es101780b>
- Taraborrelli, D., Lawrence, M.G., Crowley, J.N., Dillon, T.J., Gromov, S., Groß, C.B.M., Vereecken, L., Lelieveld, J., 2012. Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests. *Nat. Geosci.* 5, 190–193. <https://doi.org/10.1038/ngeo1405>
- Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Crutzen, P.J., Lelieveld, J., Perner, D., Berresheim, H., Baboukas, E., 2004. Role of the NO<sub>3</sub> radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign. *Atmospheric Chem. Phys.* 4, 169–182. <https://doi.org/10.5194/acp-4-169-2004>
- Wolfe, G.M., Cantrell, C., Kim, S., Mauldin III, R.L., Karl, T., Harley, P., Turnipseed, A., Zheng, W., Flocke, F., Apel, E.C., Hornbrook, R.S., Hall, S.R., Ullmann, K., Henry,

- S.B., DiGangi, J.P., Boyle, E.S., Kaser, L., Schnitzhofer, R., Hansel, A., Graus, M., Nakashima, Y., Kajii, Y., Guenther, A., Keutsch, F.N., 2014. Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest. *Atmos Chem Phys* 14, 4715–4732. <https://doi.org/10.5194/acp-14-4715-2014>
- Yáñez-Serrano, A.M., Nölscher, A.C., Bourtsoukidis, E., Gomes Alves, E., Ganzeveld, L., Bonn, B., Wolff, S., Sa, M., Yamasoe, M., Williams, J., Andreae, M.O., Kesselmeier, J., 2018. Monoterpene chemical speciation in a tropical rainforest: variation with season, height, and time of day at the Amazon Tall Tower Observatory (ATTO). *Atmos. Chem. Phys.* 18, 3403–3418. <https://doi.org/10.5194/acp-18-3403-2018>
- Zannoni, N., Gros, V., Sarda Esteve, R., Kalogridis, C., Michoud, V., Dusanter, S., Sauvage, S., Locoge, N., Colomb, A., Bonsang, B., 2017. Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean Basin. *Atmos Chem Phys* 17, 12645–12658. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12645-2017>

## Supplementary 1: Summary species considered by instruments in this study and certified standard used during Landex episode 1

Table S1 – 1: Summary species considered by instruments in this study

Instrument	Resolution time (min)	Measured species
GC-BVOC1	90	$\alpha$ -pinene, $\beta$ -pinene, Myrcene, Limonene, Camphene, Sabinene, $\alpha$ -Phellandrene, $\Delta^3$ -Carene, $\alpha$ -Terpinene, p-Cymene, Ocimene, 1,8-Cineole(=Eucalyptol), $\gamma$ -Terpinene, Terpinolene
GC-BVOC2	30	$\alpha$ -pinene, $\beta$ -pinene, myrcene, $\Delta^3$ -carene, p-cimene, Limonene +Cymene, 1,8-Cineole(=Eucalyptol)
GC-NMHC	90	Isoprene
PTR-ToF-MS	6 min every 30 min at each level	Isoprene, MAC+MVK, MEK, Sum monoterpenes, Sum sesquiterpenes, nopinone, pinonaldehyde

Table S1 – 2: Composition of NPL calibration standard mixture (D09 0523, June 2014)

Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty	Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty
ethane	4.22	0.08	isoprene	4.19	0.09
ethene	4.06	0.08	heptane	4.18	0.08
propane	4.25	0.09	benzene	4.00	0.08
propene	4.18	0.08	2,2,4-trimethylpentane	4.15	0.08
2-methylpropane	4.37	0.11	octane	4.2	0.08
butane	4.14	0.08	toluene	3.99	0.1
ethyne	4.3	0.21	ethylbenzene	3.99	0.1
trans-but-2-ene	4.14	0.08	m-xylene	4.04	0.11
but-1-ene	4.14	0.08	p-xylene	3.98	0.1
cis-but-2-ene	4.19	0.08	o-xylene	3.99	0.1
2-methylbutane	4.21	0.08	1,3,5-trimethylbenzene	4.09	0.11
pentane	4.21	0.08	1,2,4-trimethylbenzene	4.03	0.11
1,3-butadiene	4.13	0.08	1,2,3-trimethylbenzene	4.16	0.11
trans-pent-2-ene	4.13	0.08	$\alpha$ -pinene	3.88	0.08
pent-1-ene	4.14	0.08	$\beta$ -pinene	3.95	0.2
2-methylpentane	4.23	0.08	limonene	3.99	0.12
hexane	4.15	0.08			



**Table S1 – 3: Composition of NPL calibration standard mixture (D09 0451, 2016)**

Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty	Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty
Ethane	4.03	0.08	2-methylpentane	4.04	0.08
Ethene	3.88	0.08	hexane	3.97	0.08
Propane	4.06	0.09	Isoprene	4.00	0.09
Propene	3.99	0.08	heptane	4.00	0.08
isobutane	4.18	0.11	benzene	3.98	0.08
Butane	3.95	0.08	2.2.4-trimethylpentane	3.96	0.08
Ethyne	4.11	0.21	octane	4.01	0.08
trans-but-2-ene	3.95	0.08	toluene	3.98	0.1
but-1-ene	3.95	0.08	ethylbenzene	3.97	0.1
ci-but-2-ene	4.00	0.08	m-xylene	4.02	0.11
Isopentane	4.02	0.08	p-xylene	3.97	0.1
Pentane	4.02	0.08	o-xylene	3.99	0.1
1.3-butadiene	3.94	0.08	1.3.5-trimethylbenzene	3.99	0.11
trans-pent-2-ene	3.95	0.08	1.2.4-trimethylbenzene	4.00	0.11
pent-1-ene	3.95	0.08	1.2.3-trimethylbenzene	4.02	0.11

**Table S1 – 4: Composition of Apel-Rimer calibration standard mixture (2016)**

Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty
Butane	175	9
Pentane	100	5
Toluene	100	5
acetaldehyde	250	13
propanal	150	8
methacrolein	150	8
Butanal	100	5
methanol	300	15
Acetone	250	13
MVK	175	9
MEK	100	5
Ethanol	200	10
2-propanol	100	5
2methyl3buten2ol	175	9

**Table S1 – 5: Composition of NPL calibration standard mixture (2 ppb, 2014)**

Compounds	nmol/mol	Expanded uncertainty
Isoprene	2.22	0.04
Benzene	2.24	0.04
Toluene	2.22	0.04
Ethylbenzene	2.38	0.05
m-Xylene	4.79	0.05
o-Xylene	2.38	0.05
$\alpha$ -Pinene	2.25	0.07
Myrcene	2.49	0.12
$\beta$ -Pinene	2.13	0.11
$\Delta^3$ -Carene	2.34	0.12
p-Cymene	2.15*	
Limonene	2.24	0.11
cis-Ocimene	2.27*	
1,8-Cineole	2.03	0.1
Camphor	2.25*	

\*value for information

## Supplementary 1: Reaction rate constant values used in the reactivity calculations

Table S1: Reaction rate constant values (at 298 K) used in the reactivity calculations

	OH ( $\times 10^{-11}$ )	O <sub>3</sub> ( $\times 10^{-18}$ )	NO <sub>3</sub> ( $\times 10^{-14}$ )
Isoprene	10 <sup>a</sup>	12.8 <sup>a</sup>	65 <sup>a</sup>
$\alpha$ -pinene	5.3 <sup>a</sup>	96 <sup>a</sup>	620 <sup>a</sup>
Camphene	5.3 <sup>b</sup>	0.5 <sup>a</sup>	66 <sup>a</sup>
Sabinene	11.7 <sup>b</sup>	83 <sup>a</sup>	1000 <sup>a</sup>
Myrcene	21.5 <sup>c</sup>	470 <sup>a</sup>	1100 <sup>a</sup>
$\beta$ -pinene	7.6 <sup>a</sup>	19 <sup>a</sup>	250 <sup>a</sup>
2-Carene	8 <sup>d</sup>	240 <sup>a</sup>	2000 <sup>a</sup>
$\alpha$ -Phellandrene	32 <sup>a</sup>	2900 <sup>a</sup>	7300 <sup>a</sup>
$\beta$ -Phellandrene	17 <sup>a</sup>	52 <sup>a</sup>	
$\Delta^3$ -Carene	8.8 <sup>d</sup>	49 <sup>a</sup>	910 <sup>a</sup>
$\alpha$ -Terpinene	35 <sup>a</sup>	19000 <sup>a</sup>	18000 <sup>a</sup>
p-Cymene	1.5 <sup>d</sup>	<0.05 <sup>a</sup>	0.099 <sup>d</sup>
Limonene	16.5 <sup>a</sup>	220 <sup>a</sup>	1200 <sup>a</sup>
$\beta$ -Ocimene	25.2 <sup>c</sup>	510 <sup>a</sup>	2200 <sup>a</sup>
$\gamma$ -Terpinene	17 <sup>c</sup>	160 <sup>a</sup>	2900 <sup>a</sup>
Terpinolene	22 <sup>a</sup>	1600 <sup>a</sup>	9700 <sup>a</sup>
Linalool	15.9 <sup>e</sup>	430 <sup>e</sup>	1120 <sup>e</sup>
1,8-cineole	1.11 <sup>c</sup>	<0.15 <sup>f</sup>	0.0017 <sup>c</sup>
$\beta$ -Caryophyllene	20 <sup>a</sup>	12000 <sup>a</sup>	1900 <sup>a</sup>
$\alpha$ -cedrene	6.7 <sup>a</sup>	29 <sup>g</sup>	820 <sup>h</sup>
$\alpha$ -copaene	6.7 <sup>a</sup>	150 <sup>a</sup>	1600 <sup>h</sup>
$\alpha$ -humulene	29 <sup>a</sup>	12000 <sup>a</sup>	3500 <sup>h</sup>
$\alpha$ -farnesene	22 <sup>a</sup>	590 <sup>a</sup>	
$\beta$ -farnesene	23 <sup>a</sup>	560 <sup>a</sup>	
Longifolene	4.7 <sup>a</sup>	<0.5 <sup>a</sup>	390 <sup>i</sup>
Isolongifolene		<10 <sup>a</sup>	68 <sup>a</sup>
Alloisologifolene			140 <sup>i</sup>
$\alpha$ -neoclovene			825 <sup>i</sup>
valencene			790 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>IUPAC recommendation (27/02/2019); <sup>b</sup>Atkinson et al. (1990); <sup>c</sup>Atkinson (1986); <sup>d</sup>Corchnoy and Atkinson (1990); <sup>e</sup>Atkinson et al. (1995); <sup>f</sup>Atkinson et al. (1990); <sup>g</sup> Shu and Atkinson (1994) <sup>h</sup> Shu and Atkinson (1995) <sup>i</sup> Canosa-Mas et al. (1999)

**Supplementary 3: Evolution of the BVOC concentrations measured above the canopy during the Landex Ep.1 field campaign.**

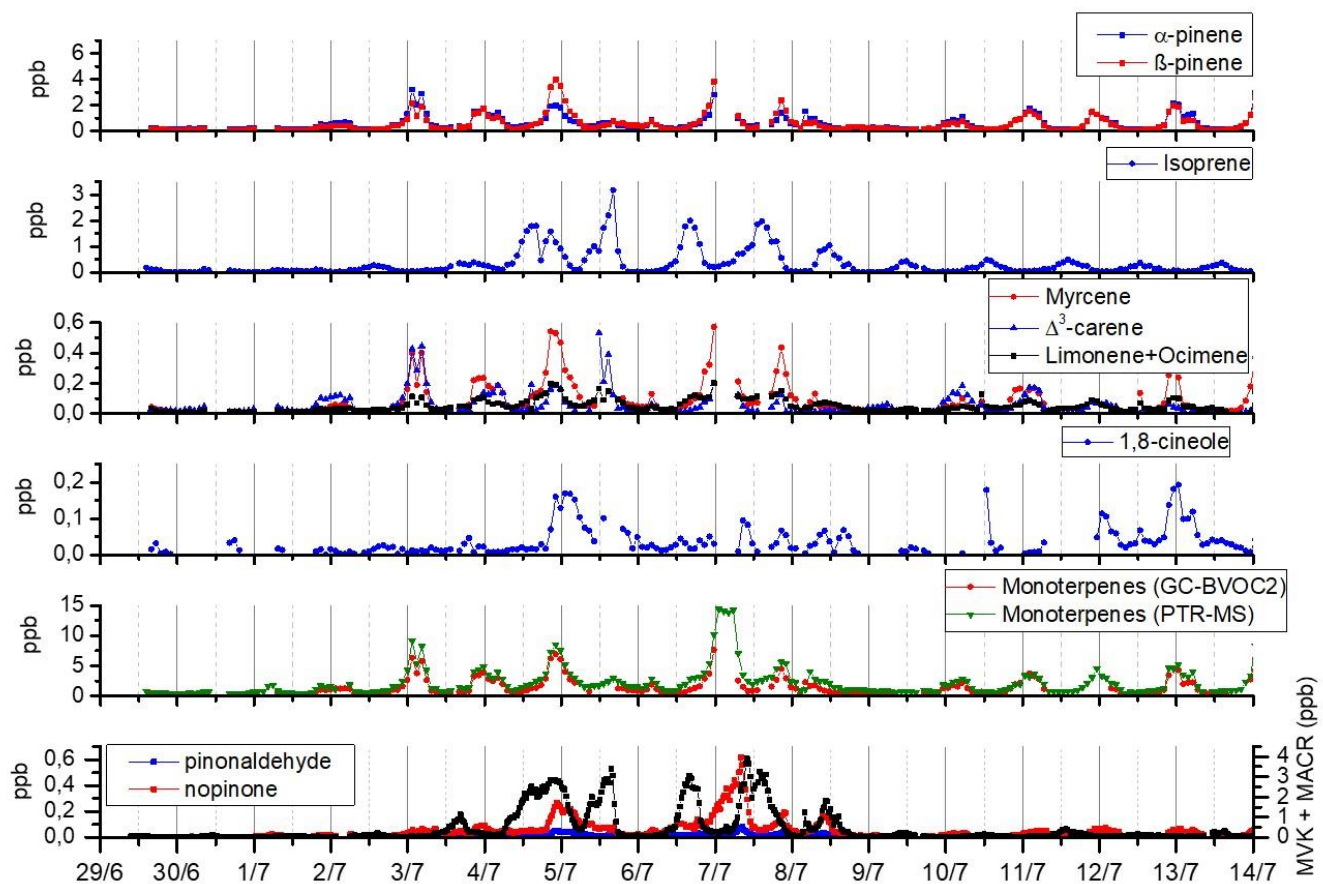
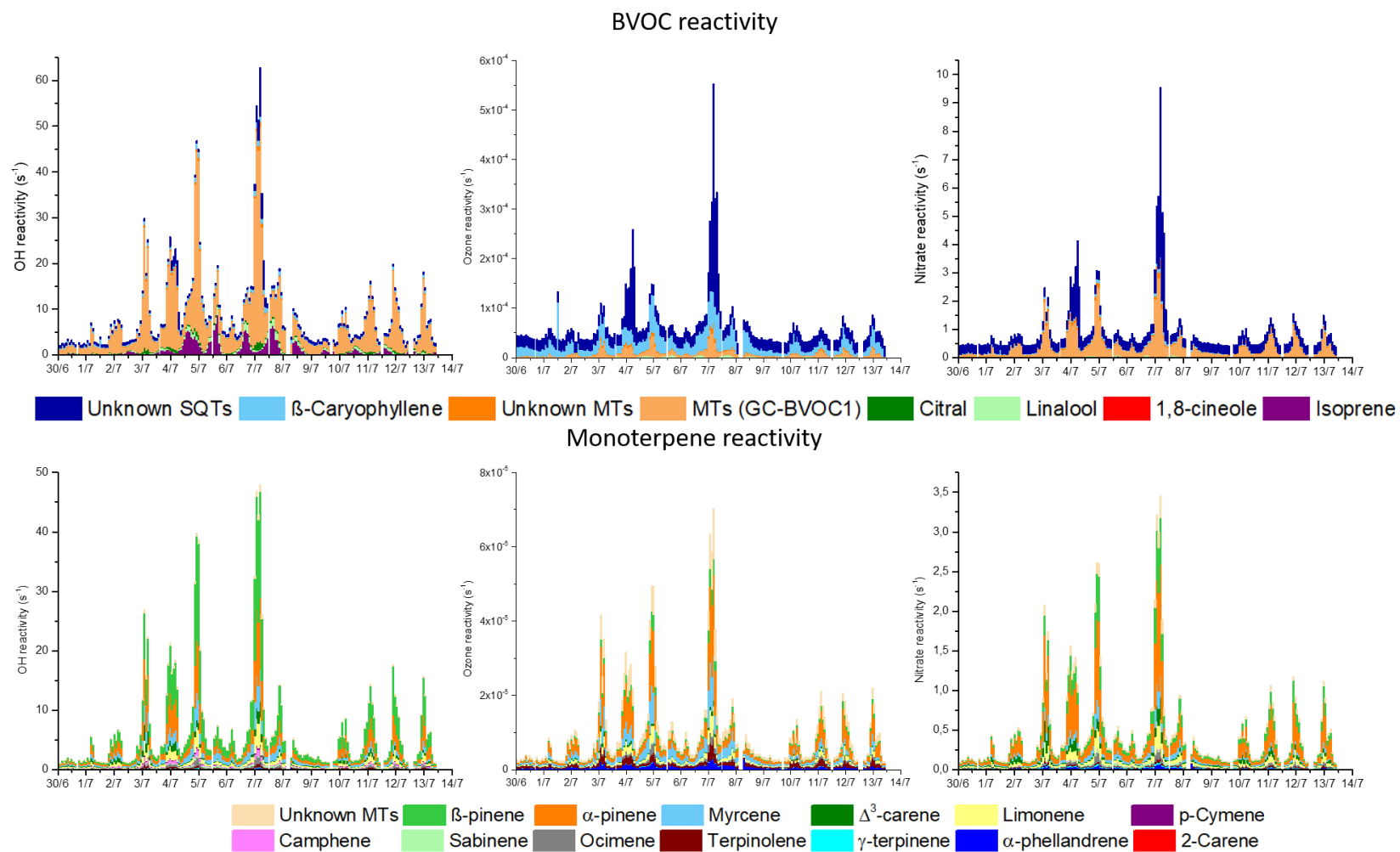


Figure S3: Evolution of the BVOC concentrations measured above the canopy during the Landex Ep. 1 field campaign in 2017.

**Supplementary 4: Evolution of the reactivity of the three main atmospheric oxidants with BVOCs or with only monoterpenes during the Landex Ep.1 field campaign in 2017.**



**Figure S4: Evolution of the reactivity of the three main atmospheric oxidants with BVOCs or with only monoterpenes during the Landex Ep.1 field campaign in 2017.**

### Supplementary 5: Contribution of each atmospheric oxidant to BVOC consumption during the Landex Ep.1 field campaign in 2017.

The daily mean contribution of the three main atmospheric oxidant to the consumption of BVOCs, considering both high and low OH concentration scenarios, are reported below.

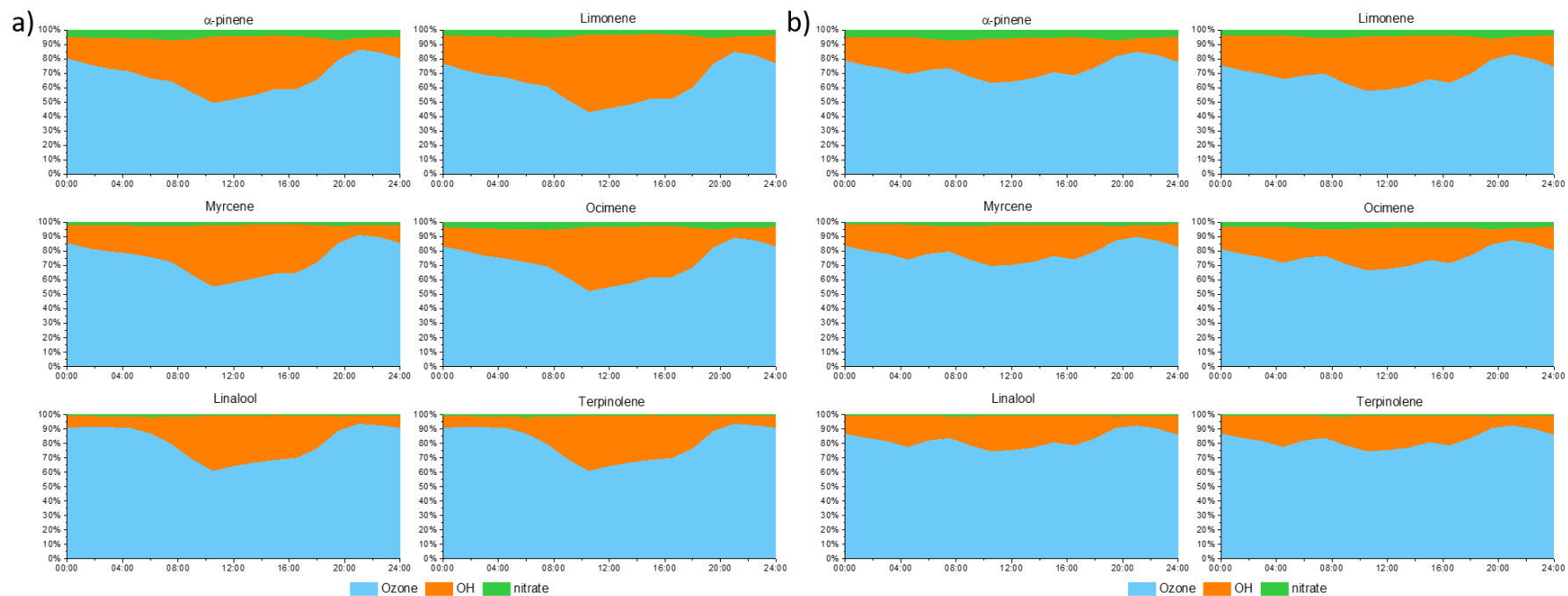


Figure S5 -1 Daily mean consumption of BVOCs by the three main atmospheric oxidants during the Landex Ep. 1 field campaign in 2017: compounds of the first group. (a) high OH and (b) low OH concentration scenarios

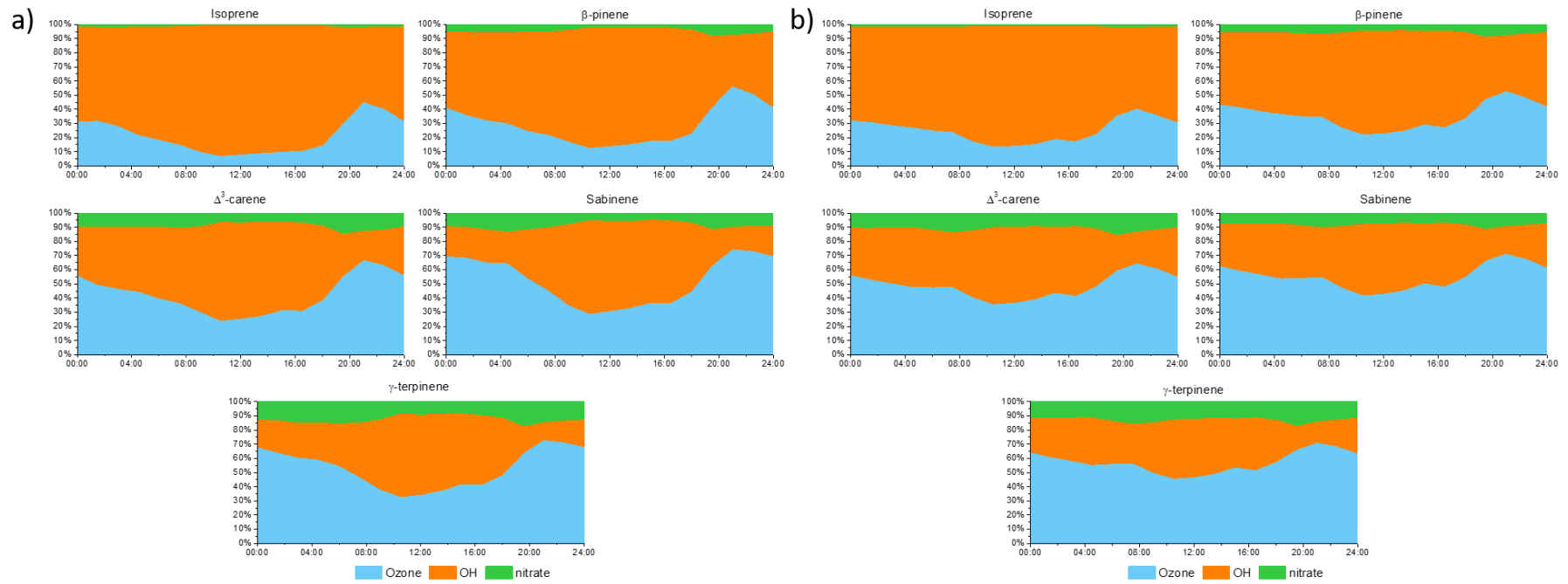


Figure S5 -2 Daily mean consumption of BVOCs by the three main atmospheric oxidants during the Landex Ep. 1 field campaign in 2017: compounds of the second and fourth groups. (a) high OH and (b) low OH concentration scenarios

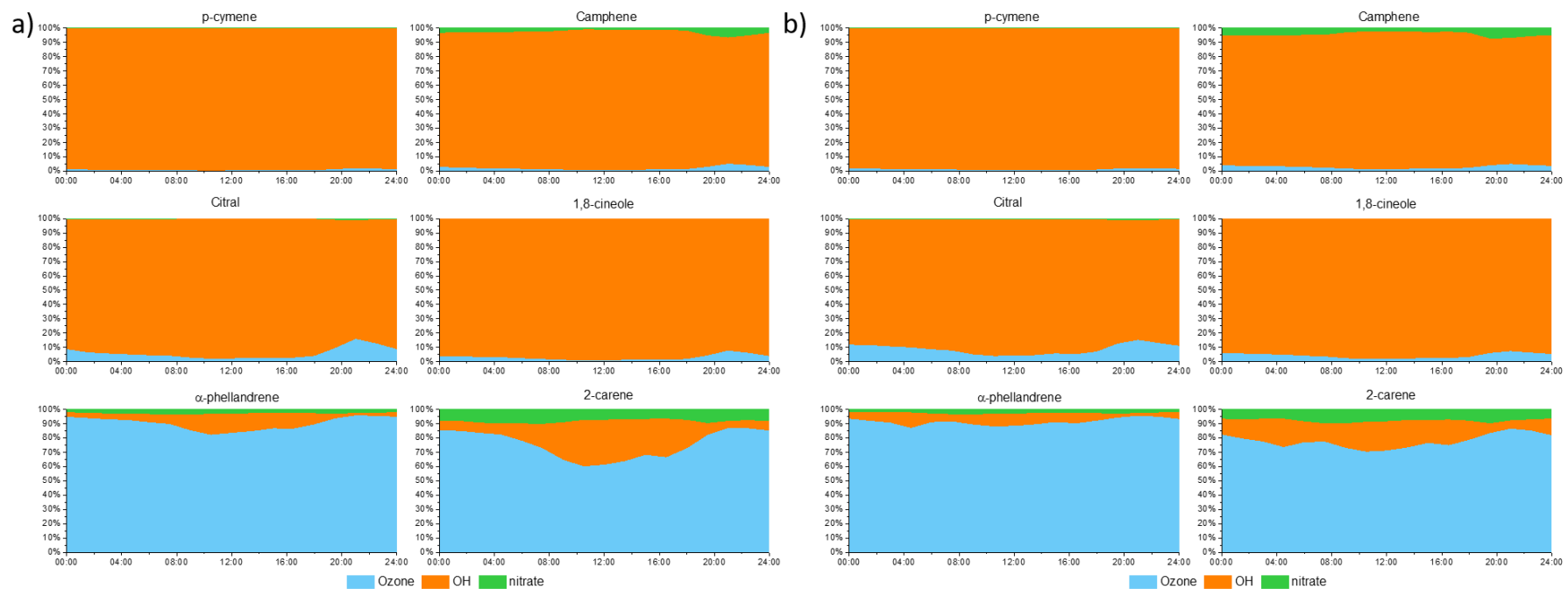


Figure S5 –3 Daily mean consumption of BVOCs by the three main atmospheric oxidants during the Landex Ep. 1 field campaign in 2017: compounds of the third and fifth groups. (a) high OH and (b) low OH concentration scenarios



**Supplementary 6: Comparison of the contribution of each atmospheric oxidant to ( $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene) consumption to  $[\alpha\text{-pinene}]/[\beta\text{-pinene}]$  ratio during the Landex Ep.1 field campaign in 2017.**

The ratio  $[\alpha\text{-pinene}]/[\beta\text{-pinene}]$  can potentially give information on the dominant reactivity processes for  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene. The increase of this ratio over time can be linked to predominant reactive processes with OH radicals, whereas a decrease frequently shows the importance of reactions with ozone or nitrate radicals.

Among the various partners who took part in the intensive LANDEX Episode 1 campaign in July 2017, IMBE carried out BVOC emission measurements, at the litter level or on the maritime pine branches. These measurements, which have not yet been published to date, have shown that the  $[\alpha\text{-pinene}] / [\beta\text{-pinene}]$  ratio could be considered as constant over time at emission with a value of 1.5 for this forest. Variations of this ratio can therefore be considered as the result of reactive processes, as presented above.

The individual contributions of each atmospheric oxidants to the consumption of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene and the evolution of the  $[\alpha\text{-pinene}] / [\beta\text{-pinene}]$  ( $\alpha / \beta$ ) ratio are presented in Figure 9 for the whole campaign. It can be observed that the contribution of the OH radical to the consumption of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene and the  $\alpha / \beta$  ratio is increasing synchronously during the day. During the night, both are decreasing and the contribution of ozone to the consumption of both pinenes increases. Moreover, the amplitude of the variation of the ratio  $\alpha / \beta$  and the contributions are proportional. It can be therefore deduced that the  $[\alpha\text{-pinene}] / [\beta\text{-pinene}]$  ratio is a good proxy to determine the dominant reactivity process in a maritime pine forest.

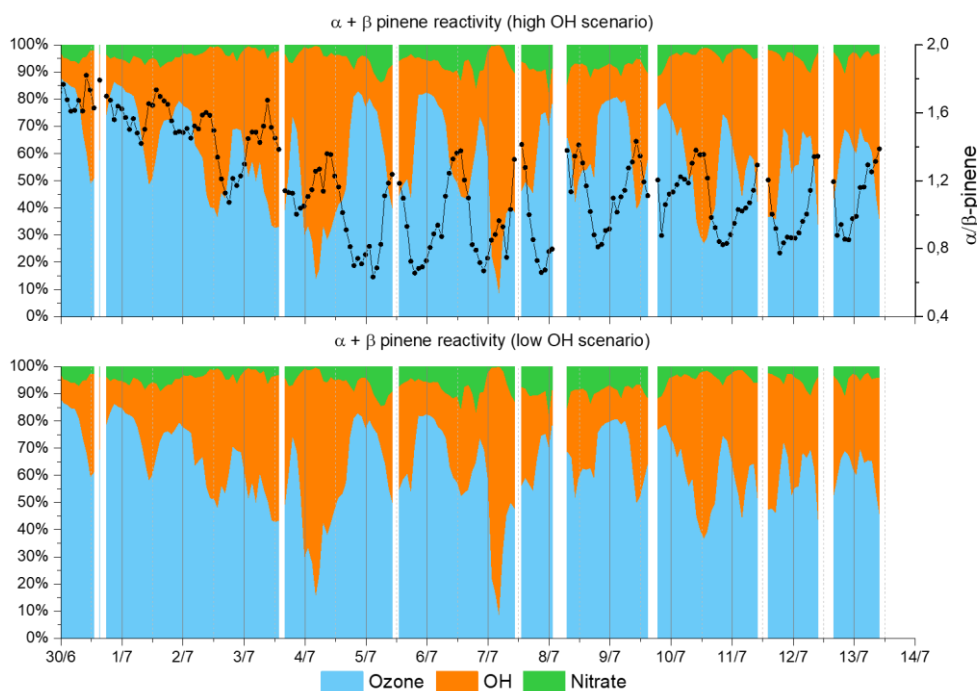


Figure S6- 1 : Evolution of the consumption of the sum of ( $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene) by the three main atmospheric oxidants and [ $\alpha$ -pinene]/[ $\beta$ -pinene] during the Landex Ep. 1 field campaign in 2017 .

**Supplementary 7: BVOC oxidation production rates and oxidation product amounts generated during the Landex Ep.1 field campaign in 2017.**

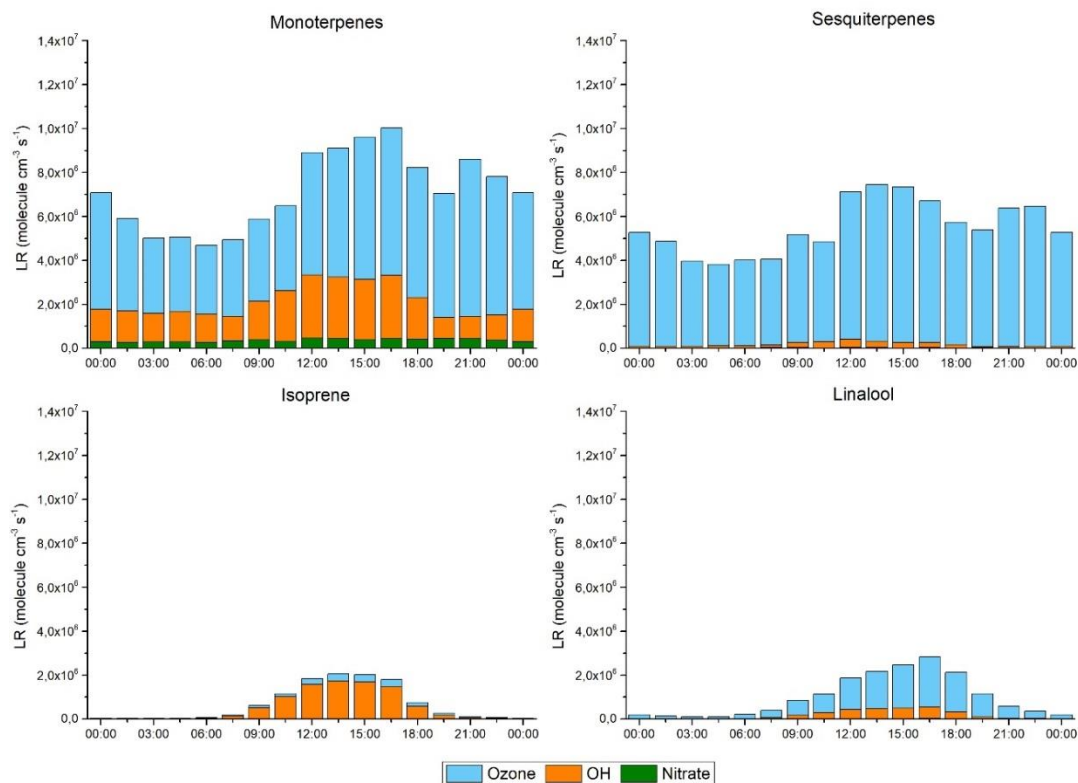


Figure S7 –1 Daily mean variations of oxidation product rates (OxPR) for monoterpenes, sesquiterpenes, isoprene and linalool, for the low OH concentration scenario, at Bilos during the Landex Ep.1 field campaign in 2017

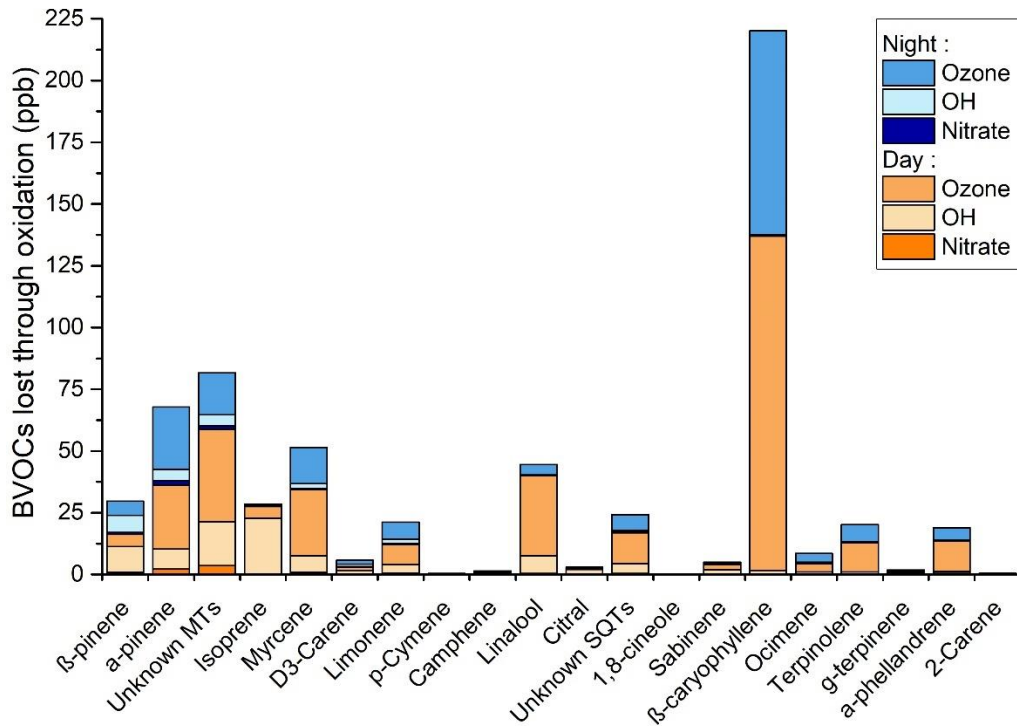


Figure S7 –2 Concentrations (in ppb) of reaction products arising from BVOC oxidation, calculated for the entire campaign period (30/06/2017-13/07/2017), with the contribution of the different atmospheric oxidants highlighted for nights and days, for the low OH concentration scenario. BVOCs are classified from the most to the less abundant in ambient air (from left to right).

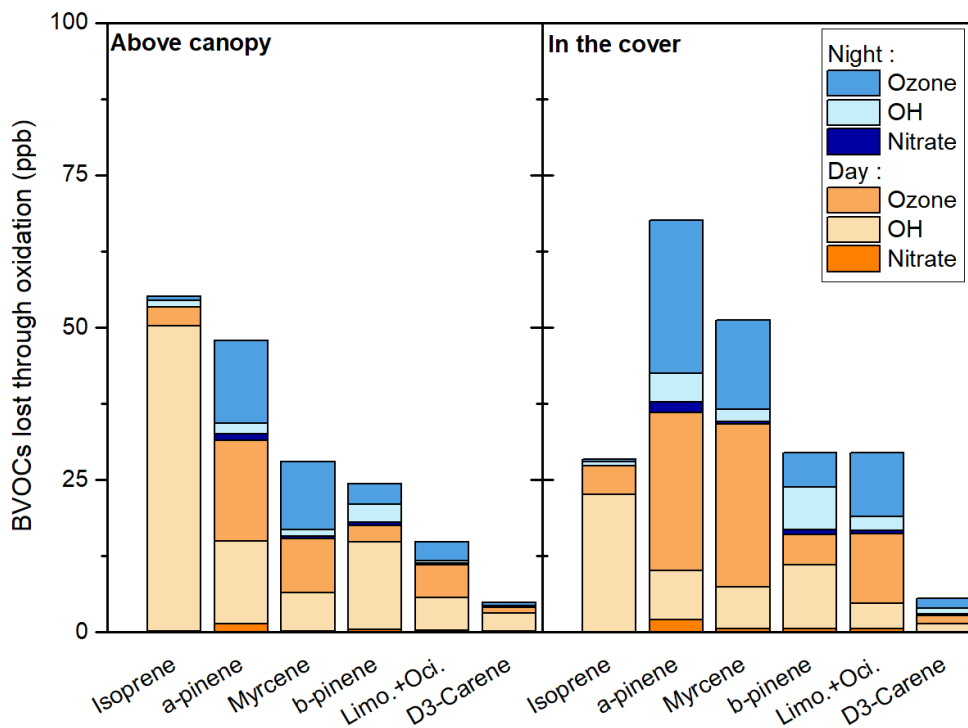


Figure S7 –3 Concentrations (in ppb) of reaction products arising from the oxidation of 7 BVOCs, calculated for the entire campaign period, with the contribution of the different atmospheric oxidants, highlighted for nights and days, for the high OH concentration scenario. BVOCs are classified from the most to the less abundant in ambient air (from left to right).

References reaction rate constant table:

- Atkinson, R., 1986. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* 86, 69–201. <https://doi.org/10.1021/cr00071a004>
- Atkinson, R., C., Arey, J., M., Aschmann, S., Corchnoy, S., B. Shu, Y., 1995. Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-Hexen-1-ol, cis-3-Hexenylacetate, trans-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O<sub>3</sub> reaction. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 914-955, <https://doi.org/10.1002/kin.55027100>
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., 1990a. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> with sabinene and camphene at 296±2 K. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 24, 2647–2654. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90144-C](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90144-C)
- Atkinson, R., Hasegawa, D., Aschmann, S.M., 1990b. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 871–887. <https://doi.org/10.1002/kin.550220807>
- Canosa-Mas, C.E., King, M.D., Scarr, P.J., Thompson, K.C., Wayne, R.P., 1999. An experimental study of the gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with three sesquiterpenes: isolongifolene, alloisolongifolene, and α-neoclovene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 2929–2933. <https://doi.org/10.1039/A902034I>
- Corchnoy, S.B., Atkinson, R., 1990. Kinetics of the gas-phase reactions of hydroxyl and nitrogen oxide (NO<sub>3</sub>) radicals with 2-carene, 1,8-cineole, p-cymene, and terpinolene. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1497–1502. <https://doi.org/10.1021/es00080a007>
- IUPAC, 2019. IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation [WWW Document]. URL <http://iupac.pole-ether.fr/#> (accessed 2.27.19).
- Shu, Y., Atkinson, R., 1995. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 100, 7275–7281. <https://doi.org/10.1029/95JD00368>
- Shu, Y., Atkinson, R., 1994. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of Terpenes and OH radical formation from the O<sub>3</sub> reactions with Sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 1193–1205. <https://doi.org/10.1002/kin.550261207>

## II. Conclusion du chapitre 5

Ce travail a permis de mettre en évidence la nécessité d'une mesure spacieuse la plus complète possible afin d'évaluer au mieux les processus impactant localement le potentiel oxydatif de l'atmosphère d'un écosystème. Dans le cas de la forêt des Landes, il a été montré que les monoterpènes dominaient la réactivité des COVB avec les trois principaux oxydants atmosphériques. Par ailleurs, les sesquiterpènes impactent aussi fortement les processus réactifs de l'ozone. Il a été montré que pour modéliser la réactivité des monoterpènes, la seule prise en compte de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -pinène et du limonène était peu satisfaisante, notamment en présence de composés comme le myrcène, le  $\Delta^3$ -carène et l' $\alpha$ -phellandrène, même en concentrations peu abondantes. Ceci peut ainsi conduire à une mauvaise estimation de l'impact des monoterpènes sur le bilan oxydatif local et sur la distribution chimique des produits d'oxydation. Ce travail a aussi mis en exergue que l'ozonolyse du  $\beta$ -caryophyllène est le processus réactif générant localement le plus de produits d'oxydation au sein du couvert forestier, pour l'ensemble des COVB. Parmi les monoterpènes, les oxydations de l' $\alpha$ -pinène, du myrcène et du linalool sont les principales voies de formation de produits de réaction, dont les concentrations sont évaluées plus importantes dans le couvert qu'au-dessus de la canopée, contrairement aux produits de l'isoprène.

## Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de décrire les différents paramètres physico-chimiques déterminant les concentrations en composés organiques volatils biogéniques, leur devenir et plus particulièrement leur réactivité avec les principaux oxydants atmosphériques, afin d'identifier les principaux processus amenant à la formation d'aérosols organiques secondaires, au sein d'un écosystème forestier spécifique qui est la forêt des Landes.

Afin de permettre une mesure spéciée des différents COVB, indispensable à une analyse fine des processus de réactivité, il a tout d'abord été nécessaire de développer un analyseur spécifique, dédié à la mesure de 20 COVB d'intérêt, pour un site composé quasi-exclusivement de pins maritimes. Une campagne de mesure intensive a ensuite été conduite, dans le cadre du projet coordonné LANDEX Episode 1, en juin/juillet 2017, pour laquelle une composition chimique fine de l'atmosphère, notamment en phase gazeuse ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , COVB dont la spéciation des monoterpènes et leur produits d'oxydation, COVO, HCNM), complétée d'un certain nombre de paramètres physiques (météorologie, turbulence atmosphérique, etc.) ont été caractérisés.

Préalablement à la campagne de mesure, les développements métrologiques d'un analyseur chromatographique en phase gazeuse et de son système de prélèvement ont permis d'obtenir une mesure en ligne et la spéciation de 20 COVB d'intérêt (avec une résolution temporelle de 90 min). Une méthodologie spécifique permettant leur étalonnage a également été mise au point afin de pouvoir quantifier ces composés. Les paramètres de performance de la méthode ont été caractérisés, démontrant toute la qualité des mesures : limites de détection (6 – 20 ppt), répétabilité (2 – 3%), linéaire de LD à 20 ppb, effet mémoire (<2%). Une étude sur les différents pièges (scrubbers) à ozone les plus appropriés pour la mesure des COVB sur le terrain a aussi été effectuée. Les scrubbers Cu/KI et au thiosulfate ont présenté en air ambiant (sous 50 ppb d'ozone) des taux de recouvrement supérieurs à 85% pour l'ensemble des COVB, sauf pour le  $\beta$ -caryophyllène (65%) et l' $\alpha$ -terpinène (75%). Ils ont ainsi été validés pour la mesure des COVB pendant la campagne. L'analyse des incertitudes de mesure a mis en évidence les points d'amélioration possible pour une mesure plus précise des concentrations de ces espèces (système de calibration, scrubber). L'analyseur déployé au cours de la campagne a ainsi permis de fournir une spéciation fine des COVB présents dans l'air ambiant, où 19 des 20 COVB ciblés ont pu être observés et quantifiés.

Au cours de la campagne intensive, les conditions météorologiques ont été plutôt différentes de celles rapportées les années précédentes en été dans la région, avec de nombreuses précipitations et des températures douces pour cette période de l'année. Les situations contrastées observées ont permis cependant de déterminer des phases spécifiques de forte et de faible oxydation, en cohérence avec les périodes de fortes et faibles émissions des végétaux. L'analyse des rétro-trajectoires des masses d'air et des niveaux de concentrations en hydrocarbures non-méthaniques ont contribué à montrer que le site était peu impacté par les activités anthropiques, sauf lors d'épisodes précis et isolés. Les concentrations en composés organiques volatils oxygénés sont globalement caractéristiques d'un site rural. Les concentrations de certains composés (comme l'éthanol) ont pu être en partie associées à des émissions biogéniques ou encore à des processus d'oxydation des COVB principaux émis localement (comme la méthacroléine, la nopinone, le pinonaldéhyde ou encore l'acétaldéhyde). Les concentrations en COVB obtenues sont très importantes et couvrent une large gamme de valeurs (0,01-12 ppb). Afin d'identifier les déterminants responsables de leur évolution sur le site, les COVB et les COVO ont été catégorisés à l'aide d'une analyse en composante principale. Ainsi, un premier groupe réunissant les monoterpènes dont les concentrations dans l'air ambiant sont dépendantes de la stabilité atmosphérique et de la température a pu être établi. Un second groupe rassemblant les composés (comme l'isoprène) dont les concentrations sont dépendantes à la fois de la température et de l'irradiation solaire, a été identifié, mettant en évidence que leurs concentrations en air ambiant sont principalement liées au mode d'émission de ces composés et non à leur réactivité. Il a ensuite été montré que les gradients de concentrations observés la nuit lors des épisodes de forte oxydation étaient dépendants des processus réactifs entre les monoterpènes (ou les sesquiterpènes) et l'ozone. Une approche par factorisation matricielle positive (PMF) sur les concentrations obtenues par PTR-MS (135 masses considérées entre  $m/z$  31 et  $m/z$  205) à différents niveaux pourrait permettre d'apporter des éléments d'interprétations supplémentaires, notamment par la mise en évidence de facteurs secondaires.

L'analyse systématique de l'importance des principaux processus réactifs entre les COVB et les différents oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>) a permis de faire ressortir l'importance d'une mesure spiciée la plus complète possible, afin d'évaluer au mieux les processus impactant localement le potentiel oxydatif de l'atmosphère. Dans le cas de la forêt des Landes, il a été particulièrement montré que les monoterpènes sont les contributeurs majoritaires à la réactivité des COVB avec l'ozone (30-50%), le radical OH (40-95%) et le

radical nitrate (85-95%). Par ailleurs, notons que les sesquiterpènes impactent aussi fortement les processus réactifs de l'ozone (40-60%). Dans ce travail, il a été mis clairement en évidence que pour modéliser la réactivité des monoterpènes au niveau local, la seule prise en compte de quelques composés, comme l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène et le limonène, était peu satisfaisante, notamment en présence de certains composés comme le myrcène, le  $\Delta^3$ -carène et l' $\alpha$ -phellandène, même en concentrations peu abondantes. Ce point est important car cela peut ainsi conduire à une mauvaise estimation de l'impact des monoterpènes sur le bilan oxydatif local et sur la distribution moléculaire des produits d'oxydation. De plus, cette analyse a mis en évidence le contraste entre les situations le jour, où la réactivité des COVB est principalement liée au radical OH et la nuit, où l'ozonolyse est le processus dominant. L'étude des vitesses de formation des produits d'oxydation a démontré que l'ozonolyse du  $\beta$ -caryophyllène (34%), de l' $\alpha$ -pinène (8%), du myrcène (7%), et du linalol (6%), ainsi que l'oxydation de l'isoprène initiée par le radical OH (5%), étaient les principales sources de composés oxygénés, précurseurs avérés d'AOS, en forêt des Landes. Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence que les processus réactifs n'étaient pas uniformes selon la hauteur des masses d'air étudiées, que ce soit dans le couvert ou au-dessus de la canopée.

Les résultats obtenus dans cette thèse ont aussi contribué à l'étude de la réactivité totale du radical OH, réalisées dans le cadre de LANDEX par les équipes partenaires du LSCE et du PC2A, qui a fait l'objet d'un article soumis à *Atmospheric Chemistry and Physics*. Cette étude visait à caractériser la variabilité de la réactivité totale du radical OH au sein du couvert et au-dessus de la canopée, en utilisant une méthode de réactivité comparative (CRM) et un instrument de photolyse laser de type FAGE, couplée à une détection par fluorescence induite par laser (LP-LIF). Il a notamment été montré que la réactivité totale associée au radical OH variait quotidiennement, suivant la tendance des COVB, dont les émissions et les concentrations étaient dépendantes des paramètres météorologiques. De plus, la réactivité du radical OH, calculée à partir des contributions de composés mesurés individuellement, a été comparée à la réactivité du radical OH mesurée. Une réactivité « non expliquée » de 22% et 33% en moyenne a été observée respectivement dans le couvert et au-dessus de la canopée, dépendant de la température ambiante le jour. Elle pourrait être due à des émissions primaires non identifiées, ou à des produits secondaires en lien avec des épisodes photochimiques, tous deux dépendant de la température.

Les résultats issus de ces travaux de thèse contribuent à répondre directement à plusieurs questions prioritaires avancées par l'ADEME (chapitre 1- VI.1), concernant la qualité de l'air.



En effet, ce travail a permis d'obtenir une meilleure caractérisation des précurseurs d'aérosols organiques secondaires au sein d'une forêt de pins maritimes ; 19 précurseurs ont été observés dont essentiellement l' $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -pinène et l'isoprène. L'analyse ciblée de leur réactivité a permis de mieux identifier les sources de polluants secondaires et de mieux appréhender l'évolution de leurs concentrations en champs proche (dans le couvert et au-dessus de la canopée dans notre cas), s'insérant dans la problématique d'amélioration des connaissances des processus biogéniques conduisant à la formation de polluants secondaires, comme recommandé par l'ADEME.

Ces travaux de thèse se sont majoritairement concentrés sur l'étude de la phase gazeuse de l'atmosphère, en lien avec les conditions météorologiques du site. L'une des perspectives les plus importantes sera de faire le lien avec les résultats obtenus sur la caractérisation de la phase particulaire (en ligne et hors ligne). La distribution granulométrique en nombre des particules, mesurée entre 5 et 650 nm (1), la contribution de chacun des oxydants à la consommation des BVOC et COVO identifiées ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, myrcène, isoprène, linalol, etc.) (2), les concentrations en  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène et nopinone (3), la concentration en ozone et la stabilité atmosphérique ( $1/u^*$ ) (4), et la température et l'irradiance solaire (5) ont été rapportées sur la Figure C-1. Les traits verticaux indiquent le début des événements de formation de nouvelles particules, caractérisés par les courbes de type « banana plot », observables sur le panel du haut. On peut constater ici que les produits d'oxydation formés suite à l'ozonolyse des BVOC sont probablement impliqués dans les processus de formation des particules, en lien avec la stratification de l'atmosphère. Les mesures de la composition chimique de l'aérosol, fournies en temps réel par le spectromètre de masse à aérosols (AMS) déployé par une équipe du partenaire LCE pendant la campagne, devraient permettre d'identifier les voies de formation de nouvelles particules. Ce travail sera complété par l'analyse hors ligne de la composition chimique des aérosols par les équipes des partenaires LISA, INERIS et EPOC, qui permettra l'identification de marqueurs spécifiques de sources et/ou des processus impliqués, tels que les acides pinique et pinonique, ou le MBTCA (acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique).

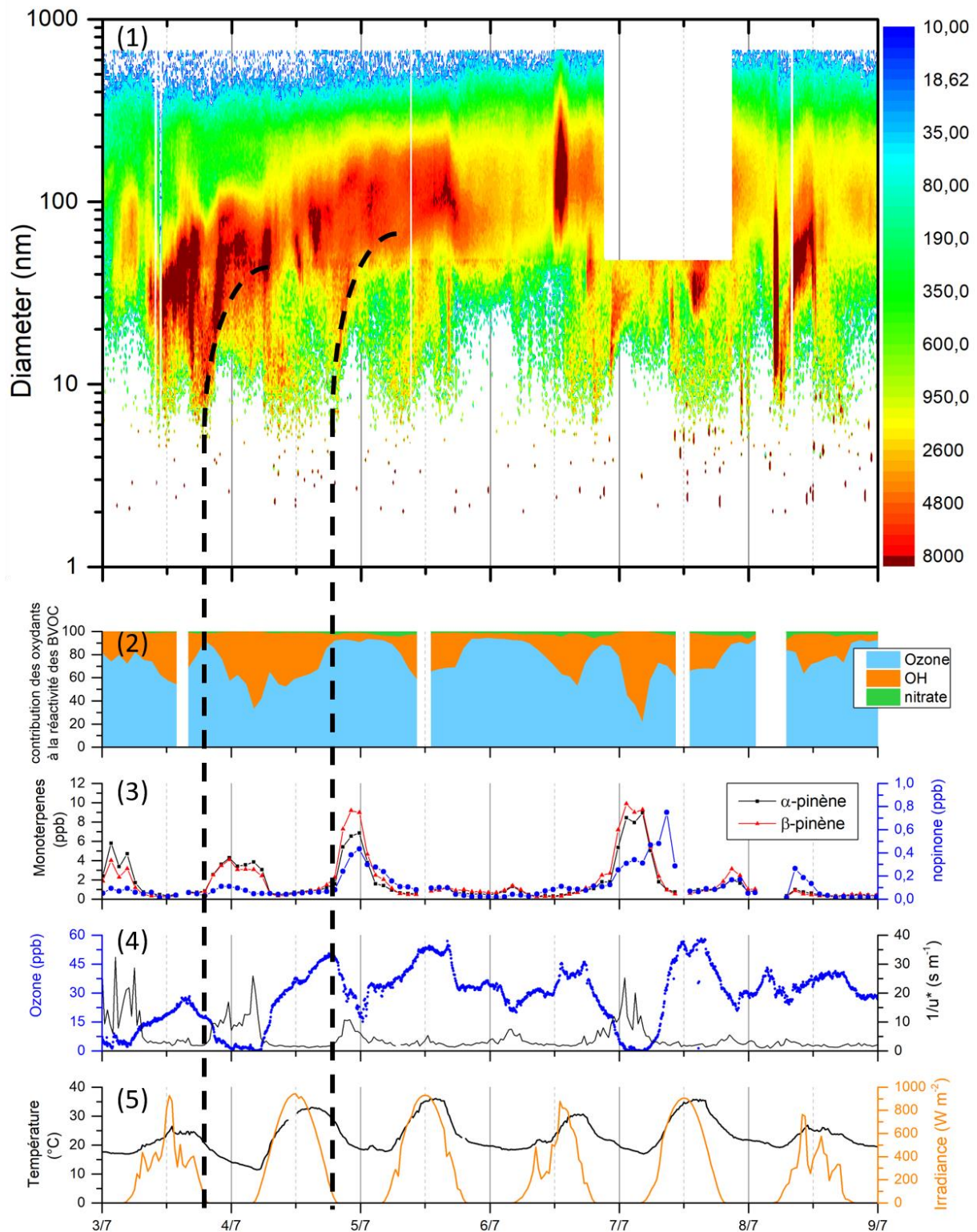


Figure C - 1. (1) Distribution granulométrique en nombre de particules, entre 5 et 650 nm, (2) Contribution de chacun des oxydants à la consommation des COVB et COVO identifiés ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, myrcène, isoprène, linalol, etc.) pour un scénario où la concentration en radical OH est élevée, (3) Evolution de concentrations en  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène et nopinone, (4) Evolution temporelle de la concentration en ozone et de la stabilité atmosphérique ( $1/u^*$ ), (5) Température ambiante et Irradiance solaire (5) pendant la campagne intensive LANDEX 2017 Episode 1.

Cependant, ces résultats ne permettront pas d'identifier formellement si les produits d'oxydation mesurés en phase gazeuse sont impliqués dans la nucléation et/ou le grossissement lors des processus de formation de nouvelles particules. La caractérisation de molécules fortement oxydées telles que des HOMs spécifiques de la photo-oxydation des monoterpènes ou des sesquiterpènes, comme dans l'étude effectuée par Li et al. (2019) pendant la campagne CERVOLAND sur le même site de Bilos en 2018, permettrait de compléter nos connaissances sur les processus d'oxydation en phase gazeuse se déroulant au sein de la forêt des Landes. La mise en relation de ces résultats avec l'analyse des particules ultrafines ( $\leq 5$  nm de diamètre) et celle fournie en continue par l'AMS, devrait permettre de mieux caractériser les différents processus et voies physico-chimiques mis en jeu dans les étapes de formation (nucléation et grossissement) des NPF au sein de la forêt landaise.

## Références bibliographiques

- ADEME, 2015. Qualité de l'air : Orientations stratégiques de l'ADEME pour la période 2015 – 2020.
- Alam, M.S., Rickard, A.R., Camredon, M., Wyche, K.P., Carr, T., Hornsby, K.E., Monks, P.S., Bloss, W.J., 2013. Radical Product Yields from the Ozonolysis of Short Chain Alkenes under Atmospheric Boundary Layer Conditions. *J. Phys. Chem. A* 117, 12468–12483. <https://doi.org/10.1021/jp408745h>
- Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I.K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A.P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Downard, A., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurtén, T., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppä, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M.J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F.D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J.H., Simon, M., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Vrtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Yli-Juuti, T., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., Vehkamäki, H., Kirkby, J., 2013. Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature* 502, 359–363. <https://doi.org/10.1038/nature12663>
- Ammann, M., Kalberer, M., Jost, D. T., Tobler, L., Rossler, E., Pignatelli, D., Gaggeler, H. W. et Baltensperger, U, 1998. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, *Nature*, 395, 157–160, <https://doi.org/10.1038/25965>
- Andreae, M.O., 2013. The Aerosol Nucleation Puzzle. *Science* 339, 911–912. <https://doi.org/10.1126/science.1233798>
- Arey, J., Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1990. Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 95, 18539–18546. <https://doi.org/10.1029/JD095iD11p18539>
- Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 2002a. OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes. *Atmos. Environ.* 36, 4347–4355. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00355-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00355-2)
- Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 1996. OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with methacrolein and methyl vinyl ketone. *Atmos. Environ.* 30, 2939–2943. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00013-1](https://doi.org/10.1016/1352-2310(96)00013-1)
- Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 2002b. Products of reaction of OH radicals with  $\alpha$ -pinene. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 107, ACH 6-1-ACH 6-7. <https://doi.org/10.1029/2001JD001098>
- Aschmann, S.M., Atkinson, Roger., 1994. Formation Yields of Methyl Vinyl Ketone and Methacrolein from the Gas-Phase Reaction of O<sub>3</sub> with Isoprene. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1539–1542. <https://doi.org/10.1021/es00057a025>

- Aschmann, S.M., Reisseil, A., Atkinson, R., Arey, J., 1998. Products of the gas phase reactions of the OH radical with  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene in the presence of NO. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 25553–25561. <https://doi.org/10.1029/98JD01676>
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.* 34, 2063–2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Atkinson, R., 1991. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO<sub>3</sub> Radical with Organic Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20 (3): 459–507. <https://doi.org/10.1063/1.555887>
- Atkinson, R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 24, 1–41. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90438-S](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90438-S)
- Atkinson, R., 1986. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* 86, 69–201. <https://doi.org/10.1021/cr00071a004>
- Atkinson, R., Arey, J., 2003a. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, Supplement 2, 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Atkinson, R., Arey, J., 2003b. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Atkinson, R., C., Arey, J., M., Aschmann, S., Corchnoy, S., B. Shu, Y., 1995. Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-Hexen-1-ol, cis-3-Hexenylacetate, trans-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O<sub>3</sub> reaction. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 914–955, <https://doi.org/10.1002/kin.55027100>
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1985. Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric pressure. *Int. J. Chem. Kinet.* 17, 33–41. <https://doi.org/10.1002/kin.550170105>
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., 1990a. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> with sabinene and camphene at 296±2 K. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 24, 2647–2654. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90144-C](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90144-C)
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., Shorees, B., 1992. Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 97, 6065–6073. <https://doi.org/10.1029/92JD00062>
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., IUPAC Subcommittee, 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II &ndash; gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3625–4055. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., 1997. Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 521–1011. <https://doi.org/10.1063/1.556011>

- Atkinson, R., Hasegawa, D., Aschmann, S.M., 1990b. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 871–887. <https://doi.org/10.1002/kin.550220807>
- Aubin, D. G. et Abbatt, J. P. D., 2007. Interaction of NO<sub>2</sub> with hydrocarbon soot: Focus on HONO yield, surface modification, and mechanism, *J. Phys. Chem. A*, 111, 6263–6273, <https://doi.org/10.1021/jp068884h>.
- Aydin, Y.M., Yaman, B., Koca, H., Dasdemir, O., Kara, M., Altioek, H., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Odabasi, M., Elbir, T., 2014. Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Sci. Total Environ.* 490, 239–253. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.132>
- Badol, C., 2005. Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources (thèse de doctorat). Université de Lille 1, Lille.
- Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T., Galloo, J.-C., 2004. An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1815–1827. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2474-0>
- Baize, D., Girard, M.-C., 2008. Référentiel pédologique édition 2008 - Denis Baize, Michel-Claude Girard, Savoir Faire. Quae Editions.
- Baker, J., Arey, J., Atkinson, R., 2005. Formation and Reaction of Hydroxycarbonyls from the Reaction of OH Radicals with 1,3-Butadiene and Isoprene. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4091–4099. <https://doi.org/10.1021/es047930t>
- Baker, J., Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 2002. Reactions of stabilized criegee intermediates from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with selected alkenes. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 73–85. <https://doi.org/10.1002/kin.10022>
- Barnes, Ian., Bastian, Volker., Becker, K.H., Tong, Zhu., 1990. Kinetics and products of the reactions of nitrate radical with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes. *J. Phys. Chem.* 94, 2413–2419. <https://doi.org/10.1021/j100369a041>
- Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., Sidebottom, H., 2012. Studies of the Gas Phase Reactions of Linalool, 6-Methyl-5-Hepten-2-ol and 3-Methyl-1-Penten-3-ol with O<sub>3</sub> and OH Radicals. *The J. Phys. Chem. A* 116, 6113–26. <https://doi.org/10.1021/jp211355d>
- Berndt, T., Böge, O., 1997. Gas-phase reaction of NO<sub>3</sub> radicals with isoprene: a kinetic and mechanistic study. *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 755–765. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1997\)29:10<755::AID-KIN4>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:10<755::AID-KIN4>3.0.CO;2-L)
- Berndt, T., Böge, O., Stratmann, F., 2003. Gas-phase ozonolysis of α-pinene: gaseous products and particle formation. *Atmos. Environ.* 37, 3933–3945. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00501-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00501-6)
- Berndt, T., Richters, S., Jokinen, T., Hyttinen, N., Kurtén, T., Otkjær, R.V., Kjaergaard, H.G., Stratmann, F., Herrmann, H., Sipilä, M., Kulmala, M., Ehn, M., 2016. Hydroxyl radical-induced formation of highly oxidized organic compounds. *Nat. Commun.* 7, 13677. <https://doi.org/10.1038/ncomms13677>
- Berresheim, H., Adam, M., Monahan, C., O'Dowd, C., Plane, J.M.C., Bohn, B., Rohrer, F., 2014. Missing SO<sub>2</sub> oxidant in the coastal atmosphere? – observations from high-

- resolution measurements of OH and atmospheric sulfur compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 12209–12223. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12209-2014>
- Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Eiseleb, F.L., Tannerb, D.J., 2000. Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Int. J. Mass Spectrom.* 202, 91–109. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(00\)00233-5](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00233-5)
- Bianchi, F., Garmash, O., He, X., Yan, C., Iyer, S., Rosendahl, I., Xu, Z., Rissanen, M.P., Riva, M., Taipale, R., Sarnela, N., Petäjä, T., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Ehn, M., Junninen, H., 2017. The role of highly oxygenated molecules (HOMs) in determining the composition of ambient ions in the boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 13819–13831. <https://doi.org/10.5194/acp-17-13819-2017>
- Bianchi, F., Kurtén, T., Riva, M., Mohr, C., Rissanen, M.P., Roldin, P., Berndt, T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Mentel, T.F., Wildt, J., Junninen, H., Jokinen, T., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Thornton, J.A., Donahue, N., Kjaergaard, H.G., Ehn, M., 2019. Highly Oxygenated Organic Molecules (HOM) from Gas-Phase Autoxidation Involving Peroxy Radicals: A Key Contributor to Atmospheric Aerosol. *Chem. Rev.* 119, 3472–3509. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00395>
- Birmili, W., Berresheim, H., Plass-Dülmer, C., Elste, T., Gilge, S., Wiedensohler, A., Uhrner, U., 2003. The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, OH, and monoterpenes measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 361–376. <https://doi.org/10.5194/acp-3-361-2003>
- Blacet, F.E., 1952. Photochemistry in the Lower Atmosphere. *Ind. Eng. Chem.* 44, 1339–1342. <https://doi.org/10.1021/ie50510a044>
- Blanch, J.-S., Sampedro, L., Llusà, J., Moreira, X., Zas, R., Peñuelas, J., 2012. Effects of phosphorus availability and genetic variation of leaf terpene content and emission rate in *Pinus pinaster* seedlings susceptible and resistant to the pine weevil, *Hylobius abietis*. *Plant Biol.* 14, 66–72. <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2011.00492.x>
- Boissard, C., Cao, X.-L., Juan, C.-Y., Hewitt, C.N., Gallagher, M., 2001. Seasonal variations in VOC emission rates from gorse (*Ulex europaeus*). *Atmos. Environ.* 35, 917–927. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00362-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00362-9)
- Bonn, B., Bourtsoukidis, E., Sun, T.S., Bingemer, H., Rondo, L., Javed, U., Li, J., Axinte, R., Li, X., Brauers, T., Sonderfeld, H., Koppmann, R., Sogachev, A., Jacobi, S., Spracklen, D.V., 2014. The link between atmospheric radicals and newly formed particles at a spruce forest site in Germany. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 10823–10843. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10823-2014>
- Bohn, B., Zetzsch, C., 2012. Kinetics and mechanism of the reaction of OH with the trimethylbenzenes – experimental evidence for the formation of adduct isomers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 13933–13948. <https://doi.org/10.1039/C2CP42434G>
- Bonn, B., Moorgat, G.K., 2002. New particle formation during a- and b-pinene oxidation by O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub>, and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *Atmos. Chem. Phys.* 2, 183–196. <https://doi.org/10.5194/acp-2-183-2002>
- Boy, M., Mogensen, D., Smolander, S., Zhou, L., Nieminen, T., Paasonen, P., Plass-Dülmer, C., Sipilä, M., Petäjä, T., Mauldin, L., Berresheim, H., Kulmala, M., 2013. Oxidation of SO<sub>2</sub> by stabilized Criegee intermediate (sCI) radicals as a crucial source for

- atmospheric sulfuric acid concentrations. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 3865–3879. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3865-2013>
- Boyd, C.M., Sanchez, J., Xu, L., Eugene, A.J., Nah, T., Tuet, W.Y., Guzman, M.I., Ng, N.L., 2015. Secondary organic aerosol formation from the  $\beta$ -pinene+NO<sub>3</sub> system: effect of humidity and peroxy radical fate. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 7497–7522. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7497-2015>
- Brilli, F., Ruuskanen, T.M., Schnitzhofer, R., Müller, M., Breitenlechner, M., Bittner, V., Wohlfahrt, G., Loreto, F., Hansel, A., 2011. Detection of Plant Volatiles after Leaf Wounding and Darkening by Proton Transfer Reaction “Time-of-Flight” Mass Spectrometry (PTR-TOF). *PLOS ONE* 6, e20419. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0020419>
- Brown, S.S., Stutz, J., 2012. Nighttime radical observations and chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6405-. <https://doi.org/10.1039/c2cs35181a>
- Bouvier-Brown, N.C., Goldstein, A.H., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J.A., 2009. In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes, and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: implications for gas- and particle-phase chemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5505–5518. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5505-2009>
- Brüggemann, M., Poulain, L., Held, A., Stelzer, T., Zuth, C., Richters, S., Mutzel, A., Pinxteren, D. van, Iinuma, Y., Katkevica, S., Rabe, R., Herrmann, H., Hoffmann, T., 2017. Real-time detection of highly oxidized organosulfates and BSOA marker compounds during the F-BEACH 2014 field study. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 1453–1469. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1453-2017>
- Bsaibes, S., Al Ajami, M., Mermet, K., Truong, F., Batut, S., Hecquet, C., Dusanter, S., Léornadis, T., Sauvage, S., Kammer, J., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Locoge, N., Gros, V., and Schoemaeker, C., 2019. Variability of OH reactivity in the Landes maritime Pine forest: Results from the LANDEX campaign 2017, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-548>
- Budisulistiorini, S.H., Li, X., Bairai, S.T., Renfro, J., Liu, Y., Liu, Y.J., McKinney, K.A., Martin, S.T., McNeill, V.F., Pye, H.O.T., Nenes, A., Neff, M.E., Stone, E.A., Mueller, S., Knote, C., Shaw, S.L., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J.D., 2015. Examining the effects of anthropogenic emissions on isoprene-derived secondary organic aerosol formation during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study (SOAS) at the Look Rock, Tennessee ground site. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8871–8888. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8871-2015>
- Buth, R., Hoyermann, K., Rohde, G., 1992. Mechanisms and rates of benzoyl reactions: The reactions C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO+Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO+O, and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO+H. *Symp. Int. Combust., Twenty-Fourth Symposium on Combustion* 24, 669–674. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80082-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80082-2)
- Calogirou, A., Kotzias, D., Kettrup, A., 1997. Product analysis of the gas-phase reaction of  $\beta$ -caryophyllene with ozone. *Atmos. Environ.* 31, 283–285. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00190-2](https://doi.org/10.1016/1352-2310(96)00190-2)
- Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D., 1999. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmos. Environ.* 33, 1423–1439. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00277-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00277-5)



- Calvin, M., 1962. The Path of Carbon in Photosynthesis: The carbon cycle is a tool for exploring chemical biodynamics and the mechanism of quantum conversion. *Science* 135, 879–889. <https://doi.org/10.1126/science.135.3507.879>
- Calvin, M., Benson, A.A., 1948. The Path of Carbon in Photosynthesis. *Science* 107, 476–480. <https://doi.org/10.1126/science.107.2784.476>
- Canosa-Mas, C.E., King, M.D., Scarr, P.J., Thompson, K.C., Wayne, R.P., 1999. An experimental study of the gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with three sesquiterpenes: isolongifolene, alloisolongifolene, and  $\alpha$ -neoclovene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 2929–2933. <https://doi.org/10.1039/A902034I>
- Capes, G., Murphy, J.G., Reeves, C.E., McQuaid, J.B., Hamilton, J.F., Hopkins, J.R., Crosier, J., Williams, P.I., Coe, H., 2009. Secondary organic aerosol from biogenic VOCs over West Africa during AMMA. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3841–3850. <https://doi.org/10.5194/acp-9-3841-2009>
- Capouet, M., Müller, J.-F., Ceulemans, K., Compernelle, S., Vereecken, L., Peeters, J., 2008. Modeling aerosol formation in alpha-pinene photo-oxidation experiments. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 113, D02308. <https://doi.org/10.1029/2007JD008995>
- Capouet, M., Peeters, J., Nozière, B., Müller, J.-F., 2004. Alpha-pinene oxidation by OH: simulations of laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2285–2311. <https://doi.org/10.5194/acp-4-2285-2004>
- Cappellin, L., Karl, T., Probst, M., Ismailova, O., Winkler, P.M., Soukoulis, C., Aprea, E., Märk, T.D., Gasperi, F., Biasioli, F., 2012. On Quantitative Determination of Volatile Organic Compound Concentrations Using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2283–2290. <https://doi.org/10.1021/es203985t>
- Carslaw, N., Creasey, D.J., Harrison, D., Heard, D.E., Hunter, M.C., Jacobs, P.J., Jenkin, M.E., Lee, J.D., Lewis, A.C., Pilling, M.J., Saunders, S.M., Seakins, P.W., 2001. OH and HO<sub>2</sub> radical chemistry in a forested region of north-western Greece. *Atmos. Environ.* 35, 4725–4737. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00089-9)
- Chacon-Madrid, H.J., Donahue, N.M., 2011. Fragmentation vs. functionalization: chemical aging and organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 10553–10563. <https://doi.org/10.5194/acp-11-10553-2011>
- Chan, A.W.H., Chan, M.N., Surratt, J.D., Chhabra, P.S., Loza, C.L., Crouse, J.D., Yee, L.D., Flagan, R.C., Wennberg, P.O., Seinfeld, J.H., 2010. Role of aldehyde chemistry and NO<sub>x</sub> concentrations in secondary organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7169–7188. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7169-2010>
- Chan, M.N., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Schilling, K., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Edgerton, E.S., Tanner, R.L., Shaw, S.L., Zheng, M., Knipping, E.M., Seinfeld, J.H., 2011. Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from  $\beta$ -caryophyllene. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1735–1751. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1735-2011>
- Chew, A.A., Atkinson, R., 1996. OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes and monoterpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 101, 28649–28653. <https://doi.org/10.1029/96JD02722>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007.

- Hydroxydicarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of  $\alpha$ -Pinene. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/es0620181>
- Claflin, M.S., Ziemann, P.J., 2018. Identification and Quantitation of Aerosol Products of the Reaction of  $\beta$ -Pinene with NO<sub>3</sub> Radicals and Implications for Gas- and Particle-Phase Reaction Mechanisms. *J. Phys. Chem. A*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00692>
- Cooke, M.C., Utembe, S.R., Carbajo, P.G., Archibald, A.T., Orr-Ewing, A.J., Jenkin, M.E., Derwent, R.G., Lary, D.J., Shallcross, D.E., 2010. Impacts of formaldehyde photolysis rates on tropospheric chemistry. *Atmos. Sci. Lett.* 11, 33–38. <https://doi.org/10.1002/asl.251>
- Corchnoy, S.B., Atkinson, R., 1990. Kinetics of the gas-phase reactions of hydroxyl and nitrogen oxide (NO<sub>3</sub>) radicals with 2-carene, 1,8-cineole, p-cymene, and terpinolene. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1497–1502. <https://doi.org/10.1021/es00080a007>
- Curci, G., Beekmann, M., Vautard, R., Smiatek, G., Steinbrecher, R., Theloke, J., Friedrich, R., 2009. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. *Atmos. Environ.* 43, 1444–1455. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.070>
- D'Anna, B., Langer, S., Ljungström, E., Nielsen, C.J., Ullerstam, M., 2001. Rate coefficients and Arrhenius parameters for the reaction of the NO<sub>3</sub> radical with acetaldehyde and acetaldehyde-1d. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1631–1637. <https://doi.org/10.1039/b100855m>
- Dai, T., Wang, W., Ren, L., Chen, J., Liu, H., 2010. Emissions of non-methane hydrocarbons from cars in China. *Sci. China Chem.* 53, 263–272. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-0002-6>
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E.J., 2005. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *BOR. Environ. Res.* 10, 323–336.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H. (Eds.), 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère, Échelles*. Belin, Paris.
- Derognat, C., Beekmann, M., Baeumle, M., Martin, D., Schmidt, H., 2003. Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108. <https://doi.org/10.1029/2001JD001421>
- Detournay, A., Sauvage, S., Riffault, V., Wroblewski, A., Locoge, N., 2013. Source and behavior of isoprenoid compounds at a southern France remote site. *Atmos. Environ.* 77, 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.041>
- Di Carlo, P., Brune, W.H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M.A., Young, V., Shepson, P.B., Riemer, D., Apel, E., Campbell, C., 2004. Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs. *Science* 304, 722–725. <https://doi.org/10.1126/science.1094392>
- Drozd, G.T., Donahue, N.M., 2011. Pressure Dependence of Stabilized Criegee Intermediate Formation from a Sequence of Alkenes. *J. Phys. Chem. A* 115, 4381–4387. <https://doi.org/10.1021/jp2001089>

- Duporte, G., 2014. Formation and aging of secondary organic aerosols : experimental study of organosulfate formation at the gas-particle interface (PhD thesis). Université de Bordeaux.
- Dusanter, S., Stevens, P.S., 2017. Recent Advances in the Chemistry of OH and HO<sub>2</sub> Radicals in the Atmosphere: Field and Laboratory Measurements, in: *Advances in Atmospheric Chemistry*. World Scientific, pp. 493–579. [https://doi.org/10.1142/9789813147355\\_0007](https://doi.org/10.1142/9789813147355_0007)
- Eddingsaas, N.C., Loza, C.L., Yee, L.D., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O., 2012.  $\alpha$ -pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 1: Gas-phase composition in low- and high-NO<sub>x</sub> environments. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 6489–6504. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6489-2012>
- Edwards, P.M., Evans, M.J., Furneaux, K.L., Hopkins, J., Ingham, T., Jones, C., Lee, J.D., Lewis, A.C., Moller, S.J., Stone, D., Whalley, L.K., Heard, D.E., 2013. OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 9497–9514. <https://doi.org/10.5194/acp-13-9497-2013>
- Ehn, M., Kleist, E., Junninen, H., Petäjä, T., Lönn, G., Schobesberger, S., Maso, M.D., Trimborn, A., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Wahner, A., Wildt, J., Mentel, T.F., 2012. Gas phase formation of extremely oxidized pinene reaction products in chamber and ambient air. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 5113–5127. <https://doi.org/10.5194/acp-12-5113-2012>
- Ehn, M., Thornton, J.A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurtén, T., Nielsen, L.B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H.G., Canagaratna, M., Maso, M.D., Berndt, T., Petäjä, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Wildt, J., Mentel, T.F., 2014. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature* 506, 476–479. <https://doi.org/10.1038/nature13032>
- Emerson, R., Rabinowitch, E., 1960. Red Drop and Role of Auxiliary Pigments in Photosynthesis. *Plant Physiol.* 35, 477–485. <https://doi.org/10.1104/pp.35.4.477>
- EMEP, 2019. Base de données des mesures en air ambiant de 2013 à 2018. <http://ebas.nilu.no/> (accédé le 23/07/2018).
- Finlayson-Pitts, B.J., Keoshian, C.J., Buehler, B., Ezell, A.A., 1999. Kinetics of reaction of chlorine atoms with some biogenic organics. *Int. J. Chem. Kinet.* 31, 491–499. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1999\)31:7<491::AID-KIN4>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:7<491::AID-KIN4>3.0.CO;2-E)
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 2009. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Nachdr. ed. Academic Press, San Diego, Calif.
- Fittschen, C., Ajami, M.A., Batut, S., Ferracci, V., Archer-Nicholls, S., Archibald, A.T., Schoemaeker, C., 2019. ROOOH: a missing piece of the puzzle for OH measurements in low-NO environments? *Atmos. Chem. Phys.* 19, 349–362. <https://doi.org/10.5194/acp-19-349-2019>
- Forester, C.D., Wells, J.R., 2011. Hydroxyl radical yields from reactions of terpene mixtures with ozone. *Indoor Air* 21, 400–409. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2011.00718.x>

- Freney, E., Sellegri, K., Chrit, M., Adachi, K., Brito, J., Waked, A., Borbon, A., Colomb, A., Dupuy, R., Pichon, J.-M., Bouvier, L., Delon, C., Jambert, C., Durand, P., Bourianne, T., Gaimoz, C., Triquet, S., Féron, A., Beekmann, M., Dulac, F., Sartelet, K., 2018. Aerosol composition and the contribution of SOA formation over Mediterranean forests. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 7041–7056. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7041-2018>
- Fried, A., McKeen, S., Sewell, S., Harder, J., Henry, B., Goldan, P., Kuster, W., Williams, E., Baumann, K., Shetter, R., Cantrell, C., 1997. Photochemistry of formaldehyde during the 1993 Tropospheric OH Photochemistry Experiment. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 102, 6283–6296. <https://doi.org/10.1029/96JD03249>
- Fry, J.L., Draper, D.C., Barsanti, K.C., Smith, J.N., Ortega, J., Winkler, P.M., Lawler, M.J., Brown, S.S., Edwards, P.M., Cohen, R.C., Lee, L., 2014. Secondary Organic Aerosol Formation and Organic Nitrate Yield from NO<sub>3</sub> Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11944–11953. <https://doi.org/10.1021/es502204x>
- Fry, J.L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A.W., Wooldridge, P.J., Brown, S.S., Fuchs, H., Dubé, W., Mensah, A., Maso, M. dal, Tillmann, R., Dorn, H.-P., Brauers, T., Cohen, R.C., 2009. Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO<sub>3</sub> oxidation of  $\beta$ -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1431–1449. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1431-2009>
- Fuchs, H., Albrecht, S., Acir, I.-H., Bohn, B., Breitenlechner, M., Dorn, H.-P., Gkatzelis, G.I., Hofzumahaus, A., Holland, F., Kaminski, M., Keutsch, F.N., Novelli, A., Reimer, D., Rohrer, F., Tillmann, R., Vereecken, L., Wegener, R., Zaytsev, A., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., 2018. Investigation of the oxidation of methyl vinyl ketone (MVK) by OH radicals in the atmospheric simulation chamber SAPHIR. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 8001–8016. <https://doi.org/10.5194/acp-18-8001-2018>
- Gaona-Colmán, E., Blanco, M.B., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M.A., 2018. Atmospheric sink of  $\beta$ -ocimene and camphene initiated by Cl atoms: kinetics and products at NO<sub>x</sub> free-air. *RSC Adv.* 8, 27054–27063. <https://doi.org/10.1039/C8RA04931A>
- Gauss, M., Myhre, G., Isaksen, I.S.A., Grewe, V., Pitari, G., Wild, O., Collins, W.J., Dentener, F.J., Ellingsen, K., Gohar, L.K., Hauglustaine, D.A., Iachetti, D., Lamarque, F., Mancini, E., Mickley, L.J., Prather, M.J., Pyle, J.A., Sanderson, M.G., Shine, K.P., Stevenson, D.S., Sudo, K., Szopa, S., Zeng, G., 2006. Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 575–599. <https://doi.org/10.5194/acp-6-575-2006>
- George, C., Strekowski, R. S., Kleffmann, J., Stemmler, K., et Ammann, M., 2005. Photoenhanced uptake of gaseous NO<sub>2</sub> on solid-organic compounds: a photochemical source of HONO?, *Faraday Discuss.*, 130, 195–210, <https://doi.org/10.1039/b417888m>.
- Geyer, A., Alicke, B., Konrad, S., Schmitz, T., Stutz, J., Platt, U., 2001. Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 106, 8013–8025. <https://doi.org/10.1029/2000JD900681>
- Gómez-González, Y., Wang, W., Vermeylen, R., Chi, X., Neiryck, J., Janssens, I.A., Maenhaut, W., Claeys, M., 2012. Chemical characterisation of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 125–138. <https://doi.org/10.5194/acp-12-125-2012>

- Govindjee, Shevela, D., Björn, L.O., 2017. Evolution of the Z-scheme of photosynthesis: a perspective. *Photosynth. Res.* 133, 5–15. <https://doi.org/10.1007/s11120-016-0333-z>
- Griesbaum, K., Miçlaus, V., Jung, I.C., 1998. Isolation of Ozonides from Gas-Phase Ozonolyses of Terpenes. *Environ. Sci. Technol.* 32, 647–649. <https://doi.org/10.1021/es970602r>
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 3555–3567. <https://doi.org/10.1029/1998JD100049>
- Griffith, S.M., Hansen, R.F., Dusanter, S., Michoud, V., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Veres, P.R., Graus, M., de Gouw, J.A., Roberts, J., Young, C., Washenfelder, R., Brown, S.S., Thalman, R., Waxman, E., Volkamer, R., Tsai, C., Stutz, J., Flynn, J.H., Grossberg, N., Lefer, B., Alvarez, S.L., Rappenglueck, B., Mielke, L.H., Osthoff, H.D., Stevens, P.S., 2016. Measurements of hydroxyl and hydroperoxy radicals during CalNex-LA: Model comparisons and radical budgets. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 121, 2015JD024358. <https://doi.org/10.1002/2015JD024358>
- Griffith, S.M., Hansen, R.F., Dusanter, S., Stevens, P.S., Alaghmand, M., Bertman, S.B., Carroll, M.A., Erickson, M., Galloway, M., Grossberg, N., Hottle, J., Hou, J., Jobson, B.T., Kammrath, A., Keutsch, F.N., Lefer, B.L., Mielke, L.H., O'Brien, A., Shepson, P.B., Thurlow, M., Wallace, W., Zhang, N., Zhou, X.L., 2013. OH and HO<sub>2</sub> radical chemistry during PROPHET 2008 and CABINEX 2009 – Part 1: Measurements and model comparison. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 5403–5423. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5403-2013>
- Grosjean, D., Williams, E.L., Grosjean, E., 1993a. Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products. *Environ. Sci. Technol.* 27, 830–840. <https://doi.org/10.1021/es00042a004>
- Grosjean, D., Williams, E.L., Grosjean, E., Andino, J.M., Seinfeld, J.H., 1993b. Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: reaction of ozone with .beta.-pinene, D-limonene and trans-caryophyllene. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2754–2758. <https://doi.org/10.1021/es00049a014>
- Grote, R., Niinemets, Ü., 2008. Modeling volatile isoprenoid emissions - A story with split ends. *Plant Biol.* 10, 8–28. <https://doi.org/10.1055/s-2007-964975>
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R., 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.* 34, 2205–2230. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00465-3)
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 100, 8873–8892. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006>

- Guenther, A.B., 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses. *J. Geophys. Res.* 98, 12609–12617. <https://doi.org/10.1029/93JD00527>
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006>
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S.M., Atkinson, R., 1994. Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes. *J. Atmos. Chem.* 18, 75–102. <https://doi.org/10.1007/BF00694375>
- Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellén, H., Keronen, P., 2003. Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmos. Environ.* 37, 1623–1634. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00014-1)
- Hakola, H., Tarvainen, V., Praplan, A.P., Jaars, K., Hemmilä, M., Kulmala, M., Bäck, J., Hellén, H., 2017. Terpenoid and carbonyl emissions from Norway spruce in Finland during the growing season. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 3357–3370. <https://doi.org/10.5194/acp-17-3357-2017>
- Hallquist, M., Wängberg, I., Ljungström, E., Barnes, I., Becker, K.-H., 1999. Aerosol and Product Yields from NO<sub>3</sub> Radical-Initiated Oxidation of Selected Monoterpenes. *Environ. Sci. Technol.* 33, 553–559. <https://doi.org/10.1021/es980292s>
- 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, Th.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>
- Hamilton, J.F., Webb, P.J., Lewis, A.C., Hopkins, J.R., Smith, S., Davy, P., 2004. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1279–1290. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1279-2004>
- Han, C., Yang, W. J., Wu, Q. Q., Yang, H., et Xue, X. X. 2016. Heterogeneous photochemical conversion of NO<sub>2</sub> to HONO on the humic acid surface under simulated sunlight. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5017–5023, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05101>.
- Hansen, R.F., Griffith, S.M., Dusanter, S., Rickly, P.S., Stevens, P.S., Bertman, S.B., Carroll, M.A., Erickson, M.H., Flynn, J.H., Grossberg, N., Jobson, B.T., Lefer, B.L., Wallace, H.W., 2014. Measurements of total hydroxyl radical reactivity during CABINEX 2009 – Part 1: field measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2923–2937. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2923-2014>
- Hao, L.Q., Kortelainen, A., Romakkaniemi, S., Portin, H., Jaatinen, A., Leskinen, A., Komppula, M., Miettinen, P., Sueper, D., Pajunoja, A., Smith, J.N., Lehtinen, K.E.J., Worsnop, D.R., Laaksonen, A., Virtanen, A., 2014. Atmospheric submicron aerosol composition and particulate organic nitrate formation in a boreal forestland–urban mixed region. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 13483–13495. <https://doi.org/10.5194/acp-14-13483-2014>

- Harvey, R.M., Petrucci, G.A., 2015. Control of ozonolysis kinetics and aerosol yield by nuances in the molecular structure of volatile organic compounds. *Atmos. Environ.* 122, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.038>
- Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T., Akimoto, H., Washida, N., 1991. Reactions of OH with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 96, 947–958. <https://doi.org/10.1029/90JD02341>
- Hellén, H., Praplan, A.P., Tykkä, T., Ylivinkka, I., Vakkari, V., Bäck, J., Petäjä, T., Kulmala, M., Hakola, H., 2018. Long-term measurements of volatile organic compounds highlight the importance of sesquiterpenes for the atmospheric chemistry in boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.* 2018, 13839–13863. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13839-2018>
- Henry, K.M., Donahue, N.M., 2012. Photochemical Aging of  $\alpha$ -Pinene Secondary Organic Aerosol: Effects of OH Radical Sources and Photolysis. *J. Phys. Chem. A* 116, 5932–5940. <https://doi.org/10.1021/jp210288s>
- Hens, K., Novelli, A., Martinez, M., Auld, J., Axinte, R., Bohn, B., Fischer, H., Keronen, P., Kubistin, D., Nölscher, A.C., Oswald, R., Paasonen, P., Petäjä, T., Regelin, E., Sander, R., Sinha, V., Sipilä, M., Taraborrelli, D., Tatum Ernest, C., Williams, J., Lelieveld, J., Harder, H., 2014. Observation and modelling of HOx radicals in a boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 8723–8747. <https://doi.org/10.5194/acp-14-8723-2014>
- Hewitt, C.N., Lee, J.D., MacKenzie, A.R., Barkley, M.P., Carslaw, N., Carver, G.D., Chappell, N.A., Coe, H., Collier, C., Commane, R., Davies, F., Davison, B., DiCarlo, P., Di Marco, C.F., Dorsey, J.R., Edwards, P.M., Evans, M.J., Fowler, D., Furneaux, K.L., Gallagher, M., Guenther, A., Heard, D.E., Helfter, C., Hopkins, J., Ingham, T., Irwin, M., Jones, C., Karunaharan, A., Langford, B., Lewis, A.C., Lim, S.F., MacDonald, S.M., Mahajan, A.S., Malpass, S., McFiggans, G., Mills, G., Misztal, P., Moller, S., Monks, P.S., Nemitz, E., Nicolas-Perea, V., Oetjen, H., Oram, D.E., Palmer, P.I., Phillips, G.J., Pike, R., Plane, J.M.C., Pugh, T., Pyle, J.A., Reeves, C.E., Robinson, N.H., Stewart, D., Stone, D., Whalley, L.K., Yin, X., 2010. Overview: oxidant and particle photochemical processes above a south-east Asian tropical rainforest (the OP3 project): introduction, rationale, location characteristics and tools. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 169–199. <https://doi.org/10.5194/acp-10-169-2010>
- Hill, R., Bendall, F., 1960. Function of the Two Cytochrome Components in Chloroplasts: A Working Hypothesis. *Nature* 186, 136. <https://doi.org/10.1038/186136a0>
- Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.-C., Fuchs, H., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., 2009. Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere. *Science* 324, 1702–1704. <https://doi.org/10.1126/science.1164566>
- Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.* 26, 189–222. <https://doi.org/10.1023/A:1005734301837>
- Holzinger, R., Acton, W. J. F., Bloss, W. J., Breitenlechner, M., Crilley, L. R., Dusanter, S., Gonin, M., Gros, V., Keutsch, F. N., Kiendler-Scharr, A., Kramer, L. J., Krechmer, J. E., Languille, B., Locoge, N., Lopez-Hilfiker, F., Materić, D., Moreno, S., Nemitz, E., Quéléver, L. L. J., Sarda Esteve, R., Sauvage, S., Schallhart, S., Sommariva, R.,

- Tillmann, R., Wedel, S., Worton, D. R., Xu, K., Zaytsev, A., Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in PTR-MS, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/amt-2018-446>, in review.
- Horowitz, L.W., Fiore, A.M., Milly, G.P., Cohen, R.C., Perring, A., Wooldridge, P.J., Hess, P.G., Emmons, L.K., Lamarque, J.-F., 2007. Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern United States. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 112. <https://doi.org/10.1029/2006JD007747>
- Howard, J.R., King, J.I.F., Gast, P.R., 1960. Chapter 16 : Thermal Radiation, in: *Handbook of Geophysics*. Macmillan, New York.
- Houweling, S., Dentener, F., Lelieveld, J., 1998. The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 10673–10696. <https://doi.org/10.1029/97JD03582>
- Huang, J., Hartmann, H., Hellén, H., Wisthaler, A., Perreca, E., Weinhold, A., Rucker, A., van Dam, N.M., Gershenzon, J., Trumbore, S., Behrendt, T., 2018. New Perspectives on CO<sub>2</sub>, Temperature, and Light Effects on BVOC Emissions Using Online Measurements by PTR-MS and Cavity Ring-Down Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13811–13823. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01435>
- Huang, Y., Ho, S.S.H., Ho, K.F., Lee, S.C., Gao, Y., Cheng, Y., Chan, C.S., 2011. Characterization of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in cleaning reagents and air fresheners in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 45, 6191–6196. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.012>
- IUPAC, 2019. IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation [WWW Document]. URL <http://iupac.pole-ether.fr/#> (accessed 2.27.19).
- Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Docherty, K.S., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., 2013. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a series of sesquiterpenes:  $\alpha$ -cedrene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\alpha$ -humulene and  $\alpha$ -farnesene with O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub> radicals. *Environ. Chem.* 10, 178–193. <https://doi.org/10.1071/EN13025>
- Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2005. Identification and Quantification of Aerosol Polar Oxygenated Compounds Bearing Carboxylic or Hydroxyl Groups. 2. Organic Tracer Compounds from Monoterpenes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5661–5673. <https://doi.org/10.1021/es048111b>
- Jaoui, M., Leungsakul, S., Kamens, R.M., 2003. Gas and Particle Products Distribution from the Reaction of  $\beta$ -Caryophyllene with Ozone. *J. Atmos. Chem.* 45, 261–287. <https://doi.org/10.1023/A:1024263430285>
- Jaoui, M., Lewandowski, M., Kleindienst, T.E., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007.  $\beta$ -caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for  $\beta$ -caryophyllene secondary organic aerosol. *Geophys. Res. Lett.* 34. <https://doi.org/10.1029/2006GL028827>
- Jay, K., Stieglitz, L., 1989. The gas phase addition of NO<sub>x</sub> to olefins. *Chemosphere* 19, 1939–1950. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90017-9)
- Jenkin, M. I., Cox, R. A., Williams, D. J, 1998. Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour, *Atmos. Environ.*, 22, 487–498, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90194-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90194-1).
- Jenkin, M.E., Wyche, K.P., Evans, C.J., Carr, T., Monks, P.S., Alfarra, M.R., Barley, M.H., McFiggans, G.B., Young, J.C., Rickard, A.R., 2012. Development and chamber



- evaluation of the MCM v3.2 degradation scheme for  $\beta$ -caryophyllene. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 5275–5308. <https://doi.org/10.5194/acp-12-5275-2012>
- Jenkin, M.E., Young, J.C., Rickard, A.R., 2015. The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 11433–11459. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11433-2015>
- 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., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* 326, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Jokinen, T., Berndt, T., Makkonen, R., Kerminen, V.-M., Junninen, H., Paasonen, P., Stratmann, F., Herrmann, H., Guenther, A.B., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Ehn, M., Sipilä, M., 2015. Production of extremely low volatile organic compounds from biogenic emissions: Measured yields and atmospheric implications. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 7123–7128. <https://doi.org/10.1073/pnas.1423977112>
- Jokinen, T., Kausiala, O., Garmash, O., Peräkylä, O., Junninen, H., Schobesberger, S., Chao, Y., Sipilä, M., Rissanen, M.P., 2016. Production of highly oxidized organic compounds from ozonolysis of  $\beta$ -caryophyllene: laboratory and field measurements. *Boreal Environ. Res.* 21, 262–273.
- Joly, D., Brossard, T., Cardot, H., Cavailles, J., Hilal, M., Wavresky, P., 2010. Les types de climats en France, une construction spatiale. *Cybergeo : Eur. J. Geo.* [En ligne], Cartographie, Imagerie, SIG, document 501, mis en ligne le 18 juin 2010, consulté le 14 août 2019. URL : <http://journals.openedition.org/cybergeo/23155> ; DOI : 10.4000/cybergeo.23155
- Junninen, H., Hulkkonen, M., Riipinen, I., Nieminen, T., Hirsikko, A., Suni, T., Boy, M., Lee, S.-H., Vana, M., Tammet, H., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2008. Observations on nocturnal growth of atmospheric clusters. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 60, 365–371. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00356.x>
- Kahnt, A., Vermeylen, R., Iinuma, Y., Safi Shalamzari, M., Maenhaut, W., Claeys, M., 2018. High-molecular-weight esters in  $\alpha$ -pinene ozonolysis secondary organic aerosol: structural characterization and mechanistic proposal for their formation from highly oxygenated molecules. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 8453–8467. <https://doi.org/10.5194/acp-18-8453-2018>
- Kaiser, J., Skog, K.M., Baumann, K., Bertman, S.B., Brown, S.B., Brune, W.H., Crouse, J.D., de Gouw, J.A., Edgerton, E.S., Feiner, P.A., Goldstein, A.H., Koss, A., Misztal, P.K., Nguyen, T.B., Olson, K.F., St. Clair, J.M., Teng, A.P., Toma, S., Wennberg, P.O., Wild, R.J., Zhang, L., Keutsch, F.N., 2016. Speciation of OH reactivity above the canopy of an isoprene-dominated forest. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 9349–9359. <https://doi.org/10.5194/acp-16-9349-2016>

- Kalberer, M., Ammann, M., Arens, F., Gaggeler, H. W., Bal-tensperger, U., 1999. Heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) on soot aerosol particles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 13825–13832, <https://doi.org/10.1029/1999jd900141>
- Kaminski, M., Fuchs, H., Acir, I.-H., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.-P., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Li, X., Lutz, A., Nehr, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Vereecken, L., Wegener, R., Wahner, A., 2017. Investigation of the  $\beta$ -pinene photooxidation by OH in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 6631–6650. <https://doi.org/10.5194/acp-17-6631-2017>
- Kammer, J., 2016. LANDEX : étude des aérosols organiques secondaires (AOS) générés par la forêt des Landes (thèse de doctorat). Université de Bordeaux.
- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P.-M., Lamaud, E., Bonnefond, J.M., Villenave, E., 2018. Observation of nighttime new particle formation over the French Landes forest. *Sci. Total Environ.* 621, 1084–1092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.118>
- Kanawade, V.P., Jobson, B.T., Guenther, A.B., Erupe, M.E., Pressley, S.N., Tripathi, S.N., Lee, S.-H., 2011. Isoprene suppression of new particle formation in a mixed deciduous forest. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6013–6027. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6013-2011>
- Kanawati, B., Herrmann, F., Joniec, S., Winterhalter, R., Moortgat, G.K., 2008. Mass spectrometric characterization of  $\beta$ -caryophyllene ozonolysis products in the aerosol studied using an electrospray triple quadrupole and time-of-flight analyzer hybrid system and density functional theory. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22, 165–186. <https://doi.org/10.1002/rcm.3340>
- Karl, M., Dorn, H.-P., Holland, F., Koppmann, R., Poppe, D., Rupp, L., Schaub, A., Wahner, A., 2006. Product study of the reaction of OH radicals with isoprene in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *J. Atmos. Chem.* 55, 167–187. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9034-x>
- Karl, M., Guenther, A., Köble, R., Leip, A., Seufert, G., 2009. A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models. *Biogeosciences* 6, 1059–1087. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1059-2009>
- Karl, T., Harley, P., Guenther, A., Rasmussen, R., Baker, B., Jardine, K., Nemitz, E., 2005. The bi-directional exchange of oxygenated VOCs between a loblolly pine (*Pinus taeda*) plantation and the atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 3015–3031. <https://doi.org/10.5194/acp-5-3015-2005>
- Kaser, L., Karl, T., Guenther, A., Graus, M., Schnitzhofer, R., Turnipseed, A., Fischer, L., Harley, P., Madronich, M., Gochis, D., Keutsch, F.N., Hansel, A., 2013. Undisturbed and disturbed above canopy ponderosa pine emissions: PTR-TOF-MS measurements and MEGAN 2.1 model results. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 11935–11947. <https://doi.org/10.5194/acp-13-11935-2013>
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E.G., 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683. <https://doi.org/10.1038/27179>
- Kazil, J., Stier, P., Zhang, K., Quaas, J., Kinne, S., O'Donnell, D., Rast, S., Esch, M., Ferrachat, S., Lohmann, U., Feichter, J., 2010. Aerosol nucleation and its role for clouds and Earth's radiative forcing in the aerosol-climate model ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10733–10752. <https://doi.org/10.5194/acp-10-10733-2010>

- Kebabian, Paul L., Ezra C. Wood, Scott C. Herndon, and Andrew Freedman., 2008. A Practical Alternative to Chemiluminescence-Based Detection of Nitrogen Dioxide: Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 42 (16): 6040–45. doi:10.1021/es703204j
- Khan, M. a. H., Percival, C.J., Caravan, R.L., Taatjes, C.A., Shallcross, D.E., 2018. Criegee intermediates and their impacts on the troposphere. *Environ. Sci. Process. Impacts* 20, 437–453. <https://doi.org/10.1039/C7EM00585G>
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *J. Atmos. Chem.* 33, 23–88. <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>
- Khan, M.A.H., Cooke, M.C., Utembe, S.R., Archibald, A.T., Derwent, R.G., Xiao, P., Percival, C.J., Jenkin, M.E., Morris, W.C., Shallcross, D.E., 2015. Global modeling of the nitrate radical (NO<sub>3</sub>) for present and pre-industrial scenarios. *Atmos. Res.* 164–165, 347–357. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.06.006>
- Khan, M.A.H., Morris, W.C., Galloway, M., A. Shallcross, B.M., Percival, C.J., Shallcross, D.E., 2017. An Estimation of the Levels of Stabilized Criegee Intermediates in the UK Urban and Rural Atmosphere Using the Steady-State Approximation and the Potential Effects of These Intermediates on Tropospheric Oxidation Cycles. *Int. J. Chem. Kinet.* 49, 611–621. <https://doi.org/10.1002/kin.21101>
- Kim, S., Guenther, A., Karl, T., Greenberg, J., 2011. Contributions of primary and secondary biogenic VOC total OH reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere Interactions Experiments)-09 field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 8613–8623. <https://doi.org/10.5194/acp-11-8613-2011>
- Kim, S., Guenther, A., Lefer, B., Flynn, J., Griffin, R., Rutter, A.P., Gong, L., Cevik, B.K., 2015. Potential Role of Stabilized Criegee Radicals in Sulfuric Acid Production in a High Biogenic VOC Environment. *Environ. Sci. Technol.* 49, 3383–3391. <https://doi.org/10.1021/es505793t>
- Kim, S., Wolfe, G.M., Mauldin, L., Cantrell, C., Guenther, A., Karl, T., Turnipseed, A., Greenberg, J., Hall, S.R., Ullmann, K., Apel, E., Hornbrook, R., Kajii, Y., Nakashima, Y., Keutsch, F.N., DiGangi, J.P., Henry, S.B., Kaser, L., Schnitzhofer, R., Graus, M., Hansel, A., Zheng, W., Flocke, F.F., 2013. Evaluation of HO<sub>x</sub> sources and cycling using measurement-constrained model calculations in a 2-methyl-3-butene-2-ol (MBO) and monoterpene (MT) dominated ecosystem. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 2031–2044. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2031-2013>
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I.K., Wagner, R., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Chen, X., Craven, J., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Hakala, J., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Molteni, U., Onnela, A., Peräkylä, O., Piel, F., Petäjä, T., Praplan, A.P., Pringle, K., Rap, A., Richards, N.A.D., Riipinen, I., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Scott, C.E., Seinfeld, J.H., Sipilä, M., Steiner, G., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Virtanen, A., Vogel, A.L., Wagner, A.C., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Zhang, X., Hansel, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Kulmala,

- M., Carslaw, K.S., Curtius, J., 2016. Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature* 533, 521–526. <https://doi.org/10.1038/nature17953>
- Kleffmann, J., Becker, K. H., Lackhoff, M., Wiesen, P., 1999. Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> on carbonaceous surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5443–5450, <https://doi.org/10.1039/A905545B>.
- Kleffmann, J., Gavriloaiei, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M., Wahner, A., 2005. Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L05818, <https://doi.org/10.1029/2005gl022524>, 2005.
- Kleinhentz, M., Jactel, H., Menassieu, P., 1999. Terpene Attractant Candidates of *Dioryctria sylvestrella* in Maritime Pine (*Pinus pinaster*) Oleoresin, Needles, Liber, and Headspace Samples. *J. Chem. Ecol.* 25, 2741–2756. <https://doi.org/10.1023/A:1020803608406>
- Kotzias, D., Hjorth, J.L., Skov, H., 1989. A chemical mechanism for dry deposition—the role of biogenic hydrocarbon (Terpene) emissions in the dry deposition of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in forest areas. *Toxicol. Environ. Chem.* 20–21, 95–99. <https://doi.org/10.1080/02772248909357364>
- Kourtchev, I., Giorio, C., Manninen, A., Wilson, E., Mahon, B., Aalto, J., Kajos, M., Venables, D., Ruuskanen, T., Levula, J., Loponen, M., Connors, S., Harris, N., Zhao, D., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T., Rudich, Y., Hallquist, M., Doussin, J.-F., Maenhaut, W., Bäck, J., Petäjä, T., Wenger, J., Kulmala, M., Kalberer, M., 2016. Enhanced Volatile Organic Compounds emissions and organic aerosol mass increase the oligomer content of atmospheric aerosols. *Sci. Rep.* 6, 35038. <https://doi.org/10.1038/srep35038>
- Kristensen, K., Bilde, M., Aalto, P.P., Petäjä, T., Glasius, M., 2016. Denuder/filter sampling of organic acids and organosulfates at urban and boreal forest sites: Gas/particle distribution and possible sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 130, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.046>
- Kirstine, W.V., Galbally, I.E., 2012. Ethanol in the Environment: A Critical Review of Its Roles as a Natural Product, a Biofuel, and a Potential Environmental Pollutant. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42, 1735–1779. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.569874>
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2005. Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO<sub>x</sub> conditions. *Geophys. Res. Lett.* 32. <https://doi.org/10.1029/2005GL023637>
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>
- Kubistin, D., Harder, H., Martinez, M., Rudolf, M., Sander, R., Bozem, H., Eerdekens, G., Fischer, H., Gurk, C., Klüpfel, T., Königstedt, R., Parchatka, U., Schiller, C.L., Stickler, A., Taraborrelli, D., Williams, J., Lelieveld, J., 2010. Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: comparison of measurements with the box model MECCA. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 9705–9728. <https://doi.org/10.5194/acp-10-9705-2010>

- Kuhlmann, R. von, Lawrence, M.G., Pöschl, U., Crutzen, P.J., 2004. Sensitivities in global scale modeling of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1–17. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1-2004>
- Kuhn, U., Andreae, M.O., Ammann, C., Araújo, A.C., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Dindorf, T., Frattoni, M., Gatti, L.V., Ganzeveld, L., Kruijt, B., Lelieveld, J., Lloyd, J., Meixner, F.X., Nobre, A.D., Pöschl, U., Spirig, C., Stefani, P., Thielmann, A., Valentini, R., Kesselmeier, J., 2007. Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2855–2879. <https://doi.org/10.5194/acp-7-2855-2007>
- Kulmala, M., 2003. ATMOSPHERIC SCIENCE: How Particles Nucleate and Grow. *Science* 302, 1000–1001. <https://doi.org/10.1126/science.1090848>
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science* 339, 943–946. <https://doi.org/10.1126/science.1227385>
- Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K.E.J., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Hörrak, U., Vana, M., Tammet, H., 2004. Initial steps of aerosol growth. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2553–2560. <https://doi.org/10.5194/acp-4-2553-2004>
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>
- Kundu, S., Fisseha, R., Putman, A.L., Rahn, T.A., Mazzoleni, L.R., 2017. Molecular formula composition of  $\beta$ -caryophyllene ozonolysis SOA formed in humid and dry conditions. *Atmos. Environ.* 154, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.031>
- Kwan, A.J., Chan, A.W.H., Ng, N.L., Kjaergaard, H.G., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O., 2012. Peroxy radical chemistry and OH radical production during the  $\text{NO}_3$ -initiated oxidation of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 7499–7515. <https://doi.org/10.5194/acp-12-7499-2012>
- Kwok, E.S.C., Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 1996. Product formation from the reaction of the  $\text{NO}_3$  radical with isoprene and rate constants for the reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone with the  $\text{NO}_3$  radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 28, 925–934. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1996\)28:12<925::AID-KIN10>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:12<925::AID-KIN10>3.0.CO;2-B)
- Kwok, E.S.C., Atkinson, Roger., Arey, Janet., 1995. Observation of Hydroxycarbonyls from the OH Radical-Initiated Reaction of Isoprene. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2467–2469. <https://doi.org/10.1021/es00009a046>
- Lamorena, R.B., Lee, W., 2008. Influence of ozone concentration and temperature on ultra-fine particle and gaseous volatile organic compound formations generated during the

- ozone-initiated reactions with emitted terpenes from a car air freshener. *J. Hazard. Mater.* 158, 471–477. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.095>
- Langford, B., Misztal, P.K., Nemitz, E., Davison, B., Helfter, C., Pugh, T.A.M., MacKenzie, A.R., Lim, S.F., Hewitt, C.N., 2010. Fluxes and concentrations of volatile organic compounds from a South-East Asian tropical rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 8391–8412. <https://doi.org/10.5194/acp-10-8391-2010>
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol.* 183, 27–51. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>
- Larsen, B.R., Bella, D.D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N.R., Hjorth, J., 2001. Gas-Phase OH Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *J. Atmos. Chem.* 38, 231–276. <https://doi.org/10.1023/A:1006487530903>
- Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006a. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 111, D07302. <https://doi.org/10.1029/2005JD006437>
- Lee, A., Goldstein, A.H., Kroll, J.H., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006b. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *J. Geophys. Res.* 111, D17305. <https://doi.org/10.1029/2006JD007050>
- Lee, W., Baasandorj, M., Stevens, P.S., Hites, R.A., 2005. Monitoring OH-Initiated Oxidation Kinetics of Isoprene and Its Products Using Online Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1030–1036. <https://doi.org/10.1021/es049438f>
- Lelieveld, J., Butler, T.M., Crowley, J.N., Dillon, T.J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M.G., Martinez, M., Taraborrelli, D., Williams, J., 2008. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature* 452, 737. <https://doi.org/10.1038/nature06870>
- Li, H., Riva, M., Rantala, P., Heikkinen, L., Daellenbach, K., Krechmer, J. E., Flaud, P.-M., Worsnop, D., Kulmala, M., Villenave, E., Perraudin, E., Ehn, M., Bianchi, F., 2019. Terpenes and their oxidation products in the French Landes forest: insight from Vocus PTR-TOF measurements, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-741>.
- Librando, V., Tringali, G., 2005. Atmospheric fate of OH initiated oxidation of terpenes. Reaction mechanism of  $\alpha$ -pinene degradation and secondary organic aerosol formation. *J. Environ. Manage.* 75, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.01.001>
- Lindinger, W., Hansel, A. and Jordan, A. (1998). 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. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 173(3): 191-241. [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00281-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00281-4)
- Liu, Y., Han, C., Ma, J., Bao, X., He, H., 2015 Influence of relative humidity on heterogeneous kinetics of NO<sub>2</sub> on kaolin and hematite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 19424–19431, <https://doi.org/10.1039/c5cp02223a>.

- Liu, Y., Li, L., An, J., Huang, L., Yan, R., Huang, C., Wang, H., Wang, Q., Wang, M., Zhang, W., 2018. Estimation of biogenic VOC emissions and its impact on ozone formation over the Yangtze River Delta region, China. *Atmos. Env.* 186, 113–128. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.027>
- Liu, Y.J., Herdinger-Blatt, I., McKinney, K.A., Martin, S.T., 2013. Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 5715–5730. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5715-2013>
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.C., Fuchs, H., Häsel, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., Hofzumahaus, A., 2010. Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta – China in summer 2006: measurement and model results. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11243–11260. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11243-2010>
- Ma, Y., Luciani, T., Porter, R.A., Russell, A.T., Johnson, D., Marston, G., 2007. Organic acid formation in the gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 5084–5087. <https://doi.org/10.1039/B709880D>
- Ma, Y., Marston, G., 2008. Multifunctional acid formation from the gas-phase ozonolysis of  $\beta$ -pinene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6115–6126. <https://doi.org/10.1039/B807863G>
- Magnotta, F., Johnston, H.S., 1980. Photodissociation quantum yields for the  $\text{NO}_3$  free radical. *Geophys. Res. Lett.* 7, 769–772. <https://doi.org/10.1029/GL007i010p00769>
- Mäkelä, J.M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H., Kulmala, M., 1997. Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1219–1222. <https://doi.org/10.1029/97GL00920>
- Malkin, T.L., Goddard, A., Heard, D.E., Seakins, P.W., 2009. Measurements of OH and  $\text{HO}_2$  yields from the gas phase ozonolysis of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 17579–17631. <https://doi.org/10.5194/acpd-9-17579-2009>
- Mallet, M., Dulac, F., Formenti, P., Nabat, P., Sciare, J., Roberts, G., Pelon, J., Ancellet, G., Tanré, D., Parol, F., Denjean, C., Brogniez, G., di Sarra, A., Alados-Arboledas, L., Arndt, J., Auriol, F., Blarel, L., Bourriane, T., Chazette, P., Chevaillier, S., Claeys, M., D'Anna, B., Derimian, Y., Desboeufs, K., Di Iorio, T., Doussin, J.-F., Durand, P., Féron, A., Freney, E., Gaimoz, C., Goloub, P., Gómez-Amo, J.L., Granados-Muñoz, M.J., Grand, N., Hamonou, E., Jankowiak, I., Jeannot, M., Léon, J.-F., Maillé, M., Mailler, S., Meloni, D., Menut, L., Mombouisse, G., Nicolas, J., Podvin, T., Pont, V., Rea, G., Renard, J.-B., Roblou, L., Schepanski, K., Schwarzenboeck, A., Sellegri, K., Sicard, M., Solmon, F., Somot, S., Torres, B., Totems, J., Triquet, S., Verdier, N., Verwaerde, C., Waquet, F., Wenger, J., Zapf, P., 2016. Overview of the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment/Aerosol Direct Radiative Forcing on the Mediterranean Climate (ChArMEx/ADRIMED) summer 2013 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 455–504. <https://doi.org/10.5194/acp-16-455-2016>
- Mao, J., Ren, X., Zhang, L., Van Duin, D.M., Cohen, R.C., Park, J.-H., Goldstein, A.H., Paulot, F., Beaver, M.R., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., DiGangi, J.P., Henry, S.B., Keutsch, F.N., Park, C., Schade, G.W., Wolfe, G.M., Thornton, J.A., Brune, W.H., 2012. Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 8009–8020. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8009-2012>

- Marti, J.J., Jefferson, A., Cai, X.P., Richert, C., McMurry, P.H., Eisele, F., 1997. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 102, 3725–3735. <https://doi.org/10.1029/96JD03064>
- Martin, S.T., Andreae, M.O., Artaxo, P., Baumgardner, D., Chen, Q., Goldstein, A.H., Guenther, A., Heald, C.L., Mayol-Bracero, O.L., McMurry, P.H., Pauliquevis, T., Pöschl, U., Prather, K.A., Roberts, G.C., Saleska, S.R., Silva Dias, M.A., Spracklen, D.V., Swietlicki, E., Trebs, I., 2010. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Rev. Geophys.* 48, RG2002. <https://doi.org/10.1029/2008RG000280>
- Mauldin III, R.L., Berndt, T., Sipilä, M., Paasonen, P., Petäjä, T., Kim, S., Kurtén, T., Stratmann, F., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2012. A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide. *Nature* 488, 193–196. <https://doi.org/10.1038/nature11278>
- Meixner, F. X., Yang, W. X., 2006. Biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide from arid and semi-arid land, in: *Dryland Eco-hydrology*, edited by: D’Odorico, P. and Porporato, A., Springer Netherlands, Dordrecht, 233–255.
- Mentel, T.F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Tillmann, R., Maso, M.D., Fisseha, R., Hohaus, T., Spahn, H., Uerlings, R., Wegener, R., Griffiths, P.T., Dinar, E., Rudich, Y., Wahner, A., 2009. Photochemical production of aerosols from real plant emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4387–4406. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4387-2009>
- Mermet, K., Sauvage, S., Dusanter, S., Salameh, T., Léonardis, T., Flaud, P.-M., Perraudin, É., Villenave, É., and Locoge, N., 2019. Optimization of a gas chromatographic unit for measuring BVOCs in ambient air, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, in review. <https://doi.org/10.5194/amt-2019-224>
- Messina, P., Lathière, J., Sindelarova, K., Vuichard, N., Granier, C., Ghattas, J., Cozic, A., Hauglustaine, D.A., 2016. Global biogenic volatile organic compound emissions in the ORCHIDEE and MEGAN models and sensitivity to key parameters. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 14169–14202. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14169-2016>
- Meusel, H., Elshorbany, Y., Kuhn, U., Bartels-Rausch, T., Reinmuth-Selzle, K., Kampf, C. J., Li, G., Wang, X., Lelieveld, J., Pöschl, U., Hoffmann, T., Su, H., Ammann, M., Cheng, Y., 2017: Light-induced protein nitration and degradation with HONO emission, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 11819–11833, <https://doi.org/10.5194/acp-17-11819-2017>.
- Meusel, H., Tamm, A., Kuhn, U., Wu, D., Leifke, A. L., Fiedler, S., Ruckteschler, N., Yordanova, P., Lang-Yona, N., Pöhlker, M., Lelieveld, J., Hoffmann, T., Pöschl, U., Su, H., Weber, B., Cheng, Y., 2018. Emission of nitrous acid from soil and biological soil crusts represents an important source of HONO in the remote atmosphere in Cyprus, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 799–813, <https://doi.org/10.5194/acp-18-799-2018>.
- Michoud, V., Sciare, J., Sauvage, S., Dusanter, S., Léonardis, T., Gros, V., Kalogridis, C., Zannoni, N., Féron, A., Petit, J.-E., Crenn, V., Baisnée, D., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Marchand, N., DeWitt, H.L., Pey, J., Colomb, A., Gheusi, F., Szidat, S., Stavroulas, I., Borbon, A., Locoge, N., 2017. Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 8837–8865. <https://doi.org/10.5194/acp-17-8837-2017>
- Miyoshi, A., Hatakeyama, S., Washida, N., 1994. OH radical- initiated photooxidation of isoprene: An estimate of global CO production. *J. Geophys. Res.* 99, 18779. <https://doi.org/10.1029/94JD01334>



- Moreaux, V., Lamaud, É., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B.E., Loustau, D., 2011. Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth. *Tree Physiol.* 31, 903–921. <https://doi.org/10.1093/treephys/tpr048>
- Möttus, M., Sulev, M., Bret, F., Lopez-lozano, R., Reinart, A., 2012. Photosynthetically Active Radiation: Measurement and Modelin. (eds) *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer, New York, NY. [https://doi-org.docelec.u-bordeaux.fr/10.1007/978-1-4419-0851-3\\_451](https://doi-org.docelec.u-bordeaux.fr/10.1007/978-1-4419-0851-3_451)
- Müller, L., Reinnig, M.-C., Naumann, K.H., Saathoff, H., Mentel, T.F., Donahue, N.M., Hoffmann, T., 2012. Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1483–1496. <https://doi.org/10.5194/acp-12-1483-2012>
- Mutzel, A., Poulain, L., Berndt, T., Iinuma, Y., Rodigast, M., Böge, O., Richters, S., Spindler, G., Sipilä, M., Jokinen, T., Kulmala, M., Herrmann, H., 2015. Highly Oxidized Multifunctional Organic Compounds Observed in Tropospheric Particles: A Field and Laboratory Study. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7754–7761. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00885>
- Nagnan, P., Clement, J.L., 1990. Terpenes from the maritime pine *Pinus pinaster*: Toxins for subterranean termites of the genus *Reticulitermes* (Isoptera: Rhinotermitidae)? *Biochem. Syst. Ecol.* 18, 13–16. [https://doi.org/10.1016/0305-1978\(90\)90025-B](https://doi.org/10.1016/0305-1978(90)90025-B)
- Nah, T., Sanchez, J., Boyd, C.M., Ng, N.L., 2016. Photochemical Aging of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene Secondary Organic Aerosol formed from Nitrate Radical Oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 50, 222–231. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04594>
- Navarro, M.A., Dusanter, S., Hites, R.A., Stevens, P.S., 2011. Radical Dependence of the Yields of Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone from the OH-Initiated Oxidation of Isoprene under NO<sub>x</sub>-Free Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 45, 923–929. <https://doi.org/10.1021/es103147w>
- Navarro, M.A., Dusanter, S., Stevens, P.S., 2013. Temperature dependence of the yields of methacrolein and methyl vinyl ketone from the OH-initiated oxidation of isoprene under NO<sub>x</sub>-free conditions. *Atmos. Env.* 79, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.032>
- Nazaroff, W.W., Weschler, C.J., 2004. Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmos. Environ.* 38, 2841–2865. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.040>
- Neeb, P., Moortgat, G.K., 1999. Formation of OH Radicals in the Gas-Phase Reaction of Propene, Isobutene, and Isoprene with O<sub>3</sub>: Yields and Mechanistic Implications. *J. Phys. Chem. A* 103, 9003–9012. <https://doi.org/10.1021/jp9903458>
- Newland, M.J., Rickard, A.R., Sherwen, T., Evans, M.J., Vereecken, L., Muñoz, A., Ródenas, M., Bloss, W.J., 2018. The atmospheric impacts of monoterpene ozonolysis on global stabilised Criegee intermediate budgets and SO<sub>2</sub> oxidation: experiment, theory and modelling. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 6095–6120. <https://doi.org/10.5194/acp-18-6095-2018>
- Ng, N.L., Chhabra, P.S., Chan, A.W.H., Surratt, J.D., Kroll, J.H., Kwan, A.J., McCabe, D.C., Wennberg, P.O., Sorooshian, A., Murphy, S.M., Dalleska, N.F., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2007. Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA)

- formation from the photooxidation of terpenes. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5159–5174. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5159-2007>
- Ng, N.L., Kwan, A.J., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Sorooshian, A., Pye, H.O.T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2008. Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO<sub>3</sub>). *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4117–4140. <https://doi.org/10.5194/acp-8-4117-2008>
- Nguyen, T.B., Tyndall, G.S., Crouse, J.D., Teng, A.P., Bates, K.H., Schwantes, R.H., Coggon, M.M., Zhang, L., Feiner, P., Miller, D.O., Skog, K.M., Rivera-Rios, J.C., Dorris, M., Olson, K.F., Koss, A., Wild, R.J., Brown, S.S., Goldstein, A.H., Gouw, J.A. de, Brune, W.H., Keutsch, F.N., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O., 2016. Atmospheric fates of Criegee intermediates in the ozonolysis of isoprene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 10241–10254. <https://doi.org/10.1039/C6CP00053C>
- Nguyen, T.L., Peeters, J., Vereecken, L., 2009. Theoretical study of the gas-phase ozonolysis of  $\beta$ -pinene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 5643–5656. <https://doi.org/10.1039/B822984H>
- Niinemets, Ü., Arneth, A., Kuhn, U., Monson, R.K., Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. The emission factor of volatile isoprenoids: stress, acclimation, and developmental responses. *Biogeosciences* 7, 2203–2223. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2203-2010>
- Niinemets, Ü., Kuhn, U., Harley, P.C., Staudt, M., Arneth, A., Cescatti, A., Ciccioli, P., Copolovici, L., Geron, C., Guenther, A., Kesselmeier, J., Lerdau, M.T., Monson, R.K., Peñuelas, J., 2011. Estimations of isoprenoid emission capacity from enclosure studies: measurements, data processing, quality and standardized measurement protocols. *Biogeosciences* 8. <https://doi.org/10.5194/bg-8-2209-2011>
- Niinemets, Ü., Loreto, F., Reichstein, M., 2004. Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends Plant Sci.* 9, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2004.02.006>
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., 1985. An FTIR study of the Cl-atom-initiated reaction of glyoxal. *Int. J. Chem. Kinet.* 17, 547–558. <https://doi.org/10.1002/kin.550170507>
- Nölscher, A.C., Williams, J., Sinha, V., Custer, T., Song, W., Johnson, A.M., Axinte, R., Bozem, H., Fischer, H., Pouvesle, N., Phillips, G., Crowley, J.N., Rantala, P., Rinne, J., Kulmala, M., Gonzales, D., Valverde-Canossa, J., Vogel, A., Hoffmann, T., Ouwersloot, H.G., Vilà-Guerau de Arellano, J., Lelieveld, J., 2012. Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010. *Atmos Chem Phys* 12, 8257–8270. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8257-2012>
- Nölscher, A.C., Yañez-Serrano, A.M., Wolff, S., de Araujo, A.C., Lavrič, J.V., Kesselmeier, J., Williams, J., 2016. Unexpected seasonality in quantity and composition of Amazon rainforest air reactivity. *Nat. Commun.* 7, 10383. <https://doi.org/10.1038/ncomms10383>
- Novelli, A., Hens, K., Tatum Ernest, C., Martinez, M., Nölscher, A.C., Sinha, V., Paasonen, P., Petäjä, T., Sipilä, M., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Phillips, G.J., Kubistin, D., Williams, J., Vereecken, L., Lelieveld, J., Harder, H., 2017. Estimating the atmospheric concentration of Criegee intermediates and their possible interference in a FAGE-LIF instrument. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 7807–7826. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7807-2017>

- Novelli, A., Vereecken, L., Lelieveld, J., Harder, H., 2014. Direct observation of OH formation from stabilised Criegee intermediates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 19941–19951. <https://doi.org/10.1039/C4CP02719A>
- Nozière, B., Barnes, I., Becker, K.-H., 1999. Product study and mechanisms of the reactions of  $\alpha$ -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 23645–23656. <https://doi.org/10.1029/1999JD900778>
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J.F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C.J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J.D., Szidat, S., Szmigielski, R., Wisthaler, A., 2015. The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chem. Rev.* 115, 3919–3983. <https://doi.org/10.1021/cr5003485>
- Oderbolz, D.C., Aksoyoglu, S., Keller, J., 2013. A comprehensive emission inventory of biogenic volatile organic compounds in Europe: improved seasonality and land-cover. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1689–1712. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1689-2013>
- Orlando, J.J., Nozière, B., Tyndall, G.S., Orzechowska, G.E., Paulson, S.E., Rudich, Y., 2000. Product studies of the OH-and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 105, 11561–11572. <https://doi.org/10.1029/2000JD900005>
- Ortega, I.K., Suni, T., Boy, M., Grönholm, T., Manninen, H.E., Nieminen, T., Ehn, M., Junninen, H., Hakola, H., Hellén, H., Valmari, T., Arvela, H., Zegelin, S., Hughes, D., Kitchen, M., Cleugh, H., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., 2012. New insights into nocturnal nucleation. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4297–4312. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4297-2012>
- Oswald, R., Behrendt, T., Ermel, M., Wu, D., Su, H., Cheng, Y., Breuninger, C., Moravek, A., Mougín, E., Delon, C., Lou-bet, B., Pommerening-Roeser, A., Soergel, M., Poeschl, U., Hoffmann, T., Andreae, M. O., Meixner, F. X., Trebs, I., 2013. HONO emissions from soil bacteria as a major source of atmospheric reactive nitrogen, *Science*, 341, 1233–1235, <https://doi.org/10.1126/science.1242266>
- Palozzi, E., Lusini, I., Cherubini, L., Hajiaghayeva, R.A., Ciccioli, P., Calfapietra, C., 2018. Differences between a deciduous and a conifer tree species in gaseous and particulate emissions from biomass burning. *Environ. Pollut.* 234, 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.080>
- Pang, X., 2015. Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency. *J. Environ. Sci.* 32, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.013>
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., Holzinger, R., 2013. Eddy covariance emission and deposition flux measurements using proton transfer reaction - time of flight - mass spectrometry (PTR-TOF-MS): comparison with PTR-MS measured vertical gradients and fluxes. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1439–1456. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1439-2013>
- Park, J.-H., Fares, S., Weber, R., Goldstein, A.H., 2014. Biogenic volatile organic compound emissions during BEARPEX 2009 measured by eddy covariance and flux–gradient similarity methods. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 231–244. <https://doi.org/10.5194/acp-14-231-2014>

- Paulson, S.E., Chung, M., Sen, A.D., Orzechowska, G., 1998. Measurement of OH radical formation from the reaction of ozone with several biogenic alkenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 25533–25539. <https://doi.org/10.1029/98JD01951>
- Paulson, S.E., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1992. Atmospheric photooxidation of isoprene part I: The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 24, 79–101. <https://doi.org/10.1002/kin.550240109>
- Peeters, J., Vereecken, L., Fantechi, G., 2001. The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of  $\alpha$ -pinene: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5489–5504. <https://doi.org/10.1039/B106555F>
- Pennington, M.R., Bzdek, B.R., DePalma, J.W., Smith, J.N., Kortelainen, A.-M., Hildebrandt Ruiz, L., Petäjä, T., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Johnston, M.V., 2013. Identification and quantification of particle growth channels during new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 10215–10225. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10215-2013>
- Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. BVOCs and global change. *Trends Plant Sci.* 15, 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.005>
- Perraud, V., Bruns, E.A., Ezell, M.J., Johnson, S.N., Greaves, J., Finlayson-Pitts, B.J., 2010. Identification of Organic Nitrates in the NO<sub>3</sub> Radical Initiated Oxidation of  $\alpha$ -Pinene by Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5887–5893. <https://doi.org/10.1021/es1005658>
- Perring, A.E., Wisthaler, A., Graus, M., Wooldridge, P.J., Lockwood, A.L., Mielke, L.H., Shepson, P.B., Hansel, A., Cohen, R.C., 2009. A product study of the isoprene+NO<sub>3</sub> reaction. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4945–4956. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4945-2009>
- Petäjä, T., Mauldin, I.I.I., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., Kulmala, M., 2009. Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7435–7448. <https://doi.org/10.5194/acp-9-7435-2009>
- Peräkylä, O., Vogt, M., Tikkanen, O.-P., Laurila, T., Kajos, M. K., Rantala, P. A., Patokoski, J., Aalto, J., Yli-Juuti, T., Ehn, M., Sipilä, M., Paasonen, P., Rissanen, M., Nieminen, T., Taipale, R., Keronen, P., Lappalainen, H. K., Ruuskanen, T. M., Rinne, J., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Bäck, J., and Petäjä, T., 2014. Monoterpenes' oxidation capacity and rate over a boreal forest: temporal variation and connection to growth of newly formed particles. *Boreal Environ. Res.*, 19, 293–310.
- Pillai, P., Khlystov, A., Walker, J., Aneja, V., 2013. Observation and Analysis of Particle Nucleation at a Forest Site in Southeastern US. *Atmosphere* 4, 72–93. <https://doi.org/10.3390/atmos4020072>
- Pio, C.A., Valente, A.A., 1998. Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forests. *Atmos. Environ.* 32, 683–691. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00327-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00327-0)
- Pitts, J. N., Sanhueza, E., Atkinson, R., Carter, W. P. L., Winer, A. M., Harris, G. W., Plum, C. N., 1984. An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers, *Int. J. Chem. Kinet.*, XVI, 919–939, <https://doi.org/10.1002/kin.550160712>
- Platt, U., Hönniger, G., 2003. The role of halogen species in the troposphere. *Chemosphere, Naturally Produced Organohalogen* 52, 325–338. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00216-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00216-9)

- Plewka, A., Gnauk, T., Brüggemann, E., Herrmann, H., 2006. Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany. *Atmos. Environ.* 40, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.090>
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- Praplan, A.P., Schobesberger, S., Bianchi, F., Rissanen, M.P., Ehn, M., Jokinen, T., Junninen, H., Adamov, A., Amorim, A., Dommen, J., Duplissy, J., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Krapf, M., Kürten, A., Lehtipalo, K., Riccobono, F., Rondo, L., Sarnela, N., Simon, M., Tomé, A., Tröstl, J., Winkler, P.M., Williamson, C., Ye, P., Curtius, J., Baltensperger, U., Donahue, N.M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., 2015. Elemental composition and clustering behaviour of  $\alpha$ -pinene oxidation products for different oxidation conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4145–4159. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4145-2015>
- Presto, A.A., Donahue, N.M., 2004. Ozonolysis Fragment Quenching by Nitrate Formation: The Pressure Dependence of Prompt OH Radical Formation. *J. Phys. Chem. A* 108, 9096–9104. <https://doi.org/10.1021/jp047162s>
- Pryor, S.C., Barthelmie, R.J., Sørensen, L.L., McGrath, J.G., Hopke, P., Petäjä, T., 2011. Spatial and vertical extent of nucleation events in the Midwestern USA: insights from the Nucleation In ForesTs (NIFTy) experiment. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1641–1657. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1641-2011>
- Pugh, T. a. M., MacKenzie, A.R., Hewitt, C.N., Langford, B., Edwards, P.M., Furneaux, K.L., Heard, D.E., Hopkins, J.R., Jones, C.E., Karunaharan, A., Lee, J., Mills, G., Misztal, P., Moller, S., Monks, P.S., Whalley, L.K., 2010. Simulating atmospheric composition over a South-East Asian tropical rainforest: performance of a chemistry box model. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 279–298. <https://doi.org/10.5194/acp-10-279-2010>
- Raven, P., Losos, J., Johnson, G., Singer, S., 2010. Structure de la cellule, in: *Biologie, LMD Sciences*. pp. 79–104.
- Reissell, A., Harry, C., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 1999. Formation of acetone from the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of a series of monoterpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 13869–13879. <https://doi.org/10.1029/1999JD900198>
- Ren, Y., Grosselin, B., Daële, V., Mellouki, A., 2017. Investigation of the reaction of ozone with isoprene, methacrolein and methyl vinyl ketone using the HELIOS chamber. *Faraday Discuss.* 200, 289–311. <https://doi.org/10.1039/C7FD00014F>
- Renard, P., Tlili, S., Ravier, S., Quivet, E., Monod, A., 2016. Aqueous phase oligomerization of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyls and acids investigated using ion mobility spectrometry coupled to mass spectrometry (IMS-MS). *Atmos. Environ.* 130, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.060>
- Riba, M.L., Tathy, J.P., Tsiropoulos, N., Monsarrat, B., Torres, L., 1987. Diurnal variation in the concentration of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene in the landes forest (France). *Atmospheric Environ.* 1967 21, 191–193. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90285-X](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90285-X)

- Rickard, A.R., Johnson, D., McGill, C.D., Marston, G., 1999. OH Yields in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Alkenes. *J. Phys. Chem. A* 103, 7656–7664. <https://doi.org/10.1021/jp9916992>
- Riva, M., Budisulistiorini, S.H., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J.D., 2016. Chemical characterization of secondary organic aerosol constituents from isoprene ozonolysis in the presence of acidic aerosol. *Atmos. Environ.*, 130, 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.027>
- Rollins, A.W., Kiendler-Scharr, A., Fry, J.L., Brauers, T., Brown, S.S., Dorn, H.-P., Dubé, W.P., Fuchs, H., Mensah, A., Mentel, T.F., Rohrer, F., Tillmann, R., Wegener, R., Wooldridge, P.J., Cohen, R.C., 2009. Isoprene oxidation by nitrate radical: alkyl nitrate and secondary organic aerosol yields. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 6685–6703. <https://doi.org/10.5194/acp-9-6685-2009>
- Roukos, J., Plaisance, H., Leonardis, T., Bates, M., Locoge, N., 2009. Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air. *J. Chromatogr. A* 1216, 8642–8651. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.018>
- Ruppert, J., Thomas, C., Foken, T., 2006. Scalar Similarity for Relaxed Eddy Accumulation Methods. *Bound.-Layer Meteorol.* 120, 39–63. <https://doi.org/10.1007/s10546-005-9043-3>
- Ruppert, L., Becker, K.-H., Nozière, B., Spittler, M., 1999. Development of monoterpene oxidation mechanisms: results from laboratory and smog chamber studies. Borrell PM Borrell P Eds *Transp. Chem. Transform. Troposphere Proc. EUROTRAC-2 Symp.* '98, WIT press, Southampton, UK, 63–68.
- Ruppert, L., Heinz Becker, K., 2000. A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C5-unsaturated diols. *Atmos. Environ.* 34, 1529–1542. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00408-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00408-2)
- Ruuskanen, T.M., Müller, M., Schnitzhofer, R., Karl, T., Graus, M., Bamberger, I., Hörtnagl, L., Brilli, F., Wohlfahrt, G., Hansel, A., 2011. Eddy covariance VOC emission and deposition fluxes above grassland using PTR-TOF. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 611–625. <https://doi.org/10.5194/acp-11-611-2011>
- Ruzicka, L., 1953. The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia* 9, 357–367. <https://doi.org/10.1007/BF02167631>
- Saiz-Lopez, A., Glasow, R. von, 2012. Reactive halogen chemistry in the troposphere. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6448–6472. <https://doi.org/10.1039/C2CS35208G>
- Sakamaki, F., Hatakeyama, S., and Akimoto, H., 1983. Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber, *Int. J. Chem. Kinet.*, XV, 1013–1029, <https://doi.org/10.1002/kin.550151006>.
- Sareen, N., Carlton, A.G., Surratt, J.D., Gold, A., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F.D., Mohr, C., Thornton, J.A., Zhang, Z., Lim, Y.B., Turpin, B.J., 2016. Identifying precursors and aqueous organic aerosol formation pathways during the SOAS campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 14409–14420. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14409-2016>
- Sarkar, C., Sinha, V., Kumar, V., Rupakheti, M., Panday, A., Mahata, K.S., Rupakheti, D., Kathayat, B., Lawrence, M.G., 2016. Overview of VOC emissions and chemistry from PTR-TOF-MS measurements during the SusKat-ABC campaign: high acetaldehyde,

- isoprene and isocyanic acid in wintertime air of the Kathmandu Valley. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3979–4003. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3979-2016>
- Sarrafzadeh, M., Wildt, J., Pullinen, I., Springer, M., Kleist, E., Tillmann, R., Schmitt, S.H., Wu, C., Mentel, T.F., Zhao, D., Hastie, D.R., Kiendler-Scharr, A., 2016. Impact of NO<sub>x</sub> and OH on secondary organic aerosol formation from  $\beta$ -pinene photooxidation. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 11237–11248. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11237-2016>
- Schade, G.W., Goldstein, A.H., Lamanna, M.S., 1999. Are monoterpene emissions influenced by humidity? *Geophys. Res. Lett.* 26, 2187–2190. <https://doi.org/10.1029/1999GL900444>
- Schwantes, R.H., Teng, A.P., Nguyen, T.B., Coggon, M.M., Crouse, J.D., St. Clair, J.M., Zhang, X., Schilling, K.A., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O., 2015. Isoprene NO<sub>3</sub> Oxidation Products from the RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> Pathway. *J. Phys. Chem. A* 119, 10158–10171. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06355>
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., 2007. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmos. Environ.* 41, 2477–2499. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.029>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2. ed. ed. Wiley, Hoboken, NJ.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Noone, K., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. AIP.
- Sheppard, P.A., 1963. Atmospheric tracers and the study of the general circulation of the atmosphere. *Rep. Prog. Phys.* 26, 213–267. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/26/1/307>
- Shu, Y., Atkinson, R., 1995. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 100, 7275–7281. <https://doi.org/10.1029/95JD00368>
- Shu, Y., Atkinson, R., 1994. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of Terpenes and OH radical formation from the O<sub>3</sub> reactions with Sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 1193–1205. <https://doi.org/10.1002/kin.550261207>
- Simon, V., Clement, B., Riba, M.-L., Torres, L., 1994. The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 99, 16501–16510. <https://doi.org/10.1029/94JD00785>
- Simon, V., Dumergues, L., Ponche, J.-L., Torres, L., 2006. The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Sci. Total Environ.* 372, 164–182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.08.019>
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 9317–9341. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>
- Singer, B.C., Destailats, H., Hodgson, A.T., Nazaroff, W.W., 2006. Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids. *Indoor Air* 16, 179–191. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00414.x>

- Sinha, V., Williams, J., Crowley, J.N., Lelieveld, J., 2008. The Comparative Reactivity Method – a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 2213–2227. <https://doi.org/10.5194/acp-8-2213-2008>
- Sinha, V., Williams, J., Lelieveld, J., Ruuskanen, T.M., Kajos, M.K., Patokoski, J., Hellen, H., Hakola, H., Mogensen, D., Boy, M., Rinne, J., Kulmala, M., 2010. OH Reactivity Measurements within a Boreal Forest: Evidence for Unknown Reactive Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6614–6620. <https://doi.org/10.1021/es101780b>
- Sipilä, M., Jokinen, T., Berndt, T., Richters, Alam, M.S., Rickard, A.R., Camredon, M., Wyche, K.P., Carr, T., Hornsby, K.E., Monks, P.S., Bloss, W.J., 2013. Radical Product Yields from the Ozonolysis of Short Chain Alkenes under Atmospheric Boundary Layer Conditions. *J. Phys. Chem. A* 117, 12468–12483. <https://doi.org/10.1021/jp408745h>
- Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Chan, A.W.H., Vermeulen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2008. Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *J. Phys. Chem. A* 112, 8345–8378. <https://doi.org/10.1021/jp802310p>
- Svenningsson, B., Arneth, A., Hayward, S., Holst, T., Massling, A., Swietlicki, E., Hirsikko, A., Junninen, H., Riipinen, I., Vana, M., Maso, M.D., Hussein, T., Kulmala, M., 2008. Aerosol particle formation events and analysis of high growth rates observed above a subarctic wetland–forest mosaic. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 60, 353–364. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00351.x>
- Sipilä, M., Jokinen, T., Berndt, T., Richters, S., Makkonen, R., Donahue, N.M., Mauldin III, R.L., Kurtén, T., Paasonen, P., Sarnela, N., Ehn, M., Junninen, H., Rissanen, M.P., Thornton, J., Stratmann, F., Herrmann, H., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Petäjä, T., 2014b. Reactivity of stabilized Criegee intermediates (sCIs) from isoprene and monoterpene ozonolysis toward SO<sub>2</sub> and organic acids. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 12143–12153. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12143-2014>
- Skov, H., Hjorth, J., Lohse, C., Jensen, N.R., Restelli, G., 1992. Products and mechanisms of the reactions of the nitrate radical (NO<sub>3</sub>) with isoprene, 1,3-butadiene and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene in air. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 26, 2771–2783. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90015-D](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90015-D)
- Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2005. Probability of nucleation events and aerosol particle concentration in different air mass types arriving at Hyytiälä, southern Finland, based on back trajectories analysis. *Boreal Environ. Res.* 10, 479–491.
- Solmon, F., Sarrat, C., Serça, D., Tulet, P., Rosset, R., 2004. Isoprene and monoterpenes biogenic emissions in France: modeling and impact during a regional pollution episode. *Atmos. Environ.* 38, 3853–3865. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.054>
- Spaulding, R.S., Schade, G.W., Goldstein, A.H., Charles, M.J., 2003. Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108, 4247. <https://doi.org/10.1029/2002JD002478>



- Spicer, C.W., Chapman, E.G., Finlayson-Pitts, B.J., Plastridge, R.A., Hubbe, J.M., Fast, J.D., Berkowitz, C.M., 1998. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* 394, 353–356. <https://doi.org/10.1038/28584>
- Spittler, M., Barnes, I., Bejan, I., Brockmann, K.J., Benter, Th., Wirtz, K., 2006. Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and  $\alpha$ -pinene: Product and SOA formation. *Atmos. Environ., Regional biogenic emissions of reactive volatile organic compounds (BVOC) from forests: Process studies, modelling and validation experiments (BEWA2000)* 40, 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.093>
- Spivakovsky, C.M., Logan, J.A., Montzka, S.A., Balkanski, Y.J., Foreman-Fowler, M., Jones, D.B.A., Horowitz, L.W., Fusco, A.C., Brenninkmeijer, C. a. M., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., 2000. Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 105, 8931–8980. <https://doi.org/10.1029/1999JD901006>
- Sprengnether, M., Donahue, N.M., Anderson, J.G., 2002. Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO. *J. Geophys. Res.* 107. <https://doi.org/10.1029/2001JD000716>
- Steiner, A.H., Goldstein, A.L., 2007. Chapter 3: Biogenic VOCs, in: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. John Wiley & Sons, pp. 82–128.
- Stirnweis, L., Marcolli, C., Dommen, J., Barmet, P., Frege, C., Platt, S. M., Bruns, E. A., Krapf, M., Slowik, J. G., Wolf, R., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., and El-Haddad, I, 2017. Assessing the influence of NO<sub>x</sub> concentrations and relative humidity on secondary organic aerosol yields from  $\alpha$ -pinene photo-oxidation through smog chamber experiments and modelling calculations, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5035–5061. <https://doi.org/10.5194/acp-17-5035-2017>
- Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Naeuls, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., 2013. IPCC, 2013: 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. IPCC, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Chan, A.W.H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2008. Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *J. Phys. Chem. A* 112, 8345–8378. <https://doi.org/10.1021/jp802310p>
- Tan, D., Faloon, I., Simpas, J.B., Brune, W., Shepson, P.B., Couch, T.L., Sumner, A.L., Carroll, M.A., Thornberry, T., Apel, E., Riemer, D., Stockwell, W., 2001. HO<sub>x</sub> budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 106, 24407–24427. <https://doi.org/10.1029/2001JD900016>
- Tani, A., Hayward, S., Hewitt, C.N., 2003. Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *Int. J. Mass Spectrom.*, In Memoriam of Werner Lindinger 223, 561–578. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00880-1](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00880-1)
- Taraborrelli, D., Lawrence, M.G., Crowley, J.N., Dillon, T.J., Gromov, S., Groß, C.B.M., Vereecken, L., Lelieveld, J., 2012. Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests. *Nat. Geosci.* 5, 190–193. <https://doi.org/10.1038/ngeo1405>

- Tholl, D., 2015. Biosynthesis and biological functions of terpenoids in plants. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 148, 63–106. [https://doi.org/10.1007/10\\_2014\\_295](https://doi.org/10.1007/10_2014_295)
- Tholl, D., 2006. Terpene synthases and the regulation, diversity and biological roles of terpene metabolism. *Curr. Opin. Plant Biol.* 9, 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2006.03.014>
- Timerghazin, Q.K., Ariya, P.A., 2001. Kinetics of the gas-phase reaction of atomic chlorine with selected monoterpenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3981–3986. <https://doi.org/10.1039/B101380G>
- Tröstl, J., Chuang, W.K., Gordon, H., Heinritzi, M., Yan, C., Molteni, U., Ahlm, L., Frege, C., Bianchi, F., Wagner, R., Simon, M., Lehtipalo, K., Williamson, C., Craven, J.S., Duplissy, J., Adamov, A., Almeida, J., Bernhammer, A.-K., Breitenlechner, M., Brilke, S., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Gysel, M., Hansel, A., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lawler, M., Leiminger, M., Mathot, S., Möhler, O., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Piel, F.M., Miettinen, P., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Sengupta, K., Sipilä, M., Smith, J.N., Steiner, G., Tomè, A., Virtanen, A., Wagner, A.C., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Carslaw, K.S., Curtius, J., Dommen, J., Kirkby, J., Kulmala, M., Riipinen, I., Worsnop, D.R., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2016. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature* 533, 527–531. <https://doi.org/10.1038/nature18271>
- Tuazon, E.C., Atkinson, R., 1990. A product study of the gas-phase reaction of Isoprene with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 1221–1236. <https://doi.org/10.1002/kin.550221202>
- Tunved, P., Hansson, H.-C., Kerminen, V.-M., Ström, J., Maso, M.D., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Aalto, P.P., Komppula, M., Kulmala, M., 2006. High Natural Aerosol Loading over Boreal Forests. *Science* 312, 261–263. <https://doi.org/10.1126/science.1123052>
- van Eijck, A., Opatz, T., Taraborrelli, D., Sander, R., Hoffmann, T., 2013. New tracer compounds for secondary organic aerosol formation from β-caryophyllene oxidation. *Atmos. Environ.* 80, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.060>
- Vereecken, L., Harder, H., Novelli, A., 2012. The reaction of Criegee intermediates with NO, RO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub>, and their fate in the atmosphere. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 14682–14695. <https://doi.org/10.1039/C2CP42300F>
- Vereecken, L., Novelli, A., Taraborrelli, D., 2017. Unimolecular decay strongly limits the atmospheric impact of Criegee intermediates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 31599–31612. <https://doi.org/10.1039/C7CP05541B>
- Vereecken, L., Peeters, J., 2012. A theoretical study of the OH-initiated gas-phase oxidation mechanism of β-pinene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>): first generation products. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 3802–3815. <https://doi.org/10.1039/C2CP23711C>
- Vranova, E., Schmid, D.C., Gruissem, W., 2013. Network Analysis of the MVA and MEP Pathways for Isoprenoid Synthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* 64, 665–700. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-050312-120116>

- Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Crutzen, P.J., Lelieveld, J., Perner, D., Berresheim, H., Baboukas, E., 2004. Role of the NO<sub>3</sub> radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign. *Atmospheric Chem. Phys.* 4, 169–182. <https://doi.org/10.5194/acp-4-169-2004>
- Waked, A., Sauvage, S., Borbon, A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M.-P., Léonardis, T., Locoge, N., 2016. Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France. *Atmos. Environ.* 141, 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.059>
- Wängberg, I., Barnes, I., Becker, K.H., 1997. Product and Mechanistic Study of the Reaction of NO<sub>3</sub> Radicals with  $\alpha$ -Pinene. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2130–2135. <https://doi.org/10.1021/es960958n>
- Wayne, R.P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J.P., Canosa-Mas, C.E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., Sidebottom, H., 1991. The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmos. Environ. Part Gen.* 25, 1–203. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90192-A](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90192-A)
- Weber, B., Wu, D., Tamm, A., Ruckteschler, N., Rodriguez-Caballero, E., Steinkamp, J., Meusel, H., Elbert, W., Behrendt, T., Soergel, M., Cheng, Y., Crutzen, P. J., Su, H., Pöschl, U., 2015. Biological soil crusts accelerate the nitrogen cycle through large NO and HONO emissions in drylands, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 112, 15384–15389, <https://doi.org/10.1073/pnas.1515818112>.
- Wehner, B., Siebert, H., Stratmann, F., Tuch, T., Wiedensohler, A., Petäjä, T., Dal Maso, M., Kulmala, M., 2007. Horizontal homogeneity and vertical extent of new particle formation events. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 59, 362–371. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00260.x>
- Wennberg, P.O., Bates, K.H., Crouse, J.D., Dodson, L.G., McVay, R.C., Mertens, L.A., Nguyen, T.B., Praske, E., Schwantes, R.H., Smarte, M.D., St Clair, J.M., Teng, A.P., Zhang, X., Seinfeld, J.H., 2018. Gas-Phase Reactions of Isoprene and Its Major Oxidation Products. *Chem. Rev.* 118, 3337–3390. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00439>
- Winterhalter, R., Herrmann, F., Kanawati, B., Lam Nguyen, T., Peeters, J., Vereecken, L., K. Moortgat, G., 2009. The gas-phase ozonolysis of  $\beta$ -caryophyllene (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>). Part I: an experimental study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 4152–4172. <https://doi.org/10.1039/B817824K>
- Winterhalter, R., Neeb, P., Grossmann, D., Kolloff, A., Horie, O., Moortgat, G., 2000. Products and Mechanism of the Gas Phase Reaction of Ozone with  $\beta$ -Pinene. *J. Atmos. Chem.* 35, 165–197. <https://doi.org/10.1023/A:1006257800929>
- Wisthaler, A., Jensen, N.R., Winterhalter, R., Lindinger, W., Hjorth, J., 2001. Measurements of acetone and other gas phase product yields from the OH-initiated oxidation of terpenes by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Atmos. Environ.* 35, 6181–6191. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00385-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00385-5)
- Wolfe, G.M., Cantrell, C., Kim, S., Mauldin III, R.L., Karl, T., Harley, P., Turnipseed, A., Zheng, W., Flocke, F., Apel, E.C., Hornbrook, R.S., Hall, S.R., Ullmann, K., Henry, S.B., DiGangi, J.P., Boyle, E.S., Kaser, L., Schnitzhofer, R., Hansel, A., Graus, M., Nakashima, Y., Kajii, Y., Guenther, A., Keutsch, F.N., 2014. Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest. *Atmos Chem Phys* 14, 4715–4732. <https://doi.org/10.5194/acp-14-4715-2014>

- Yáñez-Serrano, A.M., Nölscher, A.C., Bourtsoukidis, E., Gomes Alves, E., Ganzeveld, L., Bonn, B., Wolff, S., Sa, M., Yamasoe, M., Williams, J., Andreae, M.O., Kesselmeier, J., 2018. Monoterpene chemical speciation in a tropical rainforest: variation with season, height, and time of day at the Amazon Tall Tower Observatory (ATTO). *Atmos. Chem. Phys.* 18, 3403–3418. <https://doi.org/10.5194/acp-18-3403-2018>
- Yu, F., Luo, G., Pryor, S.C., Pillai, P.R., Lee, S.H., Ortega, J., Schwab, J.J., Hallar, A.G., Leaitch, W.R., Aneja, V.P., Smith, J.N., Walker, J.T., Hogrefe, O., Demerjian, K.L., 2015. Spring and summer contrast in new particle formation over nine forest areas in North America. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 13993–14003. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13993-2015>
- Yu, J., Cocker, D.R., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999. Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *J. Atmos. Chem.* 34, 207–258. <https://doi.org/10.1023/A:1006254930583>
- Zagrobelny, M., Bak, S., Møller, B.L., 2008. Cyanogenesis in plants and arthropods. *Phytochemistry* 69, 1457–1468. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2008.02.019>
- Zagrobelny, M., Møller, B.L., 2011. Cyanogenic glucosides in the biological warfare between plants and insects: The Burnet moth-Birdsfoot trefoil model system. *Phytochemistry, Plant-Insect Interactions* 72, 1585–1592. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2011.02.023>
- Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Sarda, R., Bonsang, B., Kalogridis, C., Preunkert, S., Legrand, M., Jambert, C., Boissard, C., others, 2016. OH reactivity and concentrations of biogenic volatile organic compounds in a Mediterranean forest of downy oak trees. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 1619–1636. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1619-2016>
- Zannoni, N., Gros, V., Sarda Esteve, R., Kalogridis, C., Michoud, V., Dusanter, S., Sauvage, S., Locoge, N., Colomb, A., Bonsang, B., 2017. Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean Basin. *Atmos Chem Phys* 17, 12645–12658. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12645-2017>
- Zhang, D., Zhang, R., 2005. Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene: Kinetics and mechanism. *J. Chem. Phys.* 122, 114308. <https://doi.org/10.1063/1.1862616>
- Zhang, J., Huff Hartz, K.E., Pandis, S.N., Donahue, N.M., 2006. Secondary Organic Aerosol Formation from Limonene Ozonolysis: Homogeneous and Heterogeneous Influences as a Function of  $\text{NO}_x$ . *J. Phys. Chem. A* 110, 11053–11063. <https://doi.org/10.1021/jp062836f>

## Annexes

### Annexe 1

#### Spectre d'absorption des chlorophylles a et b

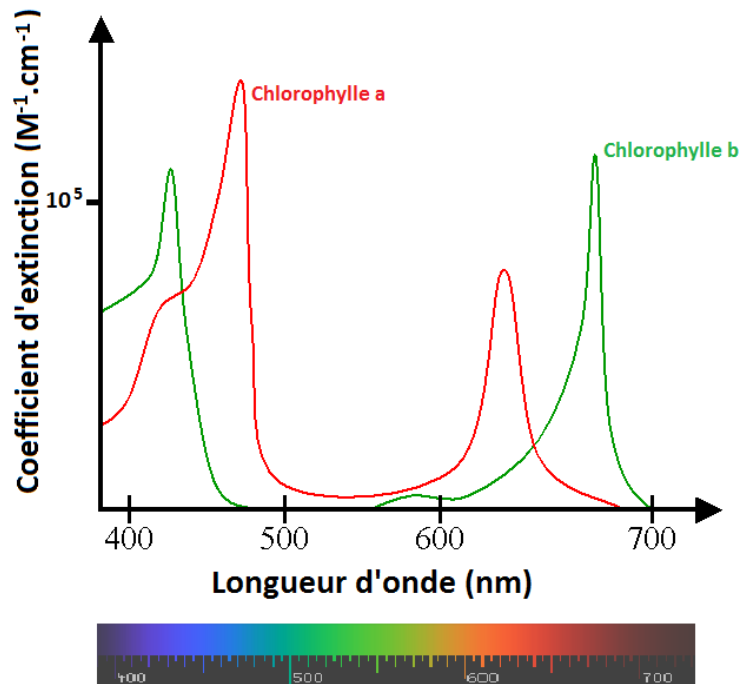


Figure A1 - 1. Spectres d'absorption de la chlorophylle a et b.

## Annexe 2

### Schéma réactionnel d'une sélection de terpènes avec l'ozone

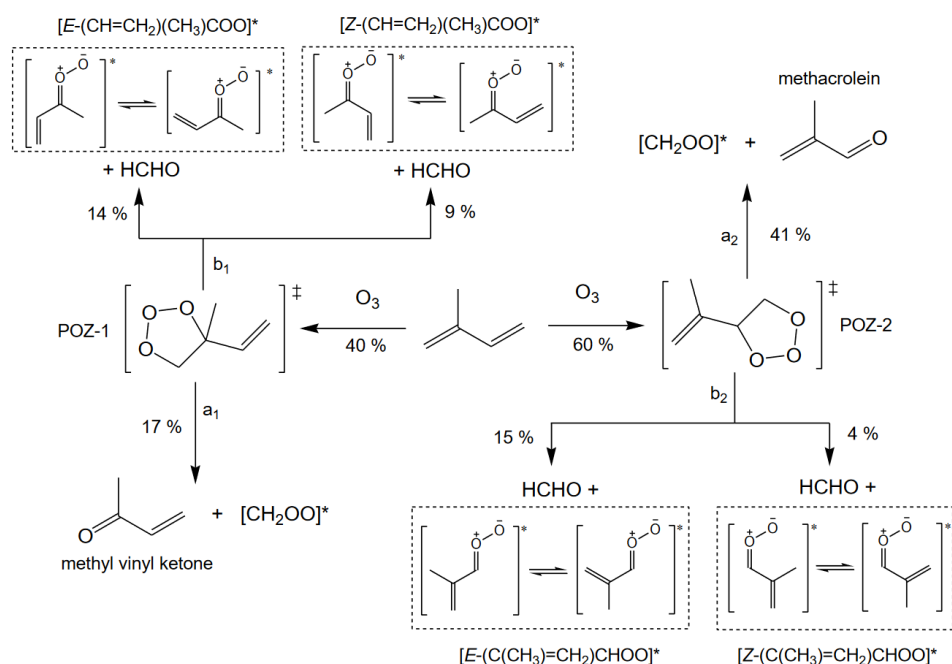


Figure A2 - 1. Schéma du début du mécanisme d'ozonolyse de l'isoprène selon Nguyen et al (2016)

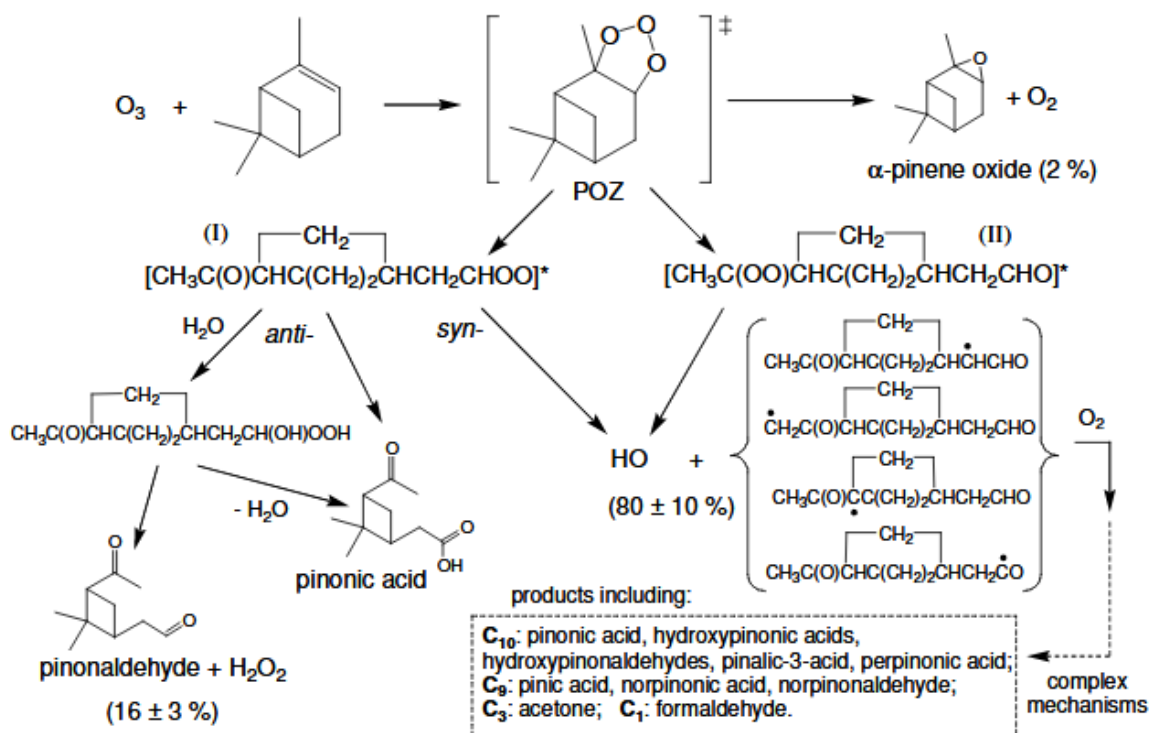


Figure A2 - 2. Schéma réactionnel de l'oxydation du  $\alpha$ -pinène initié par l'ozone (IUPAC, 2019)



### Annexe 3

## Constantes de vitesses utilisées pour le calcul des temps de résidence des COV

Tableau A3 - 1. Constantes de vitesse de réaction d'une sélection de COV avec le radical OH, l'ozone, le radical nitrate et le radical chlore ( $\text{cm}^3 \text{molécules}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

	OH ( $\times 10^{-11}$ )	O <sub>3</sub> ( $\times 10^{-18}$ )	NO <sub>3</sub> ( $\times 10^{-14}$ )	Cl ( $\times 10^{-10}$ )
Isoprène	10 <sup>a</sup>	12,8 <sup>a</sup>	65 <sup>a</sup>	5,1 <sup>b</sup>
$\alpha$ -Terpinène	35 <sup>a</sup>	19000 <sup>a</sup>	18000 <sup>a</sup>	
$\alpha$ -Phellandrène	32 <sup>a</sup>	2900 <sup>a</sup>	7300 <sup>a</sup>	
$\beta$ -Ocimène	25,2 <sup>c</sup>	510 <sup>a</sup>	2200 <sup>a</sup>	
Terpinolène	22 <sup>a</sup>	1600 <sup>a</sup>	9700 <sup>a</sup>	
Myrcène	21,5 <sup>c</sup>	470 <sup>a</sup>	1100 <sup>a</sup>	6,6 <sup>b</sup>
$\beta$ -Phellandrène	17 <sup>a</sup>	52 <sup>a</sup>		
$\gamma$ -Terpinène	17 <sup>c</sup>	160 <sup>a</sup>	2900 <sup>a</sup>	10,4 <sup>d</sup>
Sabinène	11,7 <sup>e</sup>	83 <sup>a</sup>	1000 <sup>a</sup>	
Limonène	16,5 <sup>a</sup>	220 <sup>a</sup>	1200 <sup>a</sup>	6,4 <sup>b</sup>
$\Delta^3$ -Carène	8,8 <sup>f</sup>	49 <sup>a</sup>	910 <sup>a</sup>	5,6 <sup>b</sup>
2-Carène	8 <sup>f</sup>	240 <sup>a</sup>	2000 <sup>a</sup>	5,8 <sup>d</sup>
$\beta$ -pinène	7,6 <sup>a</sup>	19 <sup>a</sup>	250 <sup>a</sup>	5,3 <sup>b</sup>
$\alpha$ -pinène	5,3 <sup>a</sup>	96 <sup>a</sup>	620 <sup>a</sup>	5,3 <sup>d</sup>
Camphène	5,3 <sup>e</sup>	0,5 <sup>a</sup>	66 <sup>a</sup>	3,3 <sup>g</sup>
p-Cymène	1,5 <sup>f</sup>	<0,05 <sup>a</sup>	0,099 <sup>f</sup>	2,1 <sup>b</sup>
Linalool	15,9 <sup>h</sup>	430 <sup>h</sup>	1120 <sup>h</sup>	
Eucalyptol	1,11 <sup>f</sup>	<0,15 <sup>i</sup>	0,0017 <sup>f</sup>	
$\alpha$ -humulène	29 <sup>a</sup>	12000 <sup>a</sup>	3500 <sup>j</sup>	
$\beta$ -Caryophyllène	20 <sup>a</sup>	12000 <sup>a</sup>	1900 <sup>a</sup>	
$\alpha$ -copaène	6,7 <sup>a</sup>	150 <sup>a</sup>	1600 <sup>j</sup>	
$\alpha$ -cedrène	6,7 <sup>a</sup>	29 <sup>k</sup>	820 <sup>j</sup>	
Longifolène	4,7 <sup>a</sup>	<0,5 <sup>a</sup>	390 <sup>l</sup>	
Pinonaldéhyde	3,9 <sup>a</sup>	<0,02 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	
MACR	2,9 <sup>a</sup>	1,2 <sup>a</sup>	0,34 <sup>a</sup>	
MVK	2 <sup>a</sup>	5,2 <sup>a</sup>	<0,06 <sup>a</sup>	2,0 <sup>b</sup>
Nopinone	1,7 <sup>h</sup>	-	-	
Acétaldéhyde	1,5 <sup>a</sup>		0,27 <sup>m</sup>	0,8 <sup>n</sup>
Formaldéhyde	0,28 <sup>a</sup>			0,021 <sup>n</sup>
Glyoxal	0,115 <sup>o</sup>			0,38 <sup>p</sup>



Tableau A3 – 1. (suite)

	<b>OH (x10<sup>-11</sup>)</b>	<b>O<sub>3</sub> (x10<sup>-18</sup>)</b>	<b>NO<sub>3</sub> (x10<sup>-14</sup>)</b>	<b>Cl (x10<sup>-10</sup>)</b>
Toluène	0,6 <sup>a</sup>		0,0078 <sup>a</sup>	0,60 <sup>q</sup>
1,2,4-Triméthylbenzène	3,16 <sup>r</sup>		0,18 <sup>s</sup>	
Benzène	0,12 <sup>t</sup>		<0,003 <sup>s</sup>	
Méthanol	0,09 <sup>a</sup>		0,013 <sup>n</sup>	0,55 <sup>n</sup>
Ethanol	0,32 <sup>a</sup>		<0,2 <sup>n</sup>	1 <sup>n</sup>
n-butanol	0,58 <sup>a</sup>			1,6 <sup>n</sup>
Ethène	0,78 <sup>a</sup>	1,6 <sup>a</sup>	0,021 <sup>n</sup>	0,9 <sup>n</sup>
Propène	2,9 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>	0,95 <sup>n</sup>	2,8 <sup>n</sup>
trans-2-butène	6,4 <sup>a</sup>	190 <sup>a</sup>		
Propane	0,11 <sup>a</sup>		<0,007 <sup>n</sup>	1,4 <sup>n</sup>
n-butane	0,24 <sup>u</sup>		0,0046 <sup>n</sup>	2,2 <sup>n</sup>

<sup>a</sup> IUPAC (2019)

<sup>b</sup> Finlayson-Pitts et al. (1999)

<sup>c</sup> Atkinson (1986)

<sup>d</sup> Timerghazin et Ariya (2001)

<sup>e</sup> Atkinson (1990)

<sup>f</sup> Corchnoy et Atkinson (1990)

<sup>g</sup> Gaona-Colmán et al. (2018)

<sup>h</sup> Atkinson et al. (1995)

<sup>i</sup> Atkinson et al. (1990)

<sup>j</sup> Shu et Atkinson (1995)

<sup>k</sup> Shu et Atkinson (1994)

<sup>l</sup> Canosa-Mas et al. (1999)

<sup>m</sup> D'Anna et al. (2001)

<sup>n</sup> Atkinson et al. (2006)

<sup>o</sup> Plum et al. (1983)

<sup>p</sup> Niki et al. (1985)

<sup>q</sup> Atkinson et Aschmann (1985)

<sup>r</sup> Bohn et Zetzsch (2012)

<sup>s</sup> Atkinson (1991)

<sup>t</sup> Buth et al. (1992)

<sup>u</sup> Atkinson et Arey (2003)

## Annexe 4

### Schéma de principe des analyseurs d'ozone, de $\text{NO}_x$ et de $\text{NO}_2$ et configuration des PTR-ToF-MS déployés lors de la campagne Landex épisode 1 2017

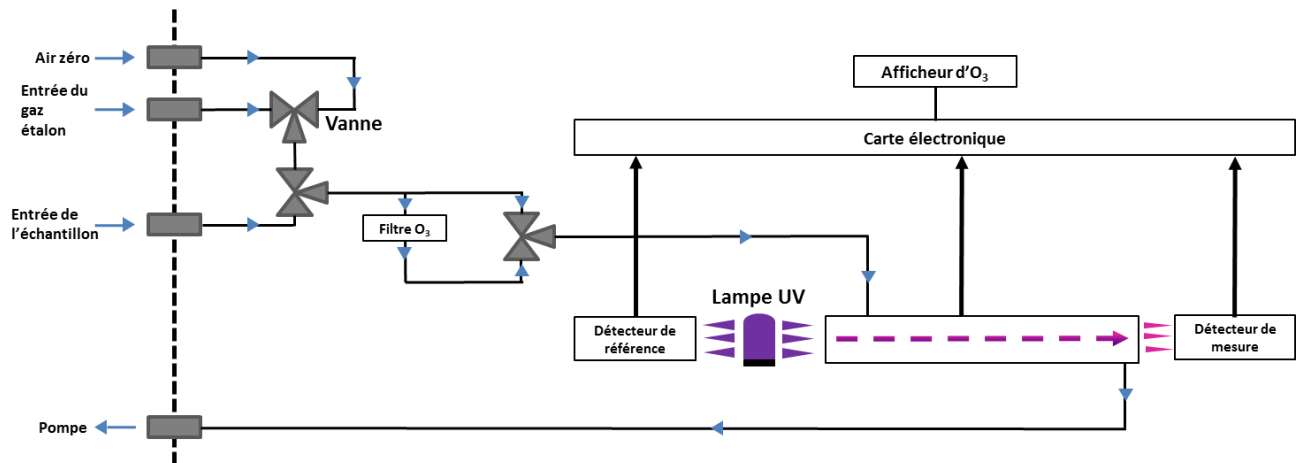


Figure A4 - 1. Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'ozone à l'absorption UV (APOA 370, HORIBA) (Kammer, 2016)

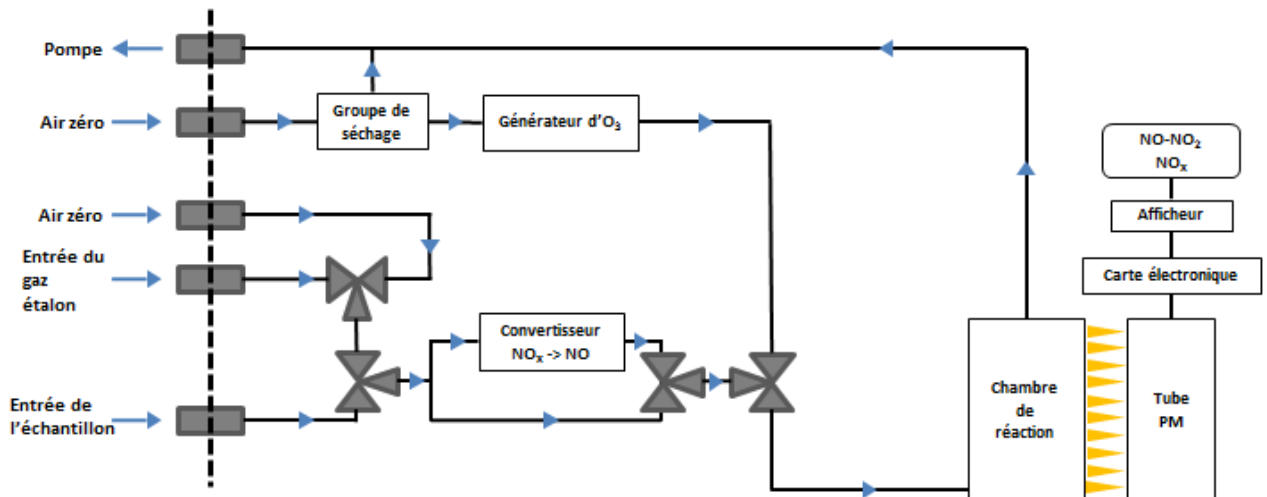


Figure A4 - 2 . Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxydes d'azote à chimiluminescence (APNA 370, HORIBA) (Kammer, 2016). PM : Photo-multiplieur

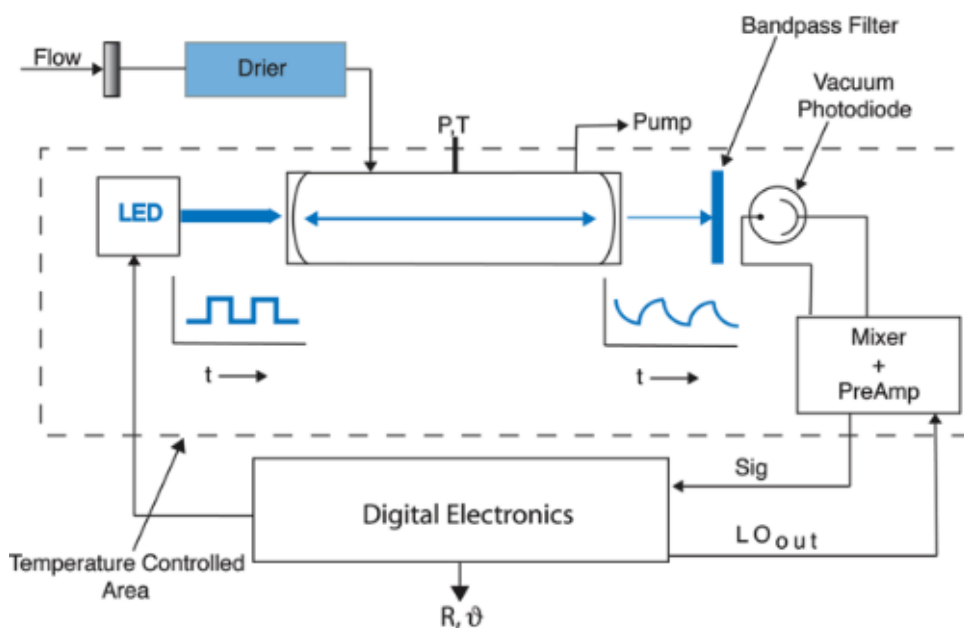


Figure A4 - 3. Schéma de l'analyseur Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy (CAPS) du NO<sub>2</sub> à fluorescence UV (Aerodyne Research).(Kebabian et al. 2008)

Tableau A4 - 1. Caractéristiques fournies par les fabricants pour les PTR-ToF-MS déployés par IMT Lille Douai et EPOC

	PTR-QiToF-MS Ionicon	PTR-ToF-MS Série II, Kore
Limite de détection (60 seconde m/z 181)	< 5 pptv	< 5 pptv
Masse résolution (M/ $\Delta$ M)	> 5,500	> 5,000
Temps de réponse	> 100 ms	env. 100 ms
Sensibilité (benzène)	> 800 cps/ppbv	> 100 cps/ppbv
Dimensions (largeur, hauteur, profondeur)	60×110×80 cm	61×165×80 cm
Poids	< 175 kg	250 kg

## Annexe 5

### Composition des étalons utilisés durant la campagne Landex épisode 1 2017

Tableau A5 - 1. Composition de l'étalon certifié NPL (D09 0451, 2016)

Composés	nmol/mol	Incertitude étendue	Composés	nmol/mol	Incertitude étendue
éthane	4,03	0,08	2-méthylpentane	4,04	0,08
éthène	3,88	0,08	hexane	3,97	0,08
propane	4,06	0,09	isoprène	4,00	0,09
propène	3,99	0,08	heptane	4,00	0,08
2-méthylpropane	4,18	0,11	benzène	3,98	0,08
butane	3,95	0,08	2,2,4-triméthylpentane	3,96	0,08
éthyne	4,11	0,21	octane	4,01	0,08
trans-but-2-ène	3,95	0,08	toluène	3,98	0,10
but-1-ène	3,95	0,08	éthylbenzène	3,97	0,10
cis-but-2-ène	4,00	0,08	m-xylène	4,02	0,11
2-méthylbutane	4,02	0,08	p-xylène	3,97	0,10
pentane	4,02	0,08	o-xylène	3,99	0,10
1,3-butadiène	3,94	0,08	1,3,5-triméthylbenzène	3,99	0,11
trans-pent-2-ène	3,95	0,08	1,2,4-triméthylbenzène	4,00	0,11
pent-1-ène	3,95	0,08	1,2,3-triméthylbenzène	4,02	0,11

Tableau A5 - 2. Composition de l'étalon certifié Appel-Rimer (2016)

Composés	nmol/mol	Incertitude étendue
butane	175	9
pentane	100	5
toluène	100	5
acétaldéhyde	250	13
propanal	150	8
méthacroléine	150	8
butanal	100	5
méthanol	300	15
acétone	250	13
MVK	175	9
MEK	100	5
éthanol	200	10
2-propanol	100	5
2-méthyl-3-butén-2-ol	175	9

Tableau A5 - 3. Composition de l'étalon certifié Ionicon (2016)

m/z (amu)	Composés	nmol/mol	Incertitude étendue
33	méthanol	1050	63
42	acétronitrile	1060	64
45	acétaldéhyde	1040	52
57	acroléine	910	46
59	acétone	990	50
69	isoprène	940	47
70	crotonaldéhyde	920	46
72	butanone	970	49
79	benzène	990	50
93	toluène	930	47
107	o-xylène	970	58
113	chlorobenzène	980	59
137	$\alpha$ -pinène	970	49
147	1,2-dichlorobenzène	1040	73
181	1,2,4-triméthylbenzène	1000	70

Tableau A5 - 4 . Composition de l'étalon certifié NPL (D09 0523, Juin 2014)

Composés	nmol/mol	Incertitude étendue	Composés	nmol/mol	Incertitude étendue
éthane	4,22	0,08	isoprène	4,19	0,09
éthène	4,06	0,08	heptane	4,18	0,08
propane	4,25	0,09	benzène	4	0,08
propène	4,18	0,08	2,2,4-triméthylpentane	4,15	0,08
2-méthylpropane	4,37	0,11	octane	4,2	0,08
butane	4,14	0,08	toluène	3,99	0,1
éthyne	4,3	0,21	éthylbenzène	3,99	0,1
trans-but-2-ène	4,14	0,08	m-xylène	4,04	0,11
but-1-ène	4,14	0,08	p-xylène	3,98	0,1
cis-but-2-ène	4,19	0,08	o-xylène	3,99	0,1
2-méthylbutane	4,21	0,08	1,3,5-triméthylbenzène	4,09	0,11
pentane	4,21	0,08	1,2,4-triméthylbenzène	4,03	0,11
1,3-butadiène	4,13	0,08	1,2,3-triméthylbenzène	4,16	0,11
trans-pent-2-ène	4,13	0,08	$\alpha$ -pinène	3,88	0,08
pent-1-ène	4,14	0,08	$\beta$ -pinène	3,95	0,2
2-méthylpentane	4,23	0,08	limonène	3,99	0,12
hexane	4,15	0,08			

## Annexe 6

### Calcul des incertitudes étendues associées à la mesure des COV

Le calcul de l'incertitude associée aux mesures réalisées à l'aide des GC « HCNM » et « COVO » et des 2 PTR-ToF-MS est présenté dans cette annexe. Le calcul de la concentration d'un composé  $i$  ( $C_i$ ) pour chacune de ces méthodes de mesures peut être simplifié comme le rapport du signal mesuré à un signal de référence (E.A6.1).

$$C_i = \frac{A_i}{K_i} \quad (\text{E.A6.1})$$

Avec  $A_i$  l'aire du pic ou l'intensité du signal pour le composé  $i$  et le coefficient de réponse ou la sensibilité pour le composé/masse  $i$  calibré.e à une concentration donnée, à l'aide d'un standard certifié.

L'incertitude est calculée comme la somme quadratique des erreurs aléatoires liée à la précision ( $u\chi_{prec}$ ) et des erreurs systématique ( $u\chi_{syste.}$ ) (E.A6.2).

$$u\chi_{inc}^2 = u\chi_{prec}^2 + u\chi_{syste}^2 \quad (\text{E.A6.2})$$

L'erreur associée à la précision est calculée selon l'équation (E.A6.3).

$$u\chi_{prec}^2 = \left(\frac{LD}{\sqrt{3}}\right)^2 + (\chi * \sigma_{précision}^{rel})^2 \quad (\text{E.A6.3})$$

Où LD est la limite de détection,  $\chi$  est la concentration du composé/masse d'intérêt et  $\sigma_{précision}^{rel}$  correspond à la dispersion relative du signal ou de l'aire.

Dans le cas des deux GC et du PTR-ToF-MS (EPOC),  $\sigma_{précision}^{rel}$  correspond à la répétabilité obtenue pour le composé d'intérêt. Dans le cas du PTR-QiToF-MS (IMT lille Douai), le signal ( $I$ ) peut être modélisé par une loi de poisson alors  $\sigma_{précision}^{rel}$  correspond à  $\frac{\sqrt{I}}{I}$ .

Dans notre cas, la seule erreur systématique considéré est l'erreur associée à la calibration. Elle est définie comme le produit de la concentration du composé par l'incertitude relative à la concentration de l'étalon utilisé. Pour le PTR-ToF-MS (EPOC), une incertitude de 20% a été utilisée. Pour le PTR-QiToF-MS (IMT Lille Douai), la justesse de la mesure (erreur systématique) est estimée à 5-6% ( $1\sigma$ ) pour les COV présents dans l'étalon (voir annexe 5). Pour les COV non présents dans l'étalon, une incertitude relative de 15% ( $1\sigma$ ) a été récemment estimée pour la justesse de la mesure (Holzinger et al., 2019) si la constante de vitesse de transfert du proton est connue. Pour les COV dont la constante de vitesse n'est pas connue, l'utilisation d'une valeur de  $3 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  conduit à une incertitude relative de 33%

(1  $\sigma$ ) en considérant que la valeur réelle de la constante se situe dans la gamme  $2-4 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  et que la fragmentation du COV est négligeable. Pour les autres méthodes les incertitudes associées pour chacun des composés sont données dans l'Annexe 5.

L'incertitude  $u_{\chi_{inc}}$  est au final multipliée par un facteur d'élargissement ( $k=2$ ) de manière à obtenir une incertitude élargie  $U_{\chi_{inc}}$ , selon un intervalle de confiance de 95% susceptible d'inclure une fraction suffisamment importante de la distribution des valeurs pouvant être attribuée à  $Ci$ .

## Annexe 7

### Les niveaux de concentrations en COV durant la campagne Landex épisode 1 2017

Tableau A7 - 1. Statistiques descriptives des niveaux de concentration en HCNM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) durant la campagne Landex épisode 1 2017

Composés	Moyen	Mediane	Ecart type	Min	Max	% <LD
éthane	0,70	0,69	0,17	0,33	0,62	0
éthylène	0,13	0,10	0,18	<LD	0,16	13
propane	0,34	0,30	0,17	0,08	0,75	0
propène	0,15	0,14	0,04	0,08	0,19	0
isobutane	0,27	0,20	0,34	0,11	0,33	0
butane	0,30	0,25	0,17	0,08	0,36	0
acétylène	0,07	0,06	0,07	0,03	0,09	0
trans-2-butène	0,10	0,11	0,02	<LD	0,12	1
Cis-2-butène	0,06	0,06	0,01	<LD	0,06	17
isopentane	0,12	0,08	0,12	<LD	0,13	18
pentane	0,09	0,06	0,08	<LD	0,13	36
1,3-butadiène	0,10	0,10	0,02	0,00	0,08	0
2méthyl-2-butène + 1-pentène	0,04	0,03	0,01	<LD	0,04	32
isoprène	1,26	0,36	2,39	<LD	0,24	5
cyclopentène	0,13	0,04	0,20	<LD	1,20	54
hexène	0,06	0,06	0,02	<LD	0,10	6
hexane	0,05	0,03	0,07	<LD	0,65	37
2,4-diméthylpentane	0,03	0,02	0,02	<LD	0,17	74
benzène	0,06	0,05	0,06	<LD	1,03	7
3,3-diméthylpentane	0,03	0,03	0,01	<LD	0,05	79
2-méthylhexane	0,03	0,03	0,01	<LD	0,06	57
isooctane	0,04	0,04	0,02	<LD	0,15	18
heptane	0,02	0,01	0,01	<LD	0,09	67
toluène	0,31	0,26	0,15	0,10	0,98	0
octane	0,02	0,01	0,01	<LD	0,08	71
ethylbenzène	0,02	0,02	0,01	<LD	0,10	69
m+p-xylène	0,07	0,05	0,06	<LD	0,38	12
styrène	0,02	0,01	0,03	<LD	0,36	71
o-xylène	0,03	0,03	0,02	<LD	0,15	38
2-éthyltoluène	0,08	0,03	0,13	<LD	0,72	41
124-triméthylbenzène + décane	0,07	0,06	0,04	<LD	0,26	4
13dichlorobenzène	0,20	0,15	0,11	<LD	0,49	3
undécane	0,04	0,03	0,03	<LD	0,40	57



Tableau A7 - 2. Moyenne pour le mois de juillet d'une sélection de composés HCNM pour les sites MERA Peyrusse-Vielle (2002-2013), La Tardière (2003-2013) (Waked et al. 2016) et le site de Bilos (2017)

Composés	Peyrusse-Vielle		La Tardière		Cette étude	
	moyen	ecartype	moyen	ecartype	moyen	ecartype
Isoprène	3,18	1,82	1,25	1,14	1,26	2,39
Ethane	1,02	1,02	0,77	0,87	0,70	0,17
Ethylène	0,33	0,57	0,27	0,67	0,13	0,18
Acétylène	0,18	0,44	0,14	0,41	0,07	0,07
Isopentane	0,43	0,50	0,49	0,57	0,12	0,12
Benzène	0,19	0,32	0,13	0,31	0,06	0,06
Toluène	0,25	0,35	0,40	0,50	0,31	0,15

Tableau A7 - 3. Statistiques descriptives des COVO observés durant la campagne Landex épisode 1 2017

Composés	moyen	mediane	écart - type	min	max	% (<LD)
Furane	14	14	6	<LD	28	25
Acétaldéhyde	464	412	190	161	1070	0
TAME	58	38	57	<LD	303	17
Méthacroléine	36	26	30	<LD	146	40
Acétone	1774	1447	1030	395	5485	0
MVK(éthylacétate)	198	25	350	<LD	1641	65
2-butanone	239	155	233	<LD	1040	14
Ethanol	1082	807	862	<LD	5223	1
Isopropanol	39	25	30	<LD	314	73
Butanol + 2-hexanone	171	71	266	<LD	1561	38
Benzaldéhyde	24	20	10	<LD	78	90

## Annexe 8

### Mesure multi-niveaux d'une sélection de COVB et de COVO au cours de deux périodes spécifiques de la campagne Landex épisode 1 2017

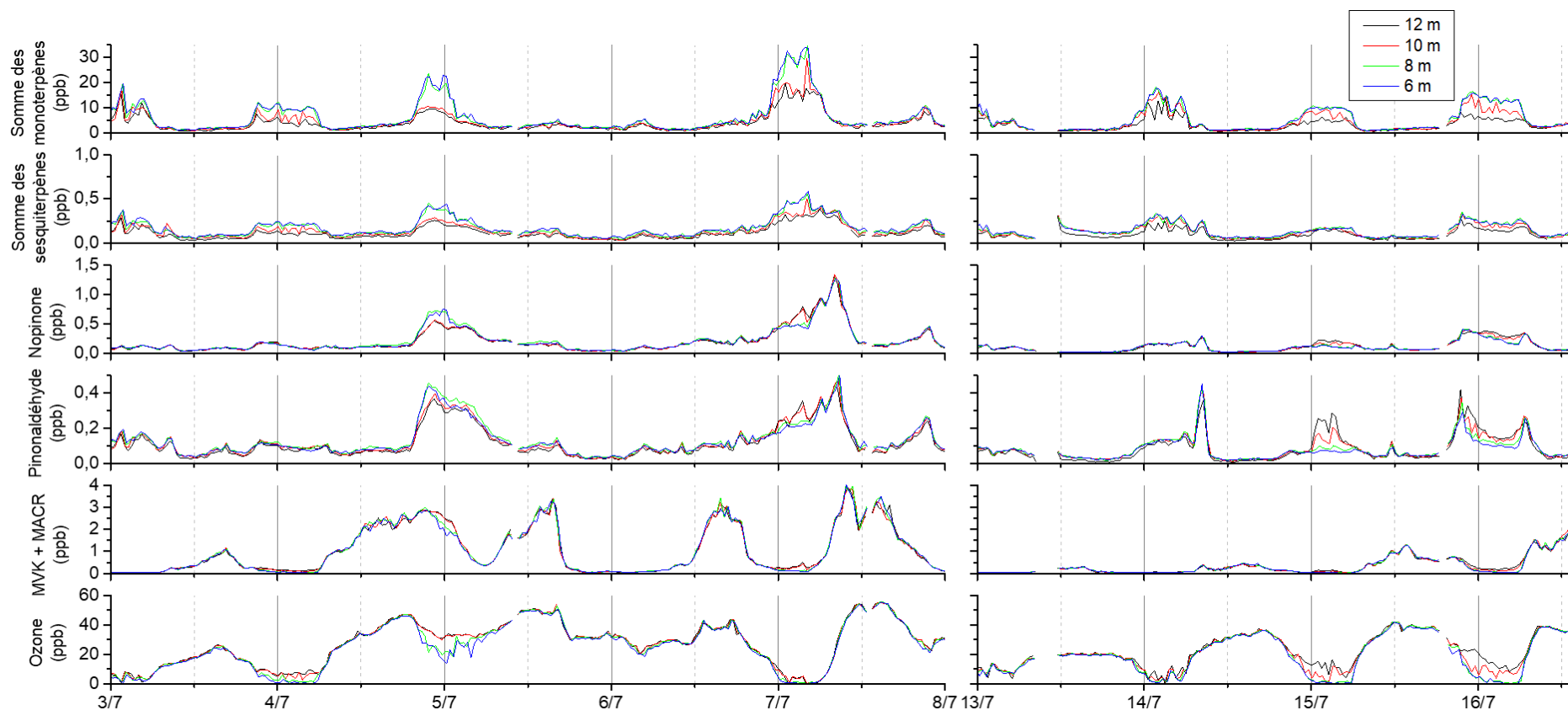


Figure A8 – 1. Variations temporelles des concentrations en monoterpènes, sesquiterpènes, pinonaldéhyde, nopinone, MVK + MACR et ozone au cours de deux périodes de la campagne où les concentrations nocturnes en ozone ont été proches de 0 ppb.

## Annexe 9

### Productions scientifiques et techniques associées à ce travail de thèse

**1) Publications dans des journaux internationaux avec comité de lecture** (préciser titre, auteurs, journal et références. Pour les publications soumises, joindre au formulaire le mail de l'éditeur confirmant la soumission)

1) **K. Mermet**, S. Sauvage, S. Dusanter, T. Salameh, T. Léonardis, P.-M. Flaud, E. Perraudin, E. Villenave, N. Locoge, A measurement technique for the monitoring of 20 BVOCs in ambient air, *Atmos. Meas. Tech*, 12, 6153–6171, <https://doi.org/10.5194/amt-12-6153-2019>, 2019 (acceptée)

2) S. Bsaibes, M. Al Ajami, **K. Mermet**, F. Truong, S. Batut, C. Hecquet, S. Dusanter, T. Léonardis, S. Sauvage, J. Kammer, P.-M. Flaud, E. Perraudin, E. Villenave, N. Locoge, V. Gros, C. Schoemaeker, Variability of OH reactivity in the Landes maritime Pine forest: Results from the LANDEX campaign 2017, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/acp-2019-548>, 2019 (under review).

**2) Brevets ou dépôts de brevets** (préciser titre, dates, auteurs et références)

NA

**3) Chapitre d'ouvrage** (préciser titre du chapitre, auteurs, titre de l'ouvrage, éditeurs et références)

NA

**4) Communications à des colloques/congrès** (préciser intitulé complet et acronyme de la conférence, dates, lieu, auteurs en soulignant dans la liste des auteurs le présentateur).

**K. Mermet**, T. Salameh, S. Sauvage, S. Dusanter, T. Léonardis, P.-M. Flaud, E. Perraudin, E. Villenave, N. Locoge, Optimization of a gas chromatographic unit for measuring BVOCs in ambient air, *The 7th WMO-GAW Expert Workshop on Volatile Organic Compounds*, 5-6 Novembre 2019, Urbino, Italie.

**K. Mermert**, T. Léonardis, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, P.-M. Flaud, E. Perraudin, E. Villenave, Atmospheric Reactivity of Biogenic Volatile Organic Compounds under the Canopy of a Maritime Pine Forest during the LANDEX Field Campaign, *19th Atmospheric Chemistry & Air Quality Workshop, 25 – 27 Septembre 2019, Birmingham, Royaume Uni.*

**K. Mermert**, S. Dusanter, S. Sauvage, T. Léonardis, P.-M. Flaud, E. Perraudin, N. Locoge E. Villenave, Atmospheric reactivity of biogenic volatile organic compounds under the canopy of a maritime pine forest during the LANDEX field campaign, ICCK 2019, *11th international conference on chemicals kinetics, 23-27 Juin 2019, Orléans, France.*

Bsaibes S., Al Ajami M., **Mermert K.**, Truong F., Batut S., Hecquet C., Dusanter S., Léonardis T., Sauvage S., Kammer J., Flaud P.-M., Perraudin E., Villenave E., Locoge N., Gros V., Schoemaeker C. Variability of OH reactivity in the Landes maritime Pine forest: Results from the LANDEX campaign 2017. *2<sup>nd</sup> International Conference on Soft Chemical Ionization Mass Spectrometry and Its application to trace gas analysis*, 10 - 13 juin 2019, Prague, République Tchèque.

Villenave E., Flaud P.-M, Kammer J., **Mermert K.**, Perraudin E., Lamaud E., Bonnefond J.-M., Garrigou D., Ormeno E., Saunier A., Viros J., Fernandez C., Marchand N., Giorio C., Temime B., Jaffrezo J.-L. Albinet A., Lanzafame G., Schoemaeker C., Al Ajami M., Batut S., Locoge N., Dusanter S., Leonardis T., Sauvage S., Jambert C., Delon C., Durand P., Gros V., Bsaibes S., Truong F., Gratien A., Cirtog M., Michoud V., Doussin J.-F., Renard J.-B., Staudt M., Byron J. LANDEX : an atmospheric field study in the Landes forest (France) - 16th Workshop on Atmospheric Chemistry and Air Quality: Progress, Challenges and Multiphase Aspects, 08-10 octobre 2018, Leipzig, Allemagne.

Villenave E., Flaud P.-M, Kammer J., **Mermert K.**, Perraudin E., Lamaud E., Bonnefond J.-M., Garrigou D., Ormeno E., Saunier A., Viros J., Fernandez C., Marchand N., Giorio C., Temime B., Jaffrezo J.-L. Albinet A., Lanzafame G., Schoemaeker C., Al Ajami M., Batut S., Locoge N., Dusanter S., Leonardis T., Sauvage S., Jambert C., Delon C., Durand P., Gros V., Bsaibes S., Truong F., Gratien A., Cirtog M., Michoud V., Doussin J.-F., Renard J.-B., Staudt M., Byron J. LANDEX : an atmospheric field study in the Landes forest (France) *6<sup>th</sup> Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, 10-12 septembre 2018, Orléans, France.*

**5) Présentations par voie d'affiches** (préciser intitulé, date, lieu de la réunion scientifique et auteurs de l'affiche en soulignant l'auteur présentant la communication)

**Mermet K.**, Dusanter S., Sauvage S., Locoge N., Léonardis T., Flaud P.-M., Perraudin E., Villenave E. Optimisation of a gas chromatographic method for ambient measurements of BVOCs: deployment during LANDEX 2017, Colloque national de chimie atmosphérique, 11-13 juin 2019, Lyon.

Dusanter S., Mermet K., Sauvage S., Leonardis T., Flaud P.-M., Perraudin E., Villenave E., Locoge N. Vertical distribution of volatile organic compounds in a pine forest during the summer 2017 LANDEX campaign, *EGU General Assembly 2018, 08-13 avril 2018, Vienne, Autriche.*

**Mermet K.**, Sauvage S., Dusanter S., Leonardis T., Flaud P.-M., Perraudin E., Villenave E., Locoge N. Optimization of a gas chromatographic method for ambient measurements of BVOCs: deployment during LANDEX 2017 *EGU General Assembly 2018, 08-13 avril 2018, Vienne, Autriche.*

Bsaibes S., Gros V., Truong F., Dusanter S., Sauvage S., **Mermet K.**, Leonardis T., Locoge N., Flaud P.-M., Perraudin E., Villenave E. Variability of OH reactivity in a Pine forest: Preliminary results from the 2017 LANDEX experiment *First International Conference on Soft Chemical Ionisation Mass Spectrometry and Applications to Trace Gas Analysis, 18-20 septembre 2017, Dornbirn, Autriche.*

**K. Mermet**, S. Sauvage, S. Dusanter, T. Léonardis, E. Perraudin, E. Villenave, N. Locoge, Optimization of an on-line gas chromatography device for ambient BVOC measurements, *The 6thWMO-GAW Expert Workshop on Volatile Organic Compounds INSTAAR, University of Colorado, Boulder, USA, 24 - 26 Mai 2017*

**6) Autres** (article de vulgarisation (ex : actualité chimique), communications grand public...)

Journée des doctorants de l'air ADEME (Paris, France, 17 Juin 2019)

**K.Mermet**, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, E. Perraudin, E. Villenave

Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques précurseurs d'aérosols organiques secondaires sur un site de mesure en forêt des Landes (présentation de 25 min)

Journée de l'école doctorale des sciences chimiques (Bordeaux, France, 7 Juin 2019)

**K. Mermet**, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, E. Perraudin, E. Villenave

Atmospheric reactivity of biogenic volatile organic compounds under the canopy of a maritime pine forest during the LANDEX field campaign (presentation 10 min)

Séminaire interne EPOC (Bordeaux, France, 10 Octobre 2018)

**K.Mermet**, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, E. Perraudin, E. Villenave

Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques précurseurs d'aérosols organiques secondaires sur un site de mesure en forêt des Landes (présentation de 30 min)

Journée des doctorants de l'air ADEME (Paris, France, 3 Juillet 2018)

**K.Mermet**, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, E. Perraudin, E. Villenave

Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques précurseurs d'aérosols organiques secondaires sur un site de mesure en forêt des Landes (présentation de 10 min)

Journées d'Echanges Scientifiques (JEST) EPOC 2018 (Bordeaux, France, 5-6 Avril 2018)

**K.Mermet**, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, E. Perraudin, E. Villenave

Développement analytique d'un instrument en ligne pour la mesure des composés organiques volatils biogéniques en air ambiant (présentation de 12 min)

Journées des doctorants ADEME (Angers, France, 13-15 Mars 2017)

**K. Mermet**, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, E. Perraudin, E. Villenave

Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques en forêt des Landes : impacts sur la qualité de l'air (Poster)