



**HAL**  
open science

# Analyse des déterminants de la distribution des composés organiques volatils en milieux naturels contrastés

Manon Rocco

► **To cite this version:**

Manon Rocco. Analyse des déterminants de la distribution des composés organiques volatils en milieux naturels contrastés. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UCFAC072 . tel-03662499

**HAL Id: tel-03662499**

**<https://theses.hal.science/tel-03662499>**

Submitted on 9 May 2022

**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.



# **THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE**

ECOLE DOCTORALE - N° 178

Sciences Fondamentale – Sciences Atmosphériques

*Spécialité du doctorat : Physique-Chimie de l'atmosphère et climat*

Par

**Mme Manon Rocco**

## **Analyse des déterminants de la distribution des composés organiques volatils en milieux naturels contrastés**

Thèse présentée et soutenue à Aubière, le 23 Novembre 2021

Composition du Jury :

Mme Nathalie Huret	Professeure, Université Clermont Auvergne	Président du jury
Mme Claire Delon	Directrice de recherche, Laero	Rapporteur
M. Gérard Ancellet	Directeur de recherche, LATMOS	Rapporteur
M. Joël de Brito	Professeur assistant, IMT Lille Douai	Examineur
M. Jean-Luc Baray	Physicien adjoint, UCA, OPGC/LaMP	Directeur de thèse
Mme Aurélie Colomb	Maîtresse de conférences, UCA, LaMP	Co-directrice de thèse



# MA THÈSE

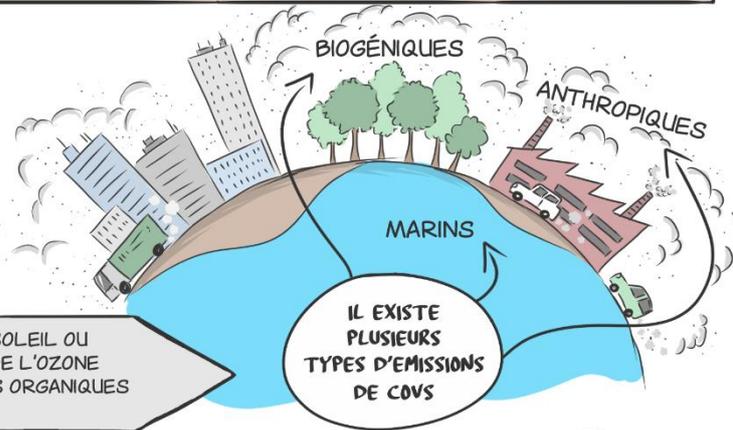


**MANON ROCCO  
DOCTORANTE**

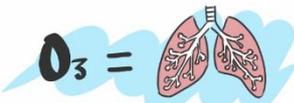
ANALYSE DES DÉTERMINANTS DE LA DISTRIBUTION DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COVS) EN MILIEUX NATURELS CONTRASTÉS

**LES COVS SONT DES ESPÈCES GAZEUSES DANS L'ATMOSPHÈRE**

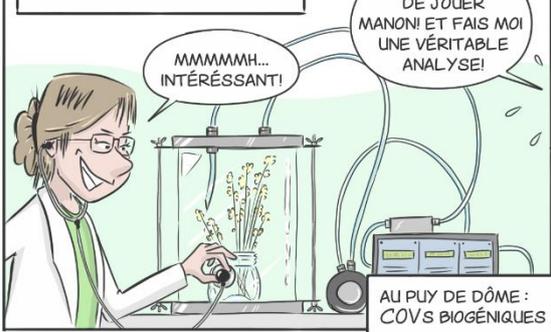
CES COMPOSÉS, EN RÉACTION AVEC LE SOLEIL OU D'AUTRES ESPÈCES, PEUVENT FORMER DE L'OZONE TROPOSPHÉRIQUE (O<sub>3</sub>) OU DES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES (AOS)...



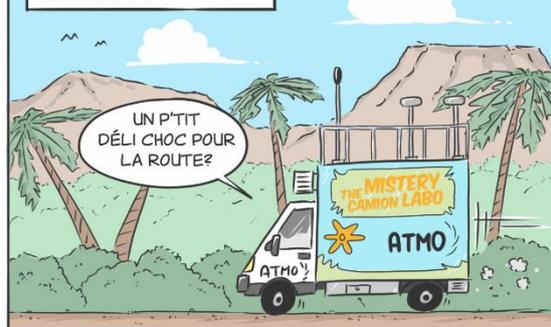
CES COVS PEUVENT AVOIR UN IMPACT SUR LA SANTÉ MAIS AUSSI SUR LE CLIMAT



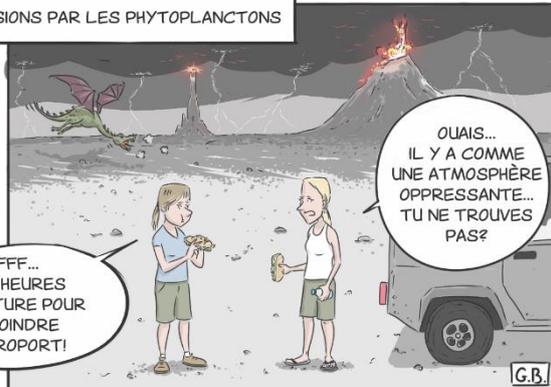
AU COURS DE MA THÈSE, J'AI PU MESURER\* LES COVS DANS TROIS TYPES DE MILIEU...



SUR L'ÎLE DE LA RÉUNION : COVS ANTHROPIQUES ET BIOMÉRIQUES



ET EN NOUVELLE ZÉLANDE : ÉMISSIONS PAR LES PHYTOPLANCTONS



\*AVEC DES TUBES PRÉALABLEMENT PRÉPARÉS AVEC UN COMPOSÉ (TENAX) ANALYSÉS PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE ET SPECTROSCOPIE DE MASSE

G.B.



# REMERCIEMENTS

*A ma maman, qui rêvait d'avoir un docteur dans la famille.  
A cette famille, qui est ma force et qui m'a toujours soutenue.*

Tout commencement a une fin. Cette thèse a commencé il y a trois ans maintenant et, à l'heure d'écrire ces lignes, je suis déjà à l'autre bout du monde. Je me rends compte par ces quelques mots, que je clos réellement ces trois années de thèse qui resteront gravées en moi.

Je remercie tout d'abord le jury Claire Delon, Gérard Ancellet, Nathalie Huret et Joël de Brito d'avoir accepté d'évaluer ma thèse, merci de leur avis et expertise scientifique et de leur discussion autour de mes recherches.

Je remercie également mes directeurs de thèse : Aurélie Colomb et Jean-Luc Baray qui ont été des exemples pour moi tout au long de cette thèse et qui m'ont fait partager leur monde et découvrir le celui de la recherche et de l'enseignement. C'est avec de très bon formateurs (duo de choc) que j'ai évolué pendant ces trois années et qui m'ont donné l'envie d'être enseignant-chercheur.

Jean-Luc, merci d'avoir été présent et d'avoir su répondre à mes inquiétudes lorsque je n'étais plus sûre d'avancer dans la bonne direction. Merci aussi de m'avoir laissé l'autonomie nécessaire pour me laisser évoluer dans ma thèse et pour la confiance donnée pour gérer les projets auxquels je m'attelais. Tu as aussi été également un modèle de chercheur pour moi et je suis très heureuse d'avoir pu effectuer ces trois ans avec toi.

Aurélie, merci pour cette positivité et cette bonne humeur sans limite. Tu as su attiser ma curiosité pour la recherche et l'enseignement et pour la vulgarisation scientifique avec les visites du chalet du puy de Dôme (la deuxième maison), les Fêtes des la Science ou les Nuées Ardentes. Merci pour tous les beaux moments passés en campagne de terrain dans notre super camion Atmo avec les déplacements folklo du PTR-MS. Merci pour l'accueil dans ta belle petite famille, j'ai été honorée de pouvoir partager votre quotidien, il n'y a pas de mots assez forts pour décrire le bien que ça fait.

Merci à mes collègues du LaMP, OPGC, LMV et LPC avec qui j'ai pu échanger aussi bien scientifiquement qu'humainement. Le labo c'était un peu ma deuxième maison pendant ces trois années et sans vous, ce ne serait pas le même.

A la Team du café de 10h, avec qui l'on pouvait échanger sur la météo du matin, les potins du PDD ou simplement échanger sur nos problèmes de thèse qui, parfois pouvait se solver en clin d'œil par une remarque ou le simple fait de sortir du quotidien.

A la Team puy de Dôme, pour ces heures passées dans le 4x4 ou les voitures de l'OPGC pour faire les routines par tous les temps mais qui nous offrait ses magnifiques vues depuis le haut de l'observatoire.

Un remerciement tout spécial à Jean-Marc, avec qui j'ai partagé ma première mission de terrain à la Réunion et qui m'a formé sur les routines du puy de Dôme. Merci à Laëtitia pour ton aide sur la GC/MS (terrible instrumentation quand elle ne veut pas !) et en salle chimie. Merci Clémence pour avoir été ma marraine de thèse de cœur et été disponible quand j'avais besoin de discuter (tant scientifiquement que personnellement), j'ai beaucoup appris de nos discussions et j'ai réussi à me mettre à la couture/tricot grâce à toi.

A la VOC GirlTeam du LaMP, Laëtitia, Pamela, Agnès et Aurélie pour toutes les discussions COV autour d'un petit café.

Des bisous à mes co-bureau (Yannick, Louis, Maija pour les permanents, les stagiaires qui ont égayé le post-covid avec leurs commandes de Mc Flurry, les gens de passage avec qui j'ai pu travailler, Miao et Pierre). Je ne serai plus là pour vous mettre des chansons dans la tête (ou pour que l'on pète des câbles ensemble)... Merci à Charlotte et Géraldine d'avoir été présentes, pour nos discussions et votre motivation à aller courir. Bien sûr merci à tous ces collègues que je ne cite pas (la page de remerciement risque d'être longue sinon) mais qui ont été aussi acteurs dans ma thèse et qui m'ont aidée à avancer.

Merci aussi à mes collègues du LACy, qui ont su m'accueillir à la Réunion en cette fin de thèse mouvementée et m'aider dans mes futurs projets.

Ces trois années de thèse sont passées très très vite. C'est sans compter sur le soutien sans faille de mes amis. Merci à vous d'avoir su être présent, pour me changer les idées, les soirées jeux, barbeuc et j'en passe. Merci à Li Boorish di nah' pour avoir été un pilier au cours de ma thèse, avoir su être à l'écoute et présent tout au long de ces trois années, c'est un honneur d'être ton amie (et je n'ai pas fini de t'embêter). Merci à tonton Flo', qui m'a connue depuis que je suis « grande comme ça », avec qui j'ai pu partager de nombreuses discussions/potins (héhé) autour d'une petite bière au Déli (mais maintenant plus trop quand même... #trentenaire). Yannick, pour l'organisation des randonnées, discussions tattoo, thèse et ma foi, cheveux et toujours partant pour des soirées jeux et bouffe. (Bonjour) Guillaume (as-tu bien déjeuné ?), mon super voisin du premier avec qui je pouvais me plaindre de ceux du deuxième et avec qui j'ai fait de bonnes soirées jeux autour de petites binouzes dans le jardin. Cédric, malgré ta réputation pour ton retard perpétuel aux rendez-vous, merci pour les chansons que tu nous mets dans la tête en soirée (faut-il vraiment remercier cela ?), pour les moments partagés au chalet et ses parties infinies de Munchkin.

Je tiens aussi à remercier mes coloc d'amour et mes 'tits potes de la Réunion, pour leur bienveillance et leur partage et pour, j'espère, tous les futurs bons moments que l'on va passer ensemble.

Enfin, je remercie ma famille d'avoir toujours été présente. Merci d'avoir cru en moi plus que ce que je croyais en moi-même, cette thèse elle est aussi pour vous.





# TABLE DES MATIERES

<b>Table des matières.....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction chapitre I .....</b>	<b>17</b>
1. Les composés organiques volatils dans l'atmosphère .....	19
1.1. Généralités .....	19
1.2. Origines et sources de COVs.....	23
1.3. Impact des COVs sur la chimie atmosphérique.....	30
1.4. Impact des COVs sur la santé humaine et le climat .....	42
2. Milieux naturels contrastés : état de l'art de la distribution des COVs en climat tropical, océanique et tempéré.....	45
2.1. Mesures et répartitions des COVs sur l'île de la Réunion .....	45
2.2. Mesures et répartitions des COVs au-dessus des océans .....	51
2.3. Mesure des COVs en climat tempéré et focus sur les mesures de COVB .....	58
<b>Conclusion du chapitre I et objectifs de thèse .....</b>	<b>67</b>
<b>Introduction chapitre II .....</b>	<b>73</b>
1. Présentation des instruments utilisés dans les campagnes de mesure .....	75
1.1. PROTON TRANSFER REACTION – MASS SPECTROMETRY (PTR-MS).....	75
1.2. Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS).....	79
1.3. Mesure de la concentration en formaldéhyde via l'Aerolaser AL4021.....	82
1.4. Principe de mesure des autres paramètres .....	83

2.Evaluation de l'incertitude sur la mesure des COVs	84
2.1. Incertitudes sur les concentrations du PTR-MS	84
2.2. Incertitudes sur les concentrations de COVs mesurés par GC/MS	86
2.3. AERO-LASER	89
3.Outils d'analyse statistique et de modélisation	89
3.1. Modèle : Positive Matrix Factorization (PMF)	89
3.2. Modélisation atmosphérique: MESO-CAT	92
<b>Conclusion du chapitre II</b>	<b>95</b>
<b>Introduction chapitre III</b>	<b>99</b>
Contexte de la zone d'étude	101
<b>Partie 1: Analysis of Volatile Organic Compounds during theOCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island</b>	<b>106</b>
<b>Partie 2: High resolution dynamical analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) measurements during the BIO-MAÏDO field campaign (Réunion Island, Indian Ocean)</b>	<b>144</b>
<b>Conclusion du chapitre III</b>	<b>188</b>
<b>Introduction chapitre IV</b>	<b>192</b>
1. La campagne Sea2Cloud et son instrumentation	194
1.1. La Nouvelle-Zélande dans l'océan Pacifique sud et son climat	194
1.2. Objectifs de la campagne	194
1.3. Instrumentation pour la mesure des flux de COVs sur le R/V Tangaroa	195
2.Caractéristiques des expériences : composition phytoplanktonique	198

3.Emissions de DMS et MeSH au-dessus des océans	200
3.1. Emissions de DMS et de MeSH dans l'ASIT de contrôle et influence de l'ozone sur les flux dans l'ASIT-O <sub>3</sub>	200
3.2. Paramétrisation des flux de DMS et de MeSH avec l'activité biologique	203
4.Emissions COV biogéniques et oxygénés au-dessus des océans	210
4.1. Flux de COVs biogéniques	211
4.2. Flux de COV oxygénés	213
4.3. Relation des flux de COVs avec l'activité biologique	216
5.Oceanic phytoplankton are a potentially important source of benzenoids to the remote marine atmosphere	219
Annexes	240
<b>Conclusions du chapitre IV</b>	<b>248</b>
<b>Introduction chapitre V</b>	<b>252</b>
1.Projet BIOPUYGAZ : Mesure des COVB au Puy de Dôme	254
1.1. L'observatoire de mesures atmosphériques PUY au sommet du puy de Dôme	254
1.2. Objectifs du projet BIO-PUY-GAZ	255
1.3. Instrumentation développée dans la mesure des COVB	256
1.4. Stratégie de mesure expérimentale et paramètres instrumentaux dans la mesure des COVB	257
2.Résultats	261
	préliminaires
2.1. Mesures ambiantes des COVB en milieu forestier	261
2.2. Spéciation des COVs par GC-MS et ratios d'émissions	264

<b>Conclusion et perspectives du Chapitre V .....</b>	<b>272</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>276</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>282</b>
<b>LISTE DES ILLUSTRATIONS .....</b>	<b>302</b>

# INTRODUCTION GENERALE



# INTRODUCTION GENERALE

L'atmosphère terrestre est un milieu complexe, empreint d'échanges et de transformations. La troposphère, couche atmosphérique dans laquelle nous vivons, est sensible au processus de surface comme l'évaporation des océans, la photosynthèse, la respiration des êtres vivants et notamment les activités humaines. L'industrialisation importante que l'humanité grandissante a créée depuis la fin du XIXe siècle a profondément impacté sa composition, provoquant d'une part un réchauffement global du climat, et d'autre part d'importants problèmes de pollution et de qualité de l'air. Le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, <https://www.ipcc.ch/>) ou International Panel on Climate Change (IPCC) ont estimé dans leur rapport rendu public en 2021 (IPCC, 2021), que l'impact de l'homme sur le changement climatique est « sans équivoque ». La température globale a augmenté de +1.1 °C par rapport à la température moyennes des années 1850 - 1900, le réchauffement climatique est là, engendrant la fonte des glaces et la hausse des niveaux des mers et l'augmentation de leur température. Seule une réduction de la concentration en CO<sub>2</sub>, mais également des émissions de méthane, aussi appelés gaz à effet de serre, permettraient la limitation de la hausse des températures. De plus, des actions fortes limitant l'émission de polluants permettraient d'améliorer la qualité de l'air.

L'étude plus poussée des processus chimiques et dynamiques dans la troposphère, basse couche atmosphérique dans laquelle nous vivons, est essentielle pour mieux comprendre les phénomènes terrestres (formation des nuages ou de pluie, l'effet de serre ou encore les transformations chimiques) et la qualité de l'air que nous respirons.

Les concentrations de gaz ou de particules d'aérosols peuvent être nocifs pour la santé et la végétation. Afin de déterminer la qualité de l'air, les composés mesurés et réglementés en Europe sont l'ozone (O<sub>3</sub>), les dioxydes d'azote (NO<sub>x</sub>= NO<sub>2</sub> + NO), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et les particules fines (de diamètre inférieur à 2.5 µm (PM2.5) et inférieur à 10 µm (PM10)).

Parmi les autres espèces d'intérêt atmosphérique, les composés organiques volatils (COVs) sont des composants clé en chimie atmosphérique, avec un rôle majeur dans le cycle de l'ozone troposphérique et la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS). Ces AOS peuvent par la suite servir de noyaux de condensation (CCN, cloud condensation nuclei) et, avec les conditions de température et de pression spécifiques, participer à la formation des nuages (Kanakidou *et al.*, 2005).

Ces dernières années, les études menées se sont focalisés sur la compréhension des sources et des transformations chimiques des COVs dans l'atmosphère et notamment dans les milieux très urbanisés (Borbon *et al.*, 2013; Baudic *et al.*, 2016; Thera *et al.*, 2019; Dominutti *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2021). La plupart des COV étudiés étaient alors considérés comme d'origine anthropique, appelés composés organiques

volatils anthropiques (COVA). Cependant, les COVA ne sont pas les seuls précurseurs de produits secondaires dans l'atmosphère. Les COVs possèdent aussi des origines biogéniques appelés composés organiques volatils biogéniques (COVB) (Fall *et al.*, 1999; Kesselmeier and Staudt, 1999; Carpenter and Nightingale, 2015) avec plus de 70 % des émissions issues des forêts tropicales (Kesselmeier *et al.*, 2000; Greenberg *et al.*, 2004; Mohd Hanif *et al.*, 2021) mais aussi une forte proportion d'émission au-dessus des océans (McKay *et al.*, 1996; Colomb *et al.*, 2008, 2009; Mohd Hanif *et al.*, 2021; Yu and Li, 2021), représentant ainsi une plus grande part d'émission que les COVs anthropiques. En effet, (Guenther, 1995) a montré que globalement 90% des COVs sont d'origine biogénique et les 10% restants d'origine anthropique.

Les COVB se déclinent en un large éventail d'espèces organiques et sont émis par la végétation, les sols et les océans (y compris l'isoprène, les terpènes et certains composés oxygénés). Ils présentent des variations temporelles et spatiales différentes selon la végétation, les espèces végétales et les facteurs environnementaux tels que la température ambiante, l'intensité lumineuse ou la pollution de l'air (Kesselmeier and Staudt, 1999). En raison de leur forte réactivité, ils ont un impact important sur le radical hydroxyle (OH<sup>\*</sup>) (Poisson, Kanakidou and Crutzen, 2000), l'ozone troposphérique (Pfister *et al.*, 2008), et la formation de produits secondaires, ce qui a une influence significative sur la capacité oxydante de l'atmosphère à l'échelle régionale et mondiale (Houweling, Dentener and Lelieveld, 1998; Taraborrelli *et al.*, 2012). Ces COVs ont donc un impact sanitaire et climatique important. En outre, les concentrations mesurées en zone rurale sont parfois plus importantes qu'en zone urbaine dû à des phénomènes de transport et d'oxydation importante des COVs dans ces milieux (Nowak *et al.*, 2000; Dueñas *et al.*, 2004; Paoletti, 2009; Calfapietra *et al.*, 2013). D'autres études ont aussi montré que les COVB sont les précurseurs majeurs d'AOS (Fehsenfeld *et al.*, 1992; Laothawornkitkul *et al.*, 2009; Schneider *et al.*, 2019) par rapport aux émissions anthropiques (Tsigaridis and Kanakidou, 2003).

Plus particulièrement, les composés organiques volatils oxygénés (COVO) possèdent de multiples sources primaires (émissions par les océans, la biosphère, etc.) mais présentent également des sources secondaires par leur formation à la suite de l'oxydation de COVs primaires et notamment de COVB. Malgré leur grande importance pour le système atmosphérique mondial et pour le climat, les COVO les plus abondants (méthanol, formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone) sont actuellement mal modélisés, en raison de la représentation incomplète de leur production photochimique et de leur devenir (puits de COVO). Les concentrations d'acétaldéhyde dans les régions tropicales au niveau de la surface (Read *et al.*, 2012) et dans la troposphère libre (Millet *et al.*, 2010) sont par exemple largement sous-estimées (Seco, Peñuelas and Filella, 2007; Wang *et al.*, 2020). De plus, il faut porter une attention particulière à ces composés car ils possèdent des propriétés hydrophiles et sont donc très solubles dans les gouttelettes de nuages dans lesquelles ils vont subir des réactions physico-chimiques (Mellouki, Wallington and Chen, 2015). A l'échelle globale, la solubilisation des COVO dans les gouttelettes d'eau nuageuses sont peu prises en compte dans les

modélisations et peu de publications les ont étudiées jusqu'à présent (Tost *et al.*, 2006; Rosanka *et al.*, 2021). Une meilleure compréhension des sources, du transport et des puits de COVO est donc nécessaire afin de mieux quantifier leur impact sur les oxydants atmosphériques, sur la durée de vie du méthane et, par conséquent, sur le climat. Le COV est donc un maillon important dans la chaîne du réchauffement climatique et de la pollution atmosphérique par ses deux impacts : sanitaire et climatique.

Néanmoins, la part biogénique est encore de nos jours mal représentée par rapport aux sources anthropiques (Simpson *et al.*, 1995; Yu and Li, 2021) et nécessite d'une part de mieux caractériser les écosystèmes pour mieux comprendre les émissions et leurs transformations dans l'atmosphère et de mieux les représenter dans les modèles de prévision climatique et de chimie atmosphérique; mais également de bien prendre en compte le transport et la dispersion atmosphérique, en particulier dans un contexte de terrain complexe que l'on rencontre en milieu orographique. Or, chaque milieu (océanique, de moyenne montagne aux latitudes tempérées ou de plus haute montagne en contexte insulaire et tropical) présente des spécificités qui doivent être prises en compte dans l'interprétation des données d'observation de composés atmosphériques. En effet, différents processus sont alors à prendre en compte, comme :

- Les interactions et couplage air-océan (Yamagata *et al.*, 2004; Frolov *et al.*, 2021)
- La hauteur de la couche limite (Garratt, 1992, 1994; Monti *et al.*, 2002)
- Les phénomènes de brises de terre et de mer (Clancy *et al.*, 1979) et de brises de montagnes (Schär, 2002; Zardi and Rotach, 2021)
- Les flux de retour par les vents d'alizées dans le cas d'une île dans les latitudes subtropicales (Lesouëf *et al.*, 2011, 2013)

Les modèles reproduisent souvent la chimie atmosphérique (K. Sindelarova *et al.*, 2014; Rose *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2021) ou la dynamique atmosphérique (Lo, Yang and Pielke, 2008; Vèrèmes *et al.*, 2016) mais il est souvent nécessaire de coupler les deux (Tie *et al.*, 2007; Sicard *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021) en tenant aussi compte de terrains complexes comme les milieux montagneux (Fiedler and Borrell, 2000; Giovannini *et al.*, 2020).

De ces considérations, il apparait donc :

- 1) la nécessité de concilier des considérations de chimie et de dynamique atmosphérique afin de mieux appréhender la problématique des COVs dans l'atmosphère.
- 2) l'opportunité d'aborder plusieurs milieux et contextes différents et de prendre en compte leurs spécificités et leurs particularités.

C'est sur ce double principe que repose ce travail de thèse consacrée aux COVB, avec un focus sur les zones d'altitude jusque-là peu explorées : sur l'île de la Réunion et le puy de Dôme, et complété par l'analyse des mesures en contexte océanique (campagne Sea2Cloud au large des côtes néo-zélandaises). L'île de la Réunion présente un climat tropical favorisant les échanges et les émissions de COVs par les plantes mais aussi pour son contexte particulier de dynamique de pente. Par la suite, les COVs d'origine marine ont été étudiés afin de mieux comprendre les processus d'émission de ces composés par les phytoplanctons et de mieux les prendre en compte dans les modèles. Enfin, nous avons étudié les COVs d'origine biogénique à l'émission directe par les arbres près du puy de Dôme.

Grâce à ces trois études distinctes mais complémentaires, le but de la thèse est d'établir les processus atmosphériques pouvant jouer sur la concentration des COVs et de déterminer leur répartition et leurs sources dans l'atmosphère à travers différents milieux.

Ce document de thèse est structuré en cinq chapitres.

Le chapitre I est une revue bibliographique des propriétés, origines et sources de COVs dans l'atmosphère, leur devenir dans l'atmosphère et notamment les mécanismes chimiques mis en jeu dans la formation d'ozone et d'AOS. Leurs impacts sur la santé humaine, sur l'environnement et sur le climat seront aussi abordés. Ensuite, ce chapitre présente un état de l'art des COVs mesurés sur les 3 milieux choisis pour mieux caractériser nos sources de COVs (climat tropical sur l'île de la Réunion, climat océanique au large des côtes néo-zélandaises et climat tempéré avec une attention particulière pour les émissions biogéniques au puy de Dôme) pendant la thèse afin de permettre l'étude des déterminants et la comparaison des concentrations de COVs avec la littérature sur des environnements différents. Cela permettra ainsi de dresser les principales problématiques et objectifs de la thèse.

Le chapitre II détaille l'instrumentation et les configurations techniques utilisées pour la mesure des COVs dans les différentes campagnes. Cette instrumentation a permis l'obtention des bases de données de concentrations de COV dans les trois différents milieux cités précédemment. La première partie de ce chapitre décrit la stratégie expérimentale pour répondre aux objectifs scientifiques des différentes campagnes d'observation. La deuxième partie montre les outils d'analyse statistiques et modèles utilisés pendant la thèse.

Les chapitre III, IV et V présentent les résultats obtenus sous forme principalement d'articles scientifiques. Dans le chapitre III, nous nous sommes attachés à déterminer la répartition, les sources et les déterminants des COV dans un milieu tropical, sur l'île de la Réunion, où les émissions de COVs biogéniques sont majoritairement présentes. Les mesures ont été effectuées pendant deux campagnes de mesure (OCTAVE et BIO-MAÏDO) d'une durée d'environ un mois (Mars-Avril 2018 et 2019). Nous avons analysé les processus

dynamiques et chimiques dans un contexte de pente grâce à la mesure des COVs en continu et en parallèle sur deux sites à des altitudes différentes.

Le chapitre IV étudie, dans le cadre du projet ERC Sea2Cloud et la campagne en mer à bord du *R/V Tangoroa* en mars 2020, les émissions de COVs au-dessus des océans par les phytoplanctons. A l'aide d'un dispositif expérimental et d'un protocole de mesure inédit, nous avons mesuré en parallèle les COVs, les aérosols et les propriétés nuageuses pour déterminer les échanges entre la mer et l'atmosphère. Ces mesures ont permis d'estimer les flux d'émission par les phytoplanctons afin d'effectuer de meilleures prévisions dans les modèles climatiques.

Enfin, le chapitre V présente le nouveau dispositif expérimental que j'ai proposé au sein du laboratoire dans le cadre d'un appel à projet de l'OPGC (chambre VELVET) ainsi que les concentrations et les rapports d'émission de COVB par les feuilles des arbres sur certaines espèces du puy de Dôme (noisetier, épicéa et hêtre commun). Les mesures présentées dans ce chapitre sont les résultats préliminaires de l'évaluation des émissions de COVB par les feuilles des arbres au cours des tests réalisés dans la chambre.

La conclusion générale à la fin de ce manuscrit dresse une synthèse des principaux résultats de la thèse et leurs principales perspectives.



# Chapitre I

Les composés organiques Volatils :  
sources, transformations et impacts dans  
l'atmosphère

## COMPOSITION DU CHAPITRE I

Introduction chapitre I .....	17
<b>1. Les composés organiques volatils dans l'atmosphère</b> .....	<b>19</b>
1.1. Généralités .....	19
1.1.1. Définition d'un COV .....	19
1.1.2. Diversité chimique des COVs .....	20
1.2. Origines et sources de covs .....	23
1.2.1. Les sources anthropiques .....	23
1.2.2. Les sources biogéniques .....	25
1.2.2.1. Emissions par les plantes .....	25
1.2.2.2. Emissions par le sol .....	26
1.3. Impact des COVs sur la chimie atmosphérique .....	30
1.3.1. Oxydation et dégradation des COVs dans l'atmosphère .....	30
1.3.1.1. Formation des radicaux hydroxyles et nitrates .....	30
1.3.1.2. Dégradation des COVs .....	32
1.3.1.3. Formation de composés secondaires .....	33
1.3.1.4. Interaction des COVs avec les NOx et l'ozone .....	33
1.3.1.5. Rôle des COVs sur l'état photo-stationnaire de l'ozone .....	35
1.3.2. Transport des COVs dans l'atmosphère .....	36
1.3.2.1. Les types de transport et temps de vie dans l'atmosphère .....	36
1.3.2.2. La modélisation atmosphérique .....	41
<b>2. Milieux naturels contrastés : état de l'art de la distribution des COVs en climat tropical, océanique et tempéré</b> .....	<b>45</b>

2.1.	Mesures et répartitions des COVs sur l'île de la Réunion .....	45
2.1.1.	Les sources de pollution sur l'île de la Réunion .....	45
2.1.2.	Etat de l'art sur la répartition et la mesure des COVs à la Réunion .....	46
2.1.3.	Objectifs et rôle de la thèse dans la compréhension de la répartition des COVs à la Réunion 50	
2.2.	Mesures et répartitions des COVs au-dessus des océans .....	51
2.2.1.	Emissions et flux de COVs au-dessus des océans:.....	51
2.2.2.	Objectif et rôle de la thèse dans l'analyse de la répartition des COVs au-dessus de l'océan Pacifique Sud .....	57
2.3.	MESURE des COVs en climat tempéré et focus sur les mesures de COVB.....	58
2.3.1.	Sources de pollution au Puy de Dôme .....	58
2.3.2.	Emissions de COVs et études au sommet du Puy de Dôme.....	58
2.3.3.	Objectif et rôle de la thèse dans la caractérisation des COVB au Puy de Dôme.....	65
<b>3.</b>	<b>Conclusion et objectifs de thèse</b> .....	<b>67</b>



## INTRODUCTION CHAPITRE I

**C**e chapitre présente les connaissances actuelles sur les composés organiques volatils (COVs), de leur définition à leurs différentes sources. Ces composés sont présents au quotidien dans l'atmosphère et jouent un rôle essentiel dans la chimie atmosphérique.

Cet état des connaissances est présenté dans la première partie de ce chapitre. Nous donnerons la définition d'un COVs et leur diversité chimique ensuite nous aborderons leurs sources et leurs origines (anthropiques, biogéniques ou marines). L'impact des COVs sur la chimie atmosphérique et la santé humaine et l'environnement seront abordés.

Par la suite, une synthèse des connaissances sur les sources et les émissions de COVs est proposée pour les trois sites de mesure sur lesquels les campagnes de terrain se sont effectuées : de l'île de la Réunion, en passant par la Nouvelle-Zélande puis, retour en France, à la station du puy de Dôme. Ces trois sites nous permettront de contextualiser les émissions de COVs dans 3 milieux très différents : en climat tropical, océanique et tempéré. Plus particulièrement, nous nous intéresserons aux origines des COVs à l'observatoire du Maïdo puis à leurs origines marines et enfin biogéniques.

Nous concluons ce chapitre par les problématiques de la thèse et les objectifs de thèse inhérents.



# 1. LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS DANS L'ATMOSPHERE

## 1.1. GÉNÉRALITÉS

### 1.1.1. Définition d'un COV

Le terme « Composé Organique Volatil » ou COV est utilisé pour évoquer la phase organique gazeuse de l'atmosphère à l'exception du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Les COVs sont donc à l'état de gaz ou de vapeur sous des conditions normales de pression et de température et possèdent une large diversité chimique. Ces composés peuvent aussi être appelés COVNM ou COV non méthaniques. En général, le méthane n'est pas pris en compte dans les études sur les COVs, en raison de sa large abondance dans l'atmosphère et de sa plus faible réactivité photochimique ([EPA 40 CFR 51.100.](#)). Dans ce manuscrit, le méthane sera systématiquement exclu et, pour simplifier, nous parlerons de COVs et non de COVNM.

La définition du COV suivant la réglementation française relative aux COVs ([AM 2/2/1998](#)) et la directive européenne du **11 MARS 1999** ([1999/13/CE](#)) est la suivante :

---

*Un Composé organique volatil (COV) est un composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15° Kelvin (20°C) ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières.*

---

Une propriété remarquable des COVs est leur volatilité. Ils se distinguent suivant cette caractéristique des composés organiques semi-volatils ou COSV, qui sont des composés plus lourds et non volatils à température ambiante mais volatils au contact d'une source chaude ([Cicolella, 2008](#)). La volatilité des COVs peut se calculer selon l'équation suivante :

$$C_i^* = \frac{10^6 \times M_i \times \rho_i}{760 \times R \times T} \quad [\mu\text{g m}^{-3}] \quad (\text{Shiraiwa and Seinfeld, 2012}) \quad \text{Eq. I-1}$$

Avec  $C_i$  en  $\mu\text{g m}^{-3}$  correspondant à la concentration d'un composé organique  $i$  effective à saturation, c'est-à-dire lorsque les conditions de pression et de température sont réunies pour que le composé s'évapore et reste à l'état gazeux.

Les termes  $M_i$ ,  $p_i$ ,  $R$  et  $T$  sont la masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ ), la pression de vapeur saturante (Torr), la constante universelle des gaz parfaits ( $\text{m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et la température (K). Les COVs possèdent une concentration  $C^* > 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$  et les COSV compris entre  $10$  et  $10^3 \mu\text{g m}^{-3}$ .

La concentration en COV peut aussi s'exprimer en partie par million en volume ( $10^{-6}$ , ppmv), partie par billion ( $10^{-9}$ , ppbv) ou partie par trillion ( $10^{-12}$ , pptv) qui correspond à des  $\mu\text{L/L}$  d'air,  $\text{nL/L}$ ,  $\text{pL/L}$ , respectivement.

Les composés organiques volatils peuvent se décliner en plusieurs composés classés en différentes familles suivant leurs origines et leur nombre de carbones. La diversité chimique des COVs est présentée dans la section suivante.

### 1.1.2. Diversité chimique des COVs

Les COVs se présentent sous une large panoplie de composés se divisant en plusieurs familles chimiques (Tableau I- 1). Pour désigner ces composés, on peut également employer le terme de « composés hydrocarbonés » de formule chimique  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (avec  $n=1, 2, \dots$ ). Les hydrocarbures sont des composés essentiellement constitués de carbone et d'hydrogène. Suivant leur agencement et leur composition, ils sont différenciés en plusieurs familles chimiques : alcanes, alcènes, alcools, aldéhydes, cétones, amines, ...

Les alcanes, alcènes et alcynes sont des hydrocarbures à chaîne carbonée ouverte qui se divisent en deux sous-groupes :

- les chaînes à carbone saturée (liaison simple entre les atomes de carbone) comme les alcanes avec des composés comme le méthane ( $\text{CH}_4$ ), éthane ( $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ) ou propane ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).
- les chaînes à carbone insaturée, c'est-à-dire à double ou triple liaison, comme l'éthène ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) ou l'acétylène ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ).

Ils peuvent être aussi agencés afin de former des cycles, on les appellera alors les composés aromatiques ou hydrocarbures aromatiques. Ils présentent au moins un cycle principal de chaîne carbonée à liaisons simples et doubles appelé benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Des radicaux ( $\text{CH}_3$  par exemple) peuvent alors se greffer sur ce cycle et former d'autres composés comme le toluène ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CH}_3$ ) ou les xylènes ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{-(CH}_3)_2$ ). Ces composés sont importants dans l'atmosphère dus à leurs effets cancérogènes sur la santé humaine. A titre d'exemple, les principaux COSV comprennent pour la plupart des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), c'est-à-dire des composés constitués de plusieurs noyaux aromatiques.

Les hydrocarbures alicycliques sont des dérivés cycliques des alcanes, alcènes et alcynes aussi appelés cycloalcanes (cyclohexane par exemple), cycloalcènes et cycloalcadiènes, ou faisant partie de la famille des terpènes. Les terpènes sont composés possédant comme base commune l'isoprène ( $\text{C}_5\text{H}_8$ )<sub>n</sub>.

Vient ensuite un autre groupe de composés appelés hydrocarbures substitués. Ces composés possèdent en plus de leur chaîne carbonée linéaire, cyclique, saturée ou insaturée des atomes d'une autre nature. De nouvelles familles sont alors créées en fonction du type d'atome greffé sur la molécule.

Des atomes de chlore (Cl), de brome (Br), d'iode (I) ou encore de fluor (F) permettent la formation de composés halogénés comme les chlorofluorocarbures (CFCs) réputés pour leur réaction avec l'ozone et le trou de la couche d'ozone (Molina and Rowland, 1974; Farman, Gardiner and Shanklin, 1985) ou la formation de PCB (PolyChloroBiphényles) qui sont des composés aromatiques halogénés. Ils peuvent aussi être greffés d'atome de soufre (S) comme le diméthyl sulfide (DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) ou d'azote (N) et former des amines (methylamine par exemple,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ).

Les composés substitués d'un atome d'oxygène sont appelés composés oxygénés. On les retrouve aussi sous le nom de composés organiques volatils oxygénés (COVO ou OVOCs pour Oxygenated Volatile Organic Compounds). Ils comprennent les familles des alcools, aldéhydes, cétones ou encore acides carboxyliques. Avec la liaison O-H, ces composés sont très réactifs dans l'atmosphère dû à leurs liaisons O-H facilement dissociable. Ils sont ainsi difficiles à mesurer dans l'atmosphère à cause de leur forte polarité, leur forte transformation dans l'atmosphère et leur propriété hydrophile.

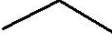
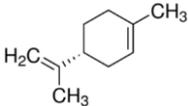
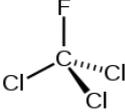
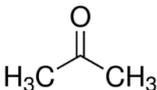
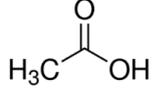
Types d'hydrocarbures		Sous famille d'hydrocarbures	Exemples de composés
Hydrocarbures	Aliphatiques	Alcanes	 Propane
		Alcènes	 Propène
		Alcynes	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ Butyne
Hydrocarbures aromatiques	Alicycliques	Dérivés aliphatiques	 Cyclohexane
		Terpènes (COVB)	 Limonène
Hydrocarbures substitués	Halogénés	 Trichlorofluorométhane	
	Soufrés	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ Diméthylsulfide	
	Azotés	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_3$ Diméthylamine	
	Oxygénés (COVO)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ Propanol (alcool)  Formaldéhyde (aldéhyde)  Acétone (cétone)  Acide acétique (acide carboxylique)	

Tableau I-1 : Diversité chimique des COVs et exemples de composés.

## 1.2. ORIGINES ET SOURCES DE COVS

Les COVs présentent des origines variées. Ils peuvent avoir des sources primaires, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'émission directe dans l'atmosphère ou secondaires, par l'oxydation d'autres COVs dans l'atmosphère. Les émissions primaires peuvent être d'origine anthropique (trafic, industries, ...) et/ou d'origine biogénique (émission par les feuilles des arbres), on parle alors de COV anthropiques (COVA ou AVOCs pour Anthropogenic Volatile Organic Compounds) et de COVs biogéniques (COVB ou BVOCs pour Biogenic Volatile Organic Compounds).

La distinction entre composés d'origine anthropique et biogénique est sujette à discussion. En effet, certains COVs dits d'origine anthropiques ont déjà pu être mesurés par des sources biogéniques (par exemple, le toluène (Heiden *et al.*, 1999; Misztal *et al.*, 2015; Rocco *et al.*, 2021)) et certains composés dits biogéniques comme l'isoprène ont pu être mesurés dans les pots d'échappement automobiles (Borbon *et al.*, 2001). Cependant, nous garderons ces conventions dans la suite du manuscrit.

Les origines et les sources des COVs pour les différents climats (tempéré, tropical et océanique) seront détaillées et développées dans la partie 2 de ce chapitre. Dans les sections suivantes sont présentées les principales sources d'émission de COV mondiales.

### 1.2.1. Les sources anthropiques

Les émissions anthropiques sont estimées à 186 Tg/an dans l'inventaire EDGAR de 2005 et à 142 Tg/an par les auteurs Goldstein et Galbally, (2007). Leurs origines se déclinent en de nombreuses catégories comme le trafic, le type de carburant utilisé, les industries ou les feux de biomasse (Reimann and Lewis, 2007).

Les émissions anthropiques sont répertoriées dans des inventaires d'émission servant à estimer la quantité de polluant émis par un type d'émetteur pour une zone géographique donnée et pendant une durée déterminée. Les émissions sont donc exprimées selon l'équation suivante (Pacyna and Graedel, 1995):

$$E_{i,\Delta t} = \sum_t \sum_s N_s F_{s,t} \phi_{s,i,t} \quad \text{Eq. I-2}$$

Avec  $E_{i,\Delta t}$ , taux d'émission de l'espèce  $i$  dans l'intervalle de temps  $\Delta t$  sur l'aire d'étude,  $N_s$  est le nombre de source de type  $s$  sur l'aire d'étude,  $F_{s,t}$  est l'échelle de temps d'intervention de la source  $s$  et  $\phi_{s,i,t}$ , flux de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$  de la source  $s$  ou aussi appelé Facteur d'Emission.

Cette estimation est complexe car de nombreuses variables, comme la variété des sources ou la météorologie par exemple, peuvent jouer sur ces émissions.

#### 1.2.1.1. Emissions par le trafic

Les émissions de COVs par le trafic sont nombreuses et dépendent de plusieurs paramètres comme le type de carburant utilisé ou le modèle et type du véhicule (Heeb *et al.*, 2000; Kean *et al.*, 2002). Les estimations d'émissions de COVs se font en général par des mesures directes dans les tunnels. En effet, ces études permettent de donner la variation des émissions dans un milieu donné. Ces mesures sont aussi répertoriés et utilisés dans des inventaires d'émission pour les modèles de contrôle de pollution de l'air ou l'étude de la composition des essences (Heeb *et al.*, 2000; Stemmler *et al.*, 2005; Na, 2006; Song *et al.*, 2020). (Cui *et al.*, 2019) montre que les émissions de COVs par les véhicules diesel ont diminué de 67.3% de 2003 à 2015 grâce aux nouvelles mesures de restriction à Hong Kong. La Chine étant l'un des pays les plus pollués au monde, cela témoigne des progrès réalisés par ce pays dans la lutte contre la pollution atmosphérique.

#### 1.2.1.2. Emissions par le secteur résidentiel

Le chauffage domestique et l'utilisation des produits d'entretien sont des sources de pollution. Une des majeures sources de pollution en hiver est le bois de chauffage. En effet, la combustion de bûches ou de granules entraîne la formation de COVs et cette émission dépend de l'humidité du combustible. (Schmidt, 2018) montre une diminution des émissions de COVs de 20 à 50 % est réalisée si le combustible est sec.

#### 1.2.1.3. Emissions par le secteur industriel

Le secteur industriel recense 27 Tg/an (EDGAR 2005) d'émissions de COVs par les solvants organiques. En effet, les solvants sont des produits de consommation présents dans les grandes surfaces comme les peintures ou les colles. De plus, les usines chimiques ou agro-alimentaires sont aussi une source de COVs bien que de nouvelles technologies essaient de réduire ces émissions.

#### 1.2.1.4. Emissions par les feux de biomasse

L'une des sources de COVA sont les émissions par les feux de biomasse. Il est recensé une émission annuelle de COVs par les feux de biomasse de 60 à 500 Tg/an dans l'atmosphère (Yokelson *et al.*, 2008). A l'échelle globale, ces émissions sont la seconde source principale de COVs après les émissions biogéniques. Les apports de COVs par les feux de biomasse sont nombreux : combustion de bois de chauffage, feux de forêt ou dans les zones d'agriculture. De nombreuses études font l'objet du recensement de ces émissions, de leur quantification et de la spéciation chimique des COVs présents (Lacaux *et al.*, 1992; Holzinger *et al.*, 1999; Mouillot *et al.*, 2006; Vigouroux *et al.*, 2012; Brilli *et al.*, 2014; Ahern *et al.*, 2019; Andreae, 2019). Ces feux de biomasse sont majoritaires en zone tropicale où les pays sont en développement et en forte croissance démographique (Crutzen and Andreae, 1990).

### 1.2.2. Les sources biogéniques

Les COVs d'origines biogénique se divisent en plusieurs sous familles : les monoterpènes (n=2), les sesquiterpènes (n=3) et diterpènes (n=4). Nous aborderons leurs sources et origines dans la section suivante.

Les émissions par les sources biogéniques représentent jusqu'à 80 % des émissions totales dans l'atmosphère à l'échelle globale avec une estimation d'émission annuelles de 760 TgC/an à 1150 TgC/an (Guenther, 1995; Katerina Sindelarova *et al.*, 2014). A l'échelle globale, les émissions biogéniques sont supérieures aux émissions anthropiques (Müller, 1992; Goldstein and Galbally, 2007) bien que celles-ci soient majoritaires en milieu urbain (Borbon *et al.*, 2013). Les espèces de COVs majoritaires lors de la mesure de ces émissions sont l'isoprène et les monoterpènes (J. Kesselmeier and Staudt, 1999).

Les différents types d'émissions biogéniques sont répertoriées ci-dessous.

#### 1.2.2.1. Emissions par les plantes

La plupart des arbres émettent de l'isoprène (Sharkey, Wiberley and Donohue, 2008; Monson *et al.*, 2013) ou des monoterpènes (Kesselmeier *et al.*, 1997), bien que l'émission de ces composés soit beaucoup moins documentée que l'isoprène. L'isoprène est majoritairement émis de jour sous l'influence de la température et la luminosité. Des températures et une luminosité élevées induisent des émissions significatives de ce composé (Monson *et al.*, 1992; Rinne *et al.*, 2002). L'isoprène est émis par la plante suite à des processus intrinsèques de biosynthèse à la plante et est produit à l'intérieur de la feuille (Steinbrecher and Ziegler, 1997; Fall *et al.*, 1999; J. Kesselmeier and Staudt, 1999; Schnitzler *et al.*, 2004), ces émissions sont appelées « émissions de synthèse » et sont contrôlées comme mentionnée précédemment par le rayonnement solaire et la température. Les monoterpènes quant à eux sont formés par la résine de l'arbre et stockés dans les trichomes<sup>1</sup> ou encore dans les canaux de circulation de la sève (le phloème) (Steinbrecher and Ziegler, 1997; Steinbrecher *et al.*, 1999).

Les arbres à feuilles caduques sont majoritairement « isoprène » émetteur tandis que les arbres de type conifères majoritairement « monoterpènes » émetteurs avec de fortes émissions de  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène et de limonène (Steiner and Goldstein, 2007). Ces conifères sont aussi émetteurs d'une importante fraction de COVO (Kesselmeier *et al.*, 1997; Seco, Peñuelas and Filella, 2007) estimées à 520 Tg/an (Guenther, 1995).

De plus, des émissions spécifiques de composés organiques volatils comme l'hexanal ou le toluène ont été répertoriées lors de la soumission de plante au stress (dommage au niveau des feuilles, plante coupée,...) (Fall *et al.*, 1999; Heiden *et al.*, 1999; Misztal *et al.*, 2015).

---

<sup>1</sup> Excroissance sur les racines, tiges et/ou feuilles de la plante ressemblant à des poils permettant à la plante de se défendre contre certains insectes ou même de se protéger contre des extrêmes de température.

#### 1.2.2.2. Emissions par le sol

Il existe des transferts de COVs de l'atmosphère vers le sol et du sol vers l'atmosphère (Figure I- 1). Ces émissions globales par le sol sont très peu étudiées et ne représentent qu'un faible pourcentage des échanges totaux de COVs à l'échelle mondiale (Lamb et al., 1987; Guenther, 1995).

Le sol est aussi un réservoir et une source de COVB. Ils sont formés par la décomposition de la matière organique ou sont en majorité synthétisés par les organismes vivants comme les microbes (Stotzky, Schenck and Papavizas, 1976; Stahl and Parkin, 1996). Les COVs alors émis peuvent réguler les interactions microbiologiques en stimulant ou en inhibant la croissance et l'activité des champignons et des bactéries (Mackie and Wheatley, 1999).

Plusieurs mesures de flux ont montré l'émission de composés terpéniques par le sol (Asensio et al., 2008; Mäki et al., 2019). Ces mêmes composés terpéniques pouvant jouer un rôle sur les interactions champignons/bactéries. La plupart des études se focalisent donc sur ces mesures de COVs mais d'autres papiers suggèrent l'émission de COVOs comme le méthanol ou l'acétone par les sols (Goldstein and Schade, 2000; Mäki, 2019). Les sources d'émission par les sols sont aujourd'hui largement sous-estimées.

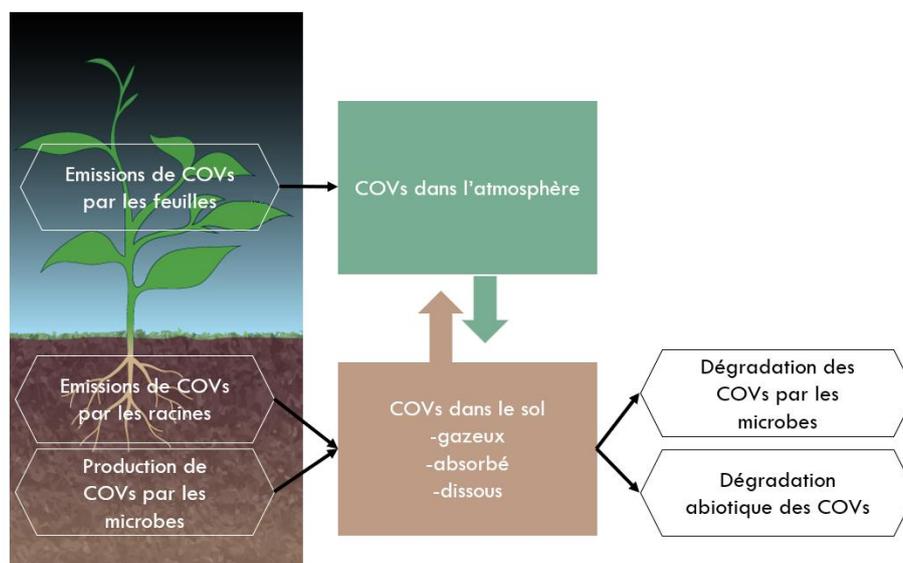


Figure I- 1 : Schéma des échanges de COVs entre le sol et l'air (adapté de Rinnan and Albers, 2020)

#### 1.2.2.3. Emissions marines : production de COVs par les océans

Il existe de nombreux processus au-dessus des océans permettant l'émission ou l'absorption de COVs (Figure I- 2). Il a été montré que les phytoplanctons sont des sources d'émission et de consommation des COVs. Ces émissions de COVs sont métaboliquement liées à la photosynthèse (Achyuthan et al., 2017; Srikanta Dani et al., 2017) mais se déroulent aussi de nuit (Dani et al., 2020). De plus, elles sont liées au métabolisme des micro-organismes par différents facteurs de stress comme le stress oxydatif ou le

changement de certains paramètres extérieurs (lumière, température de l'eau, salinité) (Phandee and Buapet, 2018; Wirgot *et al.*, 2019).

L'un des composés les plus émis par les océans est le sulfure de diméthyle ou diméthyl sulfide (DMS). Ce composé est produit par la dégradation du diméthylsulfonium propionate (DMSP) produit par les phytoplanctons et est une source abondante, après oxydation, d'aérosols sulfatés dans l'atmosphère. Ces aérosols sulfatés entraînent ainsi la formation de nuages jouant un rôle sur le bilan radiatif de la Terre et pouvant réguler la température de la planète. Cette hypothèse a été formulée en 1987 et est appelée hypothèse de CLAW (Charlson *et al.*, 1987; Watson and Liss, 1998). Malgré tout, cette hypothèse a été remise en question par Quinn and Bates, (2011), estimant que certains paramètres n'ont pas été pris en compte et que la régulation du climat n'est pas seulement régie par le DMS mais s'avère plus complexe. Ce composé est donc le sujet de nombreuses études avec une émission annuelle de carbone estimée à 14.7 à 21.1 Tg C/an (Kloster *et al.*, 2006; Lana *et al.*, 2011) et un flux global de sulfure estimé à 23-35 Tg S/an (Simó and Dachs, 2002).

Un autre produit de la dégradation du DMSP est le méthaneithiol (MeSH) (Kiene, 1996). Sa formation représente environ 17% des sources de DMS marin (Lee and Brimblecombe, 2016). Le MeSH possède cependant un temps de vie très inférieur à celui du DMS dans l'atmosphère (de quelques heures pour le MeSH à ~1 jour pour le DMS ; Lee and Brimblecombe, 2016).

Les composés halogénés (iodométhane, bromoforme) ont aussi été mesurés au-dessus des océans et notamment dans des fins de protection contre le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Manley, 2002; Hepach *et al.*, 2016; Hu *et al.*, 2016). Les flux globaux rapportés pour le iodométhane sont assez faibles et de l'ordre de 214 Gg/an (Bell *et al.*, 2015).

Un autre COV d'origine marine est l'isoprène qui est émis par les organismes marins comme les phytoplanctons, les micro et les macro-algues et les microbes (Alvarez *et al.*, 2009; Exton *et al.*, 2013; Johnston *et al.*, 2017). Les émissions globales d'isoprène par des sources marines sont estimées à 1-30 Tg C/an (Shaw, Gantt and Meskhidze, 2010). Même si ces émissions sont bien inférieures à celles par les plantes, l'isoprène reste néanmoins une source de carbone atmosphérique. Les émissions d'isoprène et de DMS sont régulées par la température de la surface de l'eau, le vent, l'activité bactériologique et les populations de phytoplancton (Dani and Loreto, 2017, Figure I- 3). Le DMS a été mesuré en plus grande concentration dans les eaux froides des hautes latitudes nord et sud par des phytoplanctons de types haptophytes. A contrario, l'isoprène est mesuré en plus grande concentration dans les latitudes tropicales où les températures sont plus chaudes par des émissions par des cyanobactéries et des diatomées (Figure I- 3).

En plus de l'isoprène, l'émission par les phytoplanctons des monoterpènes a aussi été observée et quantifiée (Meskhidze and Nenes, 2006). Les flux globaux de ces composés ont été estimés entre 0.01 et 29.5 Tg/an (dans la gamme de la Tableau I- 2; Luo and Yu, 2010) mais cette estimation reste assez incertaine à cause du manque de mesures de ces composés.

Les émissions de terpénoïdes sont liées à une réponse par les micro-organismes ou certaines plantes afin de prévenir des dommages dû au stress oxydatif, pour mieux protéger la membrane des cellules et pour piéger certains produits comme l'ozone (Hewitt, Kok and Fall, 1990; Loreto and Velikova, 2001; Sharkey, Wiberley and Donohue, 2008; Behnke *et al.*, 2009; Ryan *et al.*, 2009; Loreto and Schnitzler, 2010). Ces composés terpéniques entrent en jeu dans la formation d'aérosols organiques secondaires et par conséquent la formation de nuages (Meskhidze and Nenes, 2006; Meskhidze *et al.*, 2015; Mutzel *et al.*, 2016).

Les émissions de COVO peuvent être possiblement influencées par 4 mécanismes (Carpenter, Archer and Beale, 2012) :

- La production et consommation in situ des organismes marins.
- La synthèse chimique par l'action de la lumière sur la matière organique dissoute (Dissolved Organic Matter, DOM en anglais) ou détruite par l'action directe de la lumière.
- Le transfert entre la surface et l'océan par des effets de turbulence.
- Les échanges directs avec l'atmosphère.

Les émissions de COVO sont estimées à 5 Tg/an (Guenther, 1995) avec une prédominance dans l'émission des composés comme le méthanol, l'acétone et l'acétaldéhyde (Carpenter and Nightingale, 2015). Ces composés sont à la fois émis dans l'atmosphère par photolyse de la DOM et captés par l'océan (Derstroff *et al.*, 2017).

Individuellement, il a été estimé que les flux globaux de ces composés sont entre 2 et 57 Tg/an, 10 - 30 Tg/an, 3 - 32 Tg/an et ~0.5 Tg/an pour l'acétaldéhyde (Singh *et al.*, 2003; Sinha *et al.*, 2007; Millet *et al.*, 2010; Wang, Zhang and Zhou, 2019), le méthanol (Heikes *et al.*, 2002; Jacob *et al.*, 2005; Bates *et al.*, 2021) et l'acétone (Jacob *et al.*, 2005; Sinha *et al.*, 2007; Brewer *et al.*, 2017), respectivement. Concernant leurs origines, l'acétone et l'acétaldéhyde sont des composés issus de la dégradation de la matière organique dissoute (dissolved organic matter, DOM) (Zhou and Mopper, 1997; De Bruyn *et al.*, 2011; Novak and Bertram, 2020) alors que le méthanol est biologiquement émis par les cultures de phytoplanctons (Nightingale, 1991).

Le Méthyl Ethyl Ketone (MEK) est un composé dont on a récemment découvert ses émissions par les océans (Brewer *et al.*, 2020) avec un budget global estimé environ à 0.5 Tg/an. Il avait été par le passé déjà mesuré pour des émissions de type biogénique (par les plantes) ou anthropique (Yáñez-Serrano *et al.*, 2020). En revanche, les études relatives à la quantification de ce composé restent très rares et ses émissions, flux et

puits, restent très mal caractérisés (voir section 2.2). Deux voies d'émissions ou de formation sont proposées pour ce composé : (1) une voie d'émission directe par les phytoplanctons par le biais de processus non connus pour le moment, ou (2) par des processus photochimiques à la surface de l'océan (Brewer *et al.*, 2020).

En outre, au-delà des émissions de COVO et COVB, même des COVs de types anthropiques ont été recensés au-dessus des océans. En effet, Misztal *et al.*, (2015) et Rocco *et al.*, (2021) ont montré que certains types de phytoplanctons sont une source de toluène, benzène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) au-dessus des océans. Or comme peu d'études sont effectuées pour ce composé, le mécanisme d'émission par les organismes marins ou l'eau de mer n'est pas connu.

La répartition des COVs au-dessus des océans sera étudiée en partie 512.2.

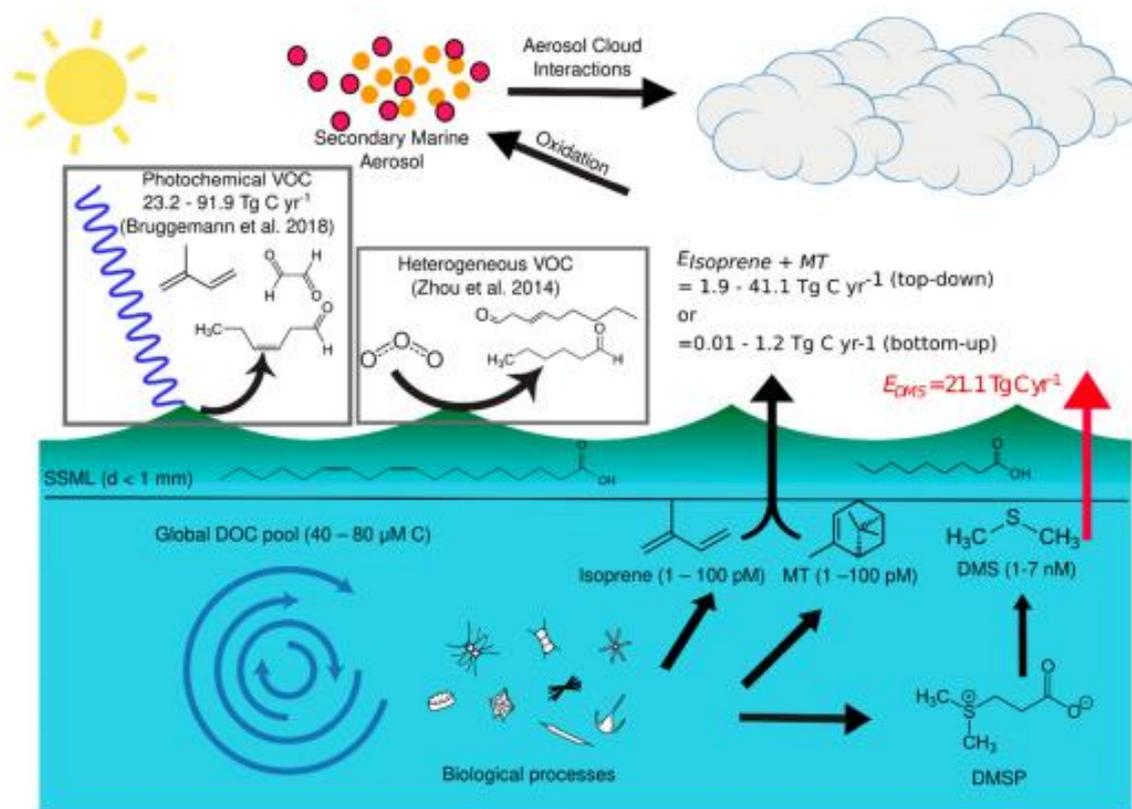


Figure I- 2: Schéma des émissions de COVs au-dessus de l'océan (repris de Novak and Bertram, 2020).

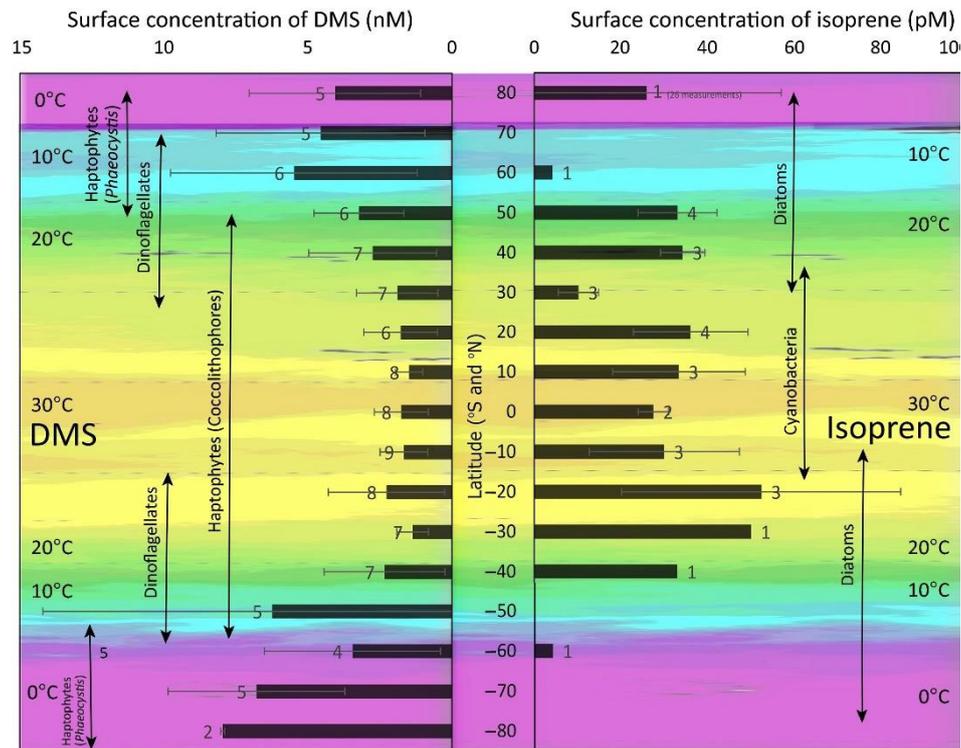


Figure I-3 : Evolution de la concentration en DMS et en isoprène en fonction de la latitude et de la population en phytoplancton d'après (Dani and Loreto, 2017).

### 1.3. IMPACT DES COVS SUR LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE

#### 1.3.1. Oxydation et dégradation des COVs dans l'atmosphère

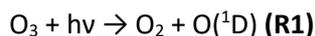
##### 1.3.1.1. Formation des radicaux hydroxyles et nitrates

L'atmosphère comprend des éléments oxydants appelés radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) et nitrates ( $\text{NO}_3^\bullet$ ) et de l'ozone. Les COVs sont oxydés par le radical  $\text{OH}^\bullet$  pour donner des ROx (radical alkoxy :  $\text{RO}^\bullet$  ou peroxy :  $\text{RO}_2^\bullet$ ). Ils peuvent aussi subir des phénomènes d'ozonolyse et de photolyse que nous verrons dans la partie suivante.

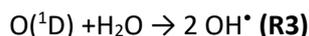
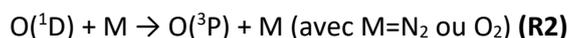
Le radical  $\text{HO}^\bullet$  est le principal oxydant de l'atmosphère. La concentration de ce composé est de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7$  molécules. $\text{cm}^{-3}$  dans la troposphère (Spivakovsky et al., 2000). Les réactions des COVs avec ce radical se font principalement de jour dû à sa formation par photolyse. En effet, il peut se former dans la troposphère à partir de la photolyse de l'ozone (**R1**), de la photolyse des acétaldéhydes comme le formaldéhyde ou de l'acide nitreux :

(a) Formation du radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  par photolyse de l'ozone :

L'ozone réagit avec le rayonnement solaire ( $h\nu$ ) à des longueurs d'ondes inférieures à 319 nm pour former du dioxygène et de l'oxygène singulet, c'est-à-dire à l'état excité, instable et très réactif (**R1**).

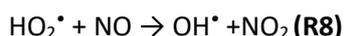
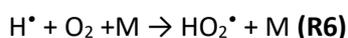
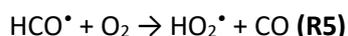


Cet oxygène excité peut ensuite réagir dans l'atmosphère avec du diazote ou du dioxygène (noté M) pour former du NO<sub>2</sub> ou à nouveau de l'ozone (R2). Il peut aussi réagir avec la vapeur d'eau pour former d'autres radicaux hydroxyles (R3). Sa réaction avec la vapeur d'eau représente 42 % des sources de radical hydroxyl du budget global (d'après le modèle GEOS-Chem, Murray *et al.*, 2014).



(b) Formation du radical hydroxyle OH<sup>•</sup> par photolyse du formaldéhyde :

Le formaldéhyde se photolyse à des longueurs d'onde inférieures à 334 nm (R4) pour former le radical HCO<sup>•</sup>. L'oxydation de ce radical entraîne la formation d'un nouveau radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et de monoxyde de carbone (R5). De son côté, l'hydrogène forme aussi ce nouveau radical en réagissant avec de l'oxygène et un composé M (O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> ; vu précédemment) (réaction R6). La formation de radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> entraîne, par leur réaction avec de l'ozone ou du monoxyde d'azote NO, la formation de radicaux hydroxyles (R7 et R8).

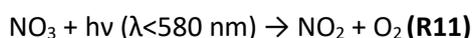


(c) Formation du radical hydroxyle OH<sup>•</sup> par photolyse de l'acide nitreux :

L'acide nitreux se photolyse à une longueur d'onde inférieure à 400 nm suivant la réaction (R9).



Les COVs réagissent ensuite de nuit avec les radicaux nitrates et l'ozone. Le radical nitrate est issu de sources anthropiques comme le trafic ou de sources naturelles (Richards, 1983; Platt and Heintz, 1994). De jour, les radicaux nitrates sont fortement photolysés (réactions R10 et R11).



De nuit, le radical nitrate peut se reformer à partir de l'ozone troposphérique présent (R12).



### 1.3.1.2. Dégradation des COVs

#### (a) Par oxydation avec les radicaux hydroxyles :

Le mécanisme de dégradation général des COVs par le radical  $\text{OH}^\bullet$  est résumé dans la Figure I- 4:

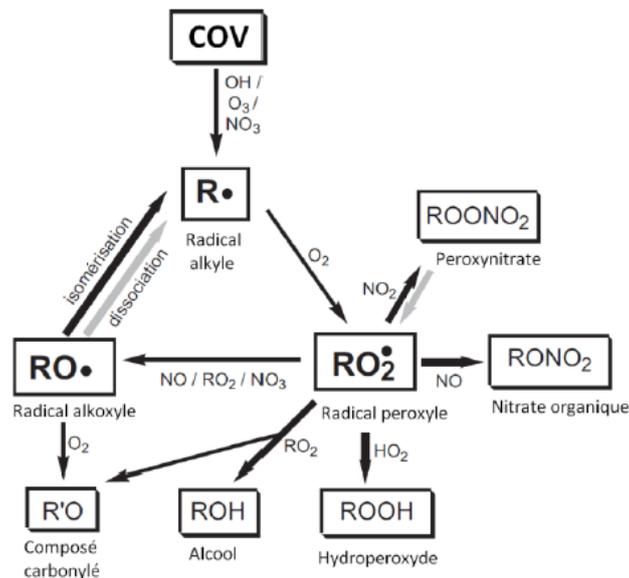


Figure I- 4: Réaction d'oxydation d'un COV et ses produits d'après (Kroll et Seinfeld, 2008). Les flèches noires larges correspondent à des réactions qui peuvent mener à une diminution de la volatilité ; et les flèches grises, à une augmentation de la volatilité.

Dans une première étape, le COV est oxydé par le radical  $\text{OH}^\bullet$  qui formera de l'eau et un radical alkyle ( $\text{R}^\bullet$ ). Celui-ci réagit ensuite avec le dioxygène présent dans l'atmosphère afin de former un radical peroxy,  $\text{RO}_2^\bullet$ . Il se dissocie ensuite pour former, avec le monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ), du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) et le radical alkoxy ( $\text{RO}^\bullet$ ).

De plus, le radical peroxy peut réagir pour donner différents composés tels que : du peroxy-nitrate ( $\text{ROONO}_2$ ), des hydroperoxydes ( $\text{ROOH}$ ), des radicaux alkoxy ou encore des alcools.

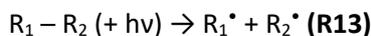
#### (b) Par ozonolyse :

Les COVs présentant des doubles liaisons comme les composés aromatiques, terpéniques ou alcènes sont plus susceptibles de réagir avec l'ozone. L'ozone va s'ajouter à une liaison insaturée ( $\text{C}=\text{C}$ ) afin de former un ozonide primaire. Il est obtenu différents produits tels que des ozonides secondaires, des radicaux hydroxyles ou alkyle et des intermédiaires de Criegee (composé instable).

La réaction avec l'ozone se fait de jour comme de nuit en compétition avec celle du radical  $\text{OH}^\bullet$  et celle du radical nitrate  $\text{NO}_3^\bullet$ . De nuit, l'oxydation des COVs par ozonolyse est la principale source de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en absence de lumière.

(c) Par photolyse :

Les COVs peuvent être photolysés dans l'atmosphère (comme vu précédemment avec le formaldéhyde) suivant la réaction **(R13)**.



La photolyse des COVs est l'un des puits de COVs le plus important, notamment pour les composés carbonylés.

#### 1.3.1.3. Formation de composés secondaires

Les COVs se transforment dans l'atmosphère via les processus d'oxydation et peuvent former des composés secondaires comme nous l'avons vu dans la section précédente pour le formaldéhyde par exemple. Les composés d'oxydation les plus étudiés sont la méthacroléine (MACR) et le Methyl Vinyl Cétone (MVK) qui sont des composés d'oxydation de l'isoprène.

La majorité de ces composés d'oxydation vient de la dégradation de COVB (estimée de 8 Tg/an à 270 Tg/an, Griffin *et al.*, 1999; Kanakidou *et al.*, 2000, 2005), ces composés possèdent une très grande réactivité et entrent aussi dans la production d'ozone et la formation d'aérosol organique secondaire (AOS). En zone urbaine, les composés aromatiques sont également des précurseurs d'AOS (Ng *et al.*, 2007).

La capacité d'un COV à former de l'AOS est définie par le taux de transfert suivant :

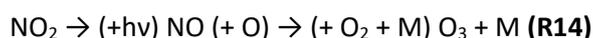
$$Y = \frac{M_0}{\Delta COV} \quad \text{Eq. I-3}$$

Avec  $M_0$ , la concentration en composés organiques secondaires (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) et  $\Delta COV$  la quantité de COVs ayant réagi.

#### 1.3.1.4. Interaction des COVs avec les NOx et l'ozone

Les NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> + NO) sont émis dans l'atmosphère par les activités humaines, notamment le trafic mais aussi par des processus naturels. En effet, les sources de radical NO sont issues de la dégradation du N<sub>2</sub> et de l'O<sub>2</sub> dans l'atmosphère par la foudre, les feux de biomasse ou encore la combustion par les moteurs.

Le NO<sub>2</sub> se photolyse pour donner du NO et de l'oxygène, puis à l'aide d'un catalyseur, de l'ozone suivant les réactions suivantes **(R14)** :



L'ozone formé peut ensuite réagir avec NO pour redonner du NO<sub>2</sub> **(R15)**, refermant ainsi le cycle appelé cycle de Leighton :



L'émission des COVs jouent un rôle important dans le cycle de l'ozone. En présence des COVs, le cycle de Leighton est perturbé par la présence de RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> qui convertissent le NO en NO<sub>2</sub> sans consommer de l'ozone. Le NO<sub>2</sub> sera photolysé et accumulera l'ozone dans l'atmosphère (Figure I- 5). Cela explique les pics d'ozone que l'on peut retrouver dans les grandes villes.

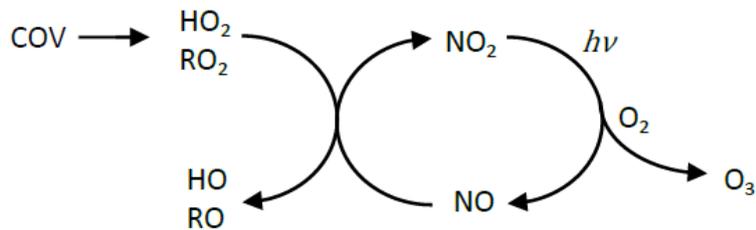


Figure I- 5: Production d'ozone à la suite de l'oxydation des COVs, réaction des RO<sub>x</sub> avec les NO<sub>x</sub>, cycle de Leighton.

Suivant que l'on se situe en zone urbaine ou en zone rurale, le taux d'ozone varie en fonction de la concentration en COVs et en NO<sub>x</sub> dans l'atmosphère. La Figure I- 6 montre la variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration en COVs et NO<sub>x</sub> (Jeffries et Crouse, 1990; Seinfeld et Pandis, 2016). Ce type de diagramme est appelé diagramme isoplèthe.

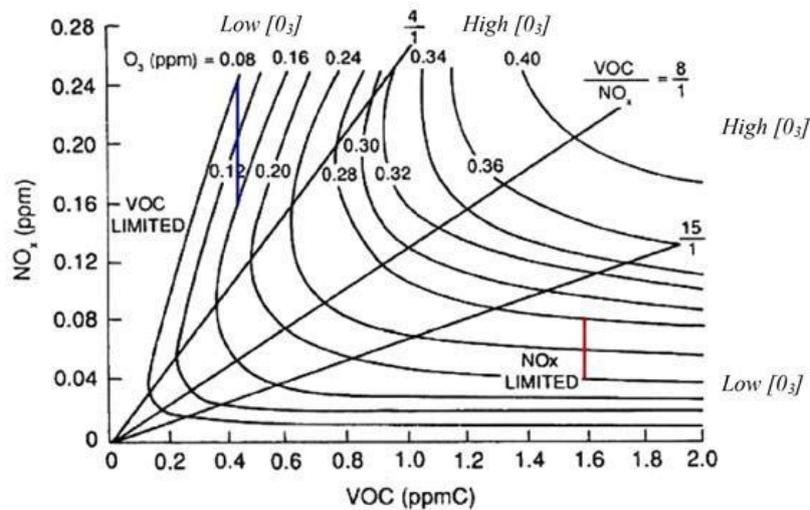


Figure I- 6: Isoplèthes : taux d'ozone en fonction de la concentration en NO<sub>x</sub> et en COVs dans l'atmosphère (Jenkin et Clemitshaw, 2000).

On définit le rapport de la concentration de COVs sur la concentration en NO<sub>x</sub> afin de déterminer la variation du taux d'ozone troposphérique :  $\frac{[COV]}{[NOX]}$ .

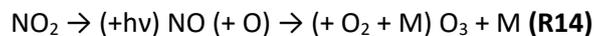
On peut alors distinguer 3 zones :

- Régime saturé en NO<sub>x</sub> ou régime limité en COVs :  $\frac{[COV]}{[NOX]} < 4$ . Ce régime est rencontré dans les atmosphères urbaines où les concentrations des NO<sub>x</sub> sont élevées (plusieurs dizaines de ppb). Les concentrations d'ozone diminuent lorsque celles des NO<sub>x</sub> augmentent.

- Régime standard :  $\frac{[COV]}{[NOX]} > 15$  (partie centrale du diagramme). Dans ce régime, la production d'ozone dépend des concentrations des deux groupes de précurseurs : une diminution des NO<sub>x</sub> et/ou des COVs entraînera également une diminution de l'ozone.
- Régime limité en NO<sub>x</sub> ou saturé en COVs :  $\frac{[COV]}{[NOX]} < 15$ . Ce régime se rencontre dans les milieux ruraux ou éloignés des sources d'émission avec des concentrations en NO<sub>x</sub> faibles. La production d'ozone augmente avec celle des Nox quasi-linéaire que très peu perturbée par les variations des COVs.

#### 1.3.1.5. Rôle des COVs sur l'état photo-stationnaire de l'ozone

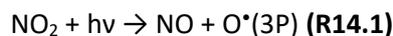
Comme vu précédemment, les réactions des NO<sub>x</sub> avec l'ozone sont **(R14)** :



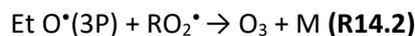
Celle-ci se divise en 3 sous réactions :



avec constante de formation  $k_{NO+O_3} = 1.4 \times 10^{-12} e^{-1310/T}$  (Atkinson *et al.*, 2004) en cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.



avec constante de photolyse  $J_{NO_2}$  en s<sup>-1</sup>.  $J_{NO_2}$  dépend de l'ensoleillement.



On a donc une production d'ozone égale à :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = J_{NO_2}[NO_2] - k_{NO+O_3}[NO][O_3] \quad \text{Eq. I-4}$$

A l'équilibre photo-stationnaire, c'est-à-dire quand la vitesse de production d'un composé est égale à la vitesse de destruction de ce même composé, on a :  $\frac{d[O_3]}{dt} = 0$

On obtient donc la relation pour la concentration d'ozone photo-stationnaire (Eq. I-5) :

$$[O_3]_{\text{photostationnaire}} = \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_{NO+O_3}[NO]} \quad \text{Eq. I-5}$$

Cette concentration représente seulement la concentration d'ozone produite par la photolyse de NO<sub>2</sub> et ne prend pas en compte les interactions avec les COVs et plus précisément les RO<sub>x</sub> produits lors de l'oxydation de ceux-ci.

Le rapport de Leighton (Leighton, 1961, Eq. I-6) permet d'estimer l'importance de ces composés sur la concentration d'ozone atmosphérique:

$$\varphi = \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_{NO+O_3}[NO][O_3]} \quad \text{Eq. I-6}$$

Lorsque  $\phi = 1$ , le système est en équilibre photo-stationnaire. La production d'ozone et de NO est seulement due à la photolyse de NO<sub>2</sub>.

Si ce rapport est différent de 1, il existe une réaction extérieure (interaction avec les RO<sub>x</sub>) venant perturber l'équilibre.

Pour  $\phi > 1$ , il y a réaction entre NO et les RO<sub>x</sub> afin de former du NO<sub>2</sub> sans consommer de l'ozone. Celui-ci va donc s'accumuler dans la troposphère.

Pour  $\phi < 1$ , le NO<sub>2</sub> est consommé et produit du NO et de l'ozone en excès.

Les origines de la d'un écart de  $\phi$  par rapport à 1 sont multiples (Mannschreck *et al.*, 2004):

- Source locale de NO<sub>2</sub> présente près du site de mesure.
- Présence de NO et de O<sub>3</sub> près du site de mesure.
- Autres conditions d'état non-stationnaire (changement rapide de constante de photolyse J<sub>NO<sub>2</sub></sub>, ou de concentration d'O<sub>3</sub>, ...)
- Mesures d'erreurs.

On peut alors calculer la concentration en RO<sub>x</sub> :

$$[ROx] = \frac{(\phi-1)k_{NO+O_3} \times [O_3]}{k_{HO_2+NO}} \quad \text{Eq. I- 7}$$

avec  $k_{HO_2+NO} = 3.6 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{270}{T}\right)$  (Atkinson *et al.*, 2004) et  $(\phi - 1)$  représente la réaction des RO<sub>x</sub> avec les NO.

### 1.3.2. Transport des COVs dans l'atmosphère

Nous avons détaillé les différentes origines d'émission des COVs ainsi que leurs transformations chimiques au sein de l'atmosphère dans la section précédente. Il est important de prendre en compte la dispersion des polluants sur une courte ou longue distance et leur transport au cours du temps. Plusieurs facteurs permettent le transport des COVs dans l'atmosphère comme les paramètres météorologiques : vent, température, humidité, ...

#### 1.3.2.1. Les types de transport et temps de vie dans l'atmosphère

##### (a) Temps de vie

Le temps de vie des COVs dans l'atmosphère dépend des processus physiques et chimiques qui affectent les gaz dans l'atmosphère. Comme nous avons vu précédemment, il y a des processus d'émissions de COVs dans l'atmosphère. Or les composés ne font pas que s'accumuler dans l'atmosphère. Il existe aussi des processus d'élimination de ces composés.

Le temps de vie d'un composé dans l'atmosphère est exprimé comme :

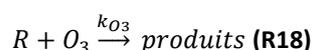
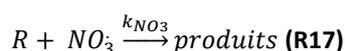
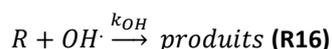
$$\tau_i = \frac{Q_i}{P_i^n + P_i^a + P_i^c} \quad \text{Eq. I-8, (Seinfeld & Pandis, 2016)}$$

Avec  $Q_i$ , nombre total de moles d'une espèce  $i$  dans la troposphère,  $P_i^n$ , les sources d'émissions biogéniques,  $P_i^a$ , les sources d'émissions anthropiques et  $P_i^c$ , les sources par réactions chimiques.

D'un point de vue physique, les composés peuvent se décomposer par deux types de déposition : la déposition humide (« wet deposition ») et la déposition sèche (« dry deposition »). La déposition sèche est le dépôt de composés par sédimentation dans l'atmosphère ou par absorption par les tissus des plantes. La déposition humide quant à elle, se fait généralement par le transfert des gaz dans la phase aqueuse (dissolution dans les gouttelettes d'eau du nuage par exemple).

D'un point de vue chimique, nous avons vu précédemment que les COVs sont dégradés par des oxydants atmosphériques ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$  ou  $\text{O}_3$ ).

Les réactions avec ces composés sont :



Le temps de vie du COV dans l'atmosphère est donc l'addition de ces 3 réactions ainsi que la réaction de photolyse des COVs, on obtient alors :

$$\frac{1}{\tau} = [\text{OH}] \times k_{\text{OH}} + [\text{O}_3] \times k_{\text{O}_3} + [\text{NO}_3] \times k_{\text{NO}_3} + k_{\text{photolyse}} \quad \text{Eq. I-9}$$

Le temps de vie du COV dans l'atmosphère dépend donc de la concentration en oxydants dans l'atmosphère et de sa température. En effet, les constantes de réaction dépendent de la température car elles sont liées à la loi d'Arrhenius (plus de détails dans (Logan, 1982)).

Le COV dans l'atmosphère peut résider de quelques minutes à des années. Les composés à longue durée de vie ont tendance à s'accumuler dans l'atmosphère et présentent des concentrations de fond plus élevées. De plus, ils seront transportés dans l'atmosphère sur de plus longues durée et peuvent ainsi impacter la chimie atmosphérique sur de plus grandes distances.

Le Tableau I- 2 répertorie le temps de vie des principaux COVs dans l'atmosphère qui seront étudiés dans le cours de ce manuscrit estimé à partir d'une concentration moyenne de  $\text{OH} = 1 \times 10^6$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\text{O}_3 = 7 \times 10^{11}$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  et  $\text{NO}_3 = 5 \times 10^6$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ .

Composés	OH <sup>*</sup>	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>*</sup>
<b>COVB</b>			
Isoprène	1.4 h	1.3 j	0.84 h
Methacroléine -	4.8 h	15 j	7 j
<b>MACR</b>			
Méthyl Vinyl Ketone -	6.9 h	3.4 j	155 j
<b>MVK</b>			
α-pinène	2.6 h	4.6 h	11 min
β-pinène	1.8 h	1.1 j	27 min
Limonène	49 min	2 h	5 min
Dimethyl sulfide -	1.2 j	> 15 j	33 min <sup>1</sup>
<b>DMS</b>			
<b>COVA</b>			
Benzène	9.4 j	>4.5 ans	>4.2 ans
Toluène	1.9 j	>4.5 ans	1.8 ans
(m+p)-xylènes	5.9 h	>4.5 ans	178 j
Acétonitrile	1.4 ans	-	-
<b>COVO</b>			
Méthanol	12 j	>4.5 ans	2 ans
Acétone	61 j	>4.5 ans	129 j
Acétaldéhyde	8.8 h	>4.5 ans	6 j
Formaldéhyde	1.2 h	>4.5 ans	80 j
<b>Halogénés</b>			
Iodométhane - CH <sub>3</sub> I	5-7 j	-	-

Tableau I- 2 : Tableau résumant les temps de vie des principaux COVs dans l'atmosphère d'après (Prinn *et al.*, 1995; Atkinson, 2000; Bell *et al.*, 2002; Atkinson and Arey, 2003; Khan *et al.*, 2016; Ren *et al.*, 2020). <sup>1</sup>estimé à partir d'une concentration moyenne de NO<sub>3</sub>=5×10<sup>8</sup> molécules cm<sup>-3</sup> et de k<sub>NO<sub>3</sub>+DMS</sub>=1.02×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molécules<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Vrekoussis *et al.*, 2004).

### (b) Transport et dispersion des COVs dans l'atmosphère : les processus dynamiques

Deux groupes de diffusion et de dispersion sont distingués dans le transport des COVs et des polluants dans l'atmosphère : la diffusion verticale des COVs avec leur transport dans la couche limite atmosphérique (CLA) et le transport horizontal qui dépendent des paramètres topographiques du site.

La CLA est par définition la couche atmosphérique au-dessus de la terre ou des océans dans laquelle se déroulent des réactions chimiques de l'ordre de la journée et dans laquelle le temps de réponse à un forçage (transfert de chaleur, évaporation, relief, ...) est inférieur à 1h. Au-dessus des océans, le terme de couche limite marine est utilisé.

La hauteur de la CLA présente deux origines : une origine thermique, en journée le sol chauffé produit un flux de chaleur entraînant un gradient vertical de la température et une origine dynamique par les frottements de l'air sur le sol conduisant à la mise en place de vents verticaux.

Elle est délimitée par ce que l'on appelle la couche d'inversion de température<sup>2</sup>. La CLA peut atteindre une hauteur de 1 à 2 km et dépend de la saison. En effet, en hiver elle se situe à une altitude plus basse qu'en été dû à des changements de chauffage radiatifs responsable de mouvements convectifs (Whiteman, 2000). Au-dessus de la couche limite atmosphérique se situe la troposphère libre. Cette couche est une partie de la troposphère qui n'est pas directement soumise aux processus de surface (Figure I- 7).

Durant la nuit, la CLA est stable. Elle se divise en deux parties : une couche stable et une couche résiduelle sur le dessus. Il y a peu de turbulence ; la diffusion des polluants se fait peu mais ceux-ci s'accumulent et engendrent des concentrations élevées locales. Au lever du jour, la convection thermique, par le réchauffement du sol, engendre des vents et diffuse les composés dans la couche atmosphérique (Figure I- 7).

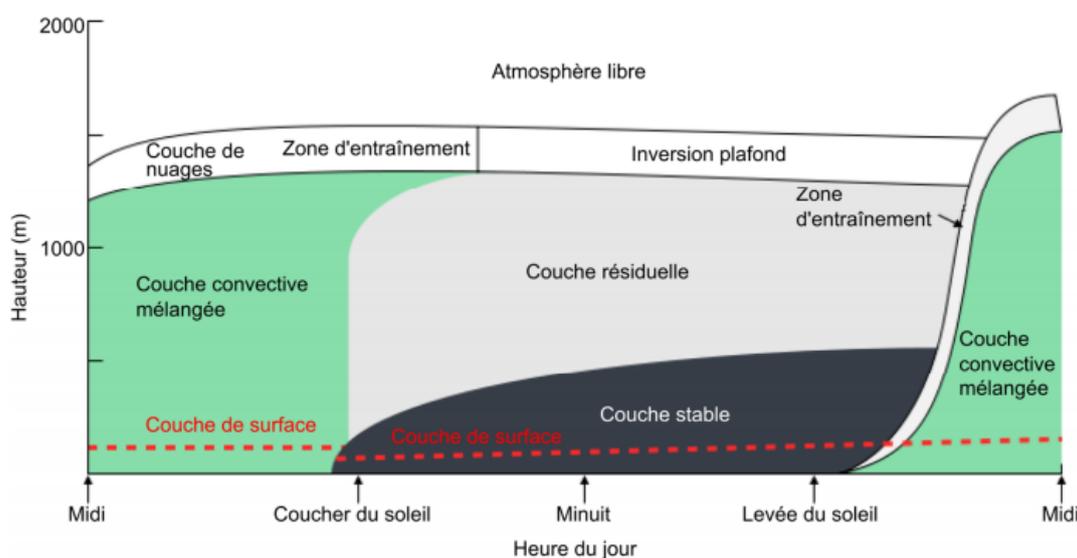


Figure I- 7 : Evolution de la couche limite atmosphérique (CLA) au cours du temps, d'après (Stull, 1988) et adapté par (Isabelle, 2014).

<sup>2</sup> Une couche d'inversion de température est une couche d'air dont le gradient est positif, c'est-à-dire que la température croît avec l'altitude.

Les transports horizontaux des polluants dans l'atmosphère dépendent de plusieurs paramètres météorologiques et critères thermodynamiques et topographiques comme le vent, la température, la pression ou le relief. Ce sont des phénomènes à multi-échelles.

En effet, les polluants peuvent être transportés à l'échelle locale ou micro-échelle (inférieur au kilomètre), sur de plus longues distances : méso-échelle (centaine de kilomètres) ou à l'échelle synoptique (milliers de kilomètres et au de-delà de 5000 km).

Plusieurs phénomènes dans l'atmosphère permettent le transport des polluants. Afin de faciliter leur visualisation, les principaux sont représentés dans la Figure I- 8. De plus, la publication de [Beltrando et al., \(2012\)](#) résume les principaux transports observés : des brises thermiques (de mer et de terre) et des brises de montagnes. Ces phénomènes dépendent du milieu considéré. En effet, le relief joue un rôle important sur les transports de la masse d'air. Il représente un obstacle à surmonter ou à contourner. Lorsque que la terre est chauffée cela induit la montée des masses d'air le long de la pente du relief, on parle de vent anabatique. Au contraire, la nuit, le sol se refroidit, le système d'inverse et les masses d'air descendent le long du relief, ce sont les vents catabatiques. Ces vents anabatiques et catabatiques sont plus communément appelés brises de pente ().

On distingue dans les phénomènes de relief, les brises de vallée. Celles-ci se forment par la différence de température entre deux vallées (lorsque les deux versants n'ont pas la même exposition au soleil) ou la plaine adjacente engendrant la montée des masses d'air de jour et leur descente la nuit (« up-valley wind » et « down-valley wind »).

En plus de ces phénomènes de relief, il existe des phénomènes côtiers plus communément appelés brise de terre et brise de mer.

La brise de mer se forme en journée. Le rayonnement solaire induit le réchauffement de la surface terrestre, celle-ci devenant plus chaude qu'au-dessus de la mer, une baisse de pression se forme, apportant des masses d'air de l'océan. De nuit, le phénomène s'inverse, la terre n'étant plus réchauffée par le rayonnement solaire, elle devient plus froide que la mer possédant une capacité thermique plus importante. Les masses d'air se dirigent donc de la terre vers la mer.

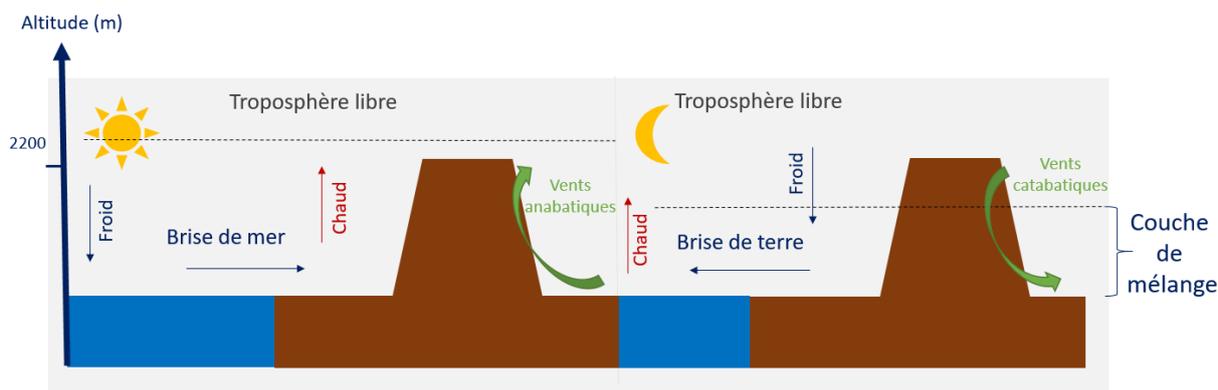


Figure I- 8: Différents phénomènes de transport des masses d'air : brises de mer et de terre, vent anabatiques et catabatiques faisant partie des brises de montagne.

### 1.3.2.2. La modélisation atmosphérique

Il est important dans l'étude de l'atmosphère pour la compréhension et la prévision des climats futurs de savoir modéliser la dynamique atmosphérique et ses paramètres météorologiques inhérents.

De nos jours, les prévisions météorologiques sont effectuées à l'aide de modèles plus ou moins complexes comme le modèle AROME de Météo France. Ces modèles prévoient aussi bien la météorologie à court terme qu'à plus long terme. Des modèles spéciaux dédiés à l'étude du changement climatique permettent aussi de simuler le ou les climats futurs de la planète.

De plus, les modèles possèdent des paramètres de transport chimique, par exemple les concentrations en certains polluants comme les particules fines ou l'ozone permettant ainsi de prévoir les concentrations de ces polluants afin d'alerter les populations et d'éviter les risques de maladies cardio-respiratoires.

Les composants d'un modèle atmosphérique se basent donc sur 3 éléments de base : les émissions des espèces chimiques dans l'atmosphère, le transport de ces espèces et leurs transformations physico-chimiques. Ces 3 éléments sont en étroites relation avec les mesures in-situ, les expériences en laboratoire et enfin le modèle. Les mesures in-situ font état de l'atmosphère, elles permettent d'apporter des données nécessaires pour l'évaluation des modèles. Les expériences de laboratoire permettent l'identification d'un processus atmosphérique unique fournissant ainsi les paramètres nécessaires au modèle (par exemple l'estimation du temps de vie des COVs). Enfin, le modèle est l'outil qui intègre tous ces paramètres et notre compréhension en l'état des processus atmosphériques.

Différents types de modèles de transport existent, se basant sur des principes mathématiques différents. En effet, certains modèles se basent sur la description fondamentale des processus physiques et chimiques de l'atmosphère et d'autres sur l'analyse statistique de données.

Par exemple, le modèle *Lagrangien* simule l'évolution de l'atmosphère à l'échelle d'une parcelle d'air donnée. Le modèle de transport atmosphérique CAT (Baray *et al.*, 2020) développé au laboratoire de météorologie

physique (LaMP) est un exemple de ce type de modélisation. Dans cette étude, il a été utilisé dans le but d'étudier la provenance des masses d'air à la station du puy de Dôme sur la base de rétro-trajectoires (trajectoires arrière, Figure I- 9a) de 24 heures/jour sur une période de 2 ans (2015-2016). Ce modèle a aussi été utilisé dans l'estimation de paramètres nuageux afin d'étudier la relation entre l'origine et le temps de résidence des masses d'air et la composition chimique du nuage (Renard *et al.*, 2020).

Le modèle *Eulérien* quant à lui, décrit l'état de l'atmosphère discrétisé dans une matrice fixe et la simulation de l'évolution à l'échelle de l'ensemble du domaine. Les modèles à méso-échelle Mésos-NH ou WRF sont des exemples de codes Eulériens. Ils peuvent être utilisés par exemple pour caractériser les phénomènes de cyclones (Héron *et al.*, 2020; Bielli *et al.*, 2021; Bousquet *et al.*, 2021; Thompson *et al.*, 2021), l'évolution de la concentration en SO<sub>2</sub> dans les panaches volcaniques (Tulet & Villeneuve, 2011) ou encore la simulation de la formation d'un nuage et de ses composants (Planche *et al.*, 2017).

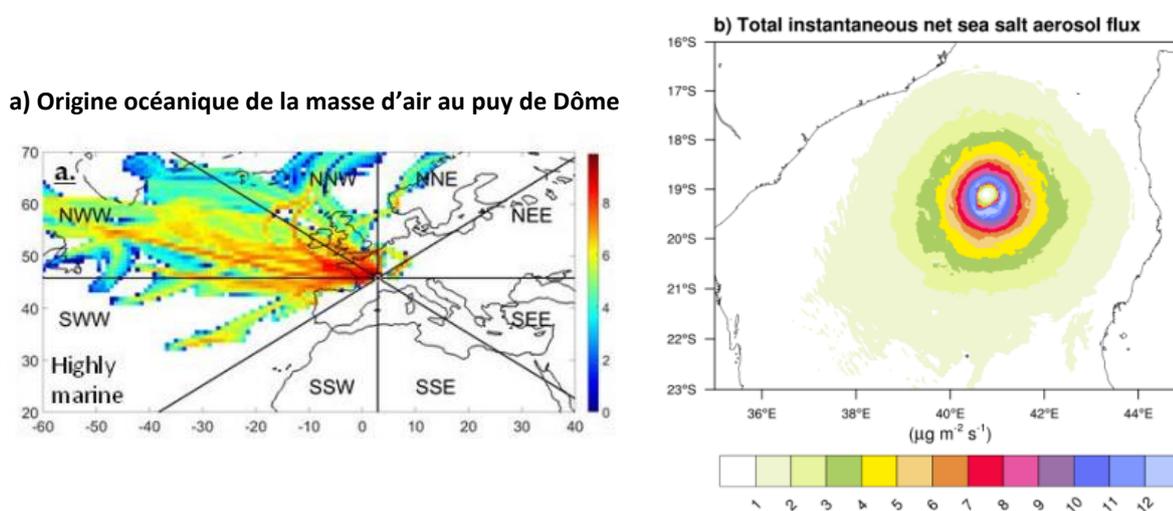


Figure I- 9: a) Exemple de rétro-trajectoires CAT d'après (Renard *et al.*, 2020). b) Exemple de flux d'aérosols marin modélisés par méso-NH  $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$  dans un cyclone.

Le modèle Meso-CAT (couplage de Meso-NH et de CAT/LACYTRAJ) utilisé au cours de cette thèse ainsi que différents outils de visualisation et post-traitement seront détaillés dans le Chapitre II, section 4.2.

## 1.4. IMPACT DES COVS SUR LA SANTE HUMAINE ET LE CLIMAT

Les COVs ont un impact direct et/ou indirect (par leur transformation dans l'atmosphère menant à la formation de polluants secondaires) sur la santé humaine et le climat.

### 1.4.1. Impact sur la santé humaine

#### (a) Impact direct

Les COVs peuvent être vecteurs de maladie et notamment des facteurs cancérigènes. Les effets sur l'organisme sont multiples. Une exposition sur une longue durée à de fortes concentrations peut affecter certaines fonctions de l'organisme comme le système respiratoire et induire des effets mutagènes et nocifs pour l'individu.

Le benzène est pour l'instant le seul COV soumis à des valeurs réglementaires en France. Le seuil limite en air ambiant pour le benzène est de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle depuis le 01/01/10 (LAURE, Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie, <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000381337/>). Une personne exposée continuellement à  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de benzène tout au long de sa vie aura 1.000006 fois plus de probabilité de développer un cancer qu'une personne non exposée.

De même, les aldéhydes et notamment le formaldéhyde est soumis à une réglementation en air intérieur et ne présente cependant pas de réglementation en air ambiant, dû à sa transformation rapide dans l'atmosphère. Le formaldéhyde est classé depuis juin 2004 par le centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC) comme polluant cancérigène de groupe 1. Les seuils d'exposition à court et long terme sont 0.6 et 0.3 ppm respectivement (décret n° 2020-1546 du 9 décembre 2020, <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000042636605>).

Les COVs de terpéniques contenus dans les huiles essentielles peuvent aussi potentiellement provoquer des irritations au niveau des poumons.

#### (b) Impact indirect

Les COVs s'oxydent dans l'atmosphère et peuvent former de l'ozone troposphérique et des aérosols organiques secondaires (AOS). L'ozone en grande concentration engendre des maladies cardio-respiratoires comme l'asthme ou diverses maladies pulmonaires (Uysal & Schapira, 2003). Le seuil d'alerte pour ce composé en atmosphère ambiante est de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  journalier.

Les AOS quant à eux peuvent pénétrer à divers degrés dans l'organisme humain et engendrer des maladies cardio-vasculaires (Leiva G *et al.*, 2013; Hayes *et al.*, 2020). Ils sont pour l'instant distingués en deux types de catégories de taille : ce que l'on appelle les  $\text{PM}_{2.5}$  et les  $\text{PM}_{10}$ . Les  $\text{PM}_{2.5}$  sont des particules de diamètre inférieur à  $2.5 \mu\text{m}$ , les  $\text{PM}_{10}$  de diamètre inférieur à  $10 \mu\text{m}$ . En fonction de ce diamètre, elles n'ont pas le même impact sur l'organisme. Les particules les plus grosses ( $>10 \mu\text{m}$ ) sont filtrées par le système ciliaire du nez et n'atteignent pas forcément les poumons. Celles de taille intermédiaire (entre  $2.5$  et  $10 \mu\text{m}$ ) pénètrent plus profondément dans les poumons et peuvent atteindre la région alvéolaire. Les diamètres inférieurs à  $2.5 \mu\text{m}$  sont capables de passer la barrière sanguine et d'affecter les organes.

#### 1.4.2. Impact sur l'environnement et le climat

L'ozone possède un fort pouvoir oxydatif sur les végétaux. En effet il joue le rôle d'oxydant et réagit avec les composés présents en surface des cellules végétales. Cela engendre une altération de la résistance des végétaux, une accélération du vieillissement de la feuille, une diminution de leur productivité ou même une perturbation de la photosynthèse. La perturbation de la photosynthèse peut induire la réduction du stockage du CO<sub>2</sub> par les plantes et donc une accentuation du réchauffement climatique par le fait que ce composé est l'un des principaux gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

A l'échelle environnementale, la dégradation des plantes par l'ozone peut engendrer une diminution de la production agricole et de mauvaises récoltes (Avnery *et al.*, 2011; Hollaway *et al.*, 2012). D'un point de vue climatique, les AOS jouent un rôle important sur le bilan radiatif de la Terre. Les aérosols ont un impact direct sur le climat par leur capacité à absorber et/ou à diffuser la lumière. Certaines particules ont un pouvoir réchauffant de l'atmosphère alors que d'autres comme le carbone suie (ou black carbon) réchauffent l'atmosphère car elles absorbent la lumière et la réémettent sous forme de chaleur.

Les AOS agissent aussi en tant que noyaux de condensation et sont l'ingrédient principal de la formation du nuage. En effet, dans des conditions idéales, la vapeur d'eau va se condenser sur les aérosols et former des gouttelettes d'eau permettant ainsi la formation du nuage dans l'atmosphère. Ces nuages auront des propriétés optiques et radiatives différentes en fonction de leur composition. Ceux-ci modifient les transferts d'énergie en absorbant, diffusant ou réémettant chacun des rayonnements : solaire et terrestre, ils peuvent ainsi réchauffer ou refroidir la surface terrestre. Cet effet est variable et dépend de plusieurs paramètres tels que la composition du nuage (eau ou glace, nombre d'hydrométéores, taille), ses propriétés optiques et son altitude. Il existe deux types de nuages ayant un rôle prépondérant dans le bilan radiatif :

- Les nuages hauts, glaces, de type cirrus qui sont assez transparents au rayonnement solaire, et refroidissent peu la surface. Très froids, ils sont très efficaces pour piéger les rayonnements telluriques et augmenter la température de la surface de la Terre comme l'effet de serre.
- Les nuages bas, de type stratus, optiquement épais qui ont donc tendance à bloquer efficacement les rayons solaires et refroidir les basses couches atmosphériques. De température plus haute, ils sont moins efficaces pour piéger les infrarouges et réchauffent peu l'atmosphère. Ainsi leur effet net est de refroidir les basses couches ce qu'on qualifie d'effet parasol.

## 2. MILIEUX NATURELS CONTRASTES : ETAT DE L'ART DE LA DISTRIBUTION DES COVS EN CLIMAT TROPICAL, OCEANIQUE ET TEMPERE

Trois sites de mesures ont été ciblés au cours de cette thèse : l'île de la Réunion, l'océan Pacifique Sud au Sud-Est de la Nouvelle-Zélande et l'observatoire du puy de Dôme (Figure I- 10). Chacun de ces sites présentent un climat particulier pouvant influencer l'émission de COVs dans l'atmosphère. Dans la suite de ce manuscrit, nous regarderons plus en détail les émissions en climat tropical, ensuite les émissions marines et le type de COVs émis par les micro-organismes marins. Dans une dernière partie, nous nous intéresserons aux émissions et à la quantification de COVB par les émissions des branches d'arbre des espèces présentes au Puy de Dôme. Dans un premier temps, nous allons faire état des mesures de COVs dans ces régions afin d'identifier les principales avancées et lacunes dans la mesure des COVs dans ces milieux.

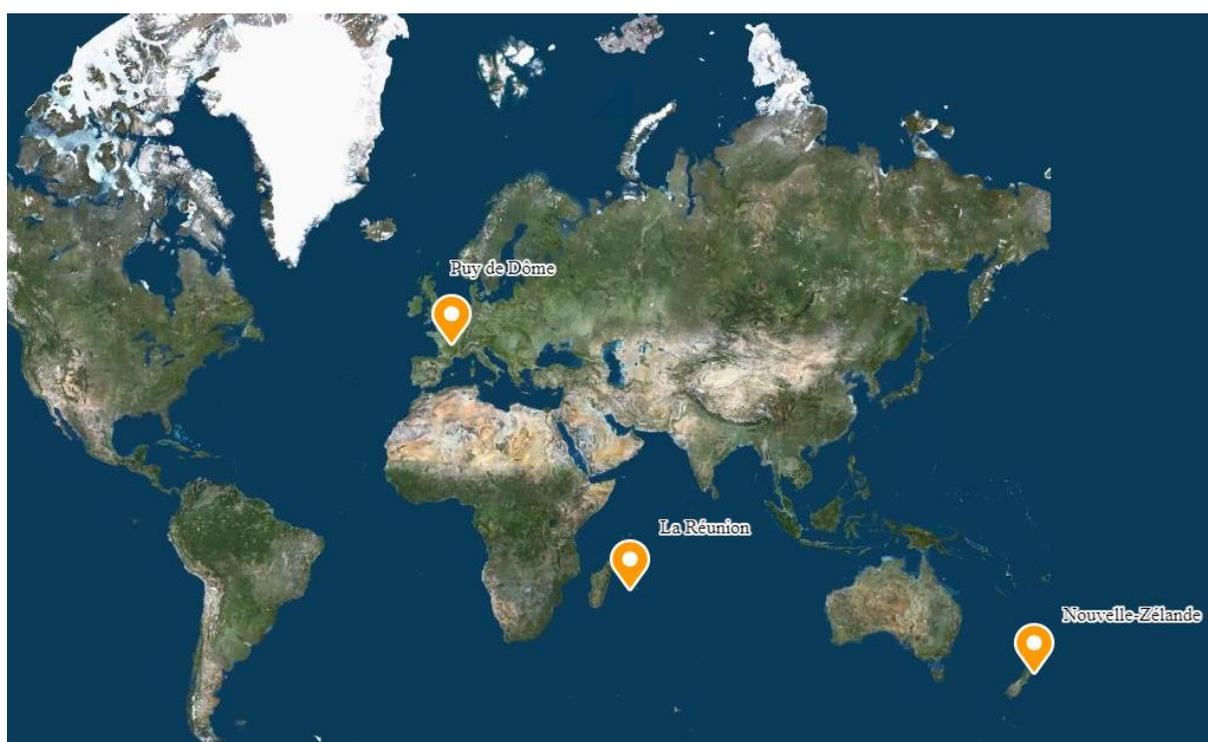


Figure I- 10: Carte du monde avec les différents sites de mesures de COVs durant cette thèse. Source : Géoportail, Visualisation cartographique - Géoportail ([geoportail.gouv.fr](http://geoportail.gouv.fr)), accès le 14/06/2021.

### 2.1. MESURES ET REPARTITIONS DES COVS SUR L'ILE DE LA REUNION

#### 2.1.1. Les sources de pollution sur l'île de la Réunion

Deux types de pollution peuvent être observés à la Réunion : une pollution locale et une pollution de longue distance. Les feux de biomasse à Madagascar sont l'une des sources de pollution longue distance. En effet, les masses d'air arrivant de cette île peuvent apporter les polluants émis lors de la combustion de biomasse (Randriambelo, Baray & Baldy, 2000).

L'une des majeures sources de pollution locale sur l'île de la Réunion est le trafic routier. En effet, les habitants de l'île possèdent environ 1 véhicule pour 2 habitants avec 401 véhicules pour 1000 habitants comparé à 499 véhicules pour 1000 habitants en métropole (DEAL Réunion, 2018). Le trafic routier est source d'émission de gaz réactifs : NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et de COVs comme le toluène et le benzène. Les axes routiers s'inscrivent essentiellement sur le pourtour de la Réunion en raison des contraintes de relief au cœur de l'île. Les émissions par le trafic seront donc plus localisées sur le long de ces axes routiers, sur les littoraux.

Afin de produire de l'électricité, la Réunion possède des centrales thermiques alimentées par la combustion de la bagasse (résidus de canne à sucre) pendant la saison sucrière (Juillet-Décembre) et par du charbon le reste de l'année. Ces centrales sont donc la source de SO<sub>2</sub>, provenant de la combustion du charbon et de la bagasse, de NO<sub>x</sub> et de particules fines. Tout comme le trafic, les centrales thermiques sont situées sur les zones côtières.

De plus, la combustion de bois afin d'alimenter les foyers pour la cuisine ou le chauffage contribue aussi à l'émission locale de ces mêmes polluants.

Les deux sources de pollution évoquées précédemment sont des sources d'origine anthropique. Il existe aussi à la Réunion une source de pollution naturelle lors des éruptions du Piton de la Fournaise. En effet, lors de ses éruptions, des dégagements gazeux se produisent, notamment du SO<sub>2</sub>. Le SO<sub>2</sub> peut ensuite se transformer dans l'atmosphère et engendrer des pluies acides ou, à très forte concentration dans l'atmosphère, des phénomènes mortels de smog comme cela a pu être observé à Londres en 1952.

Le Piton de la Fournaise est un volcan effusif, il ne présente donc pas de danger de coulées de lave pour les populations tant que celles-ci se déroulent dans l'Enclos Fouqué (zone d'affaissement autour du dôme). Il est situé au Sud-Est de l'île et culmine à 2631 mètres et rejette de la lave de façon épisodique. On compte environ une éruption à l'année d'une durée variable (quelques heures à quelques mois).

### 2.1.2. Etat de l'art sur la répartition et la mesure des COVs à la Réunion

Comme nous avons l'évoqué dans la section précédente les sources d'émissions de polluants sur l'île de la Réunion sont assez variées. Dans cette section, nous allons détailler les différentes sources de COVs à la Réunion. Du fait de la faible documentation de la répartition et de la quantification des COVs sur l'île de la Réunion, ces travaux se basent essentiellement sur les publications de Dufлот *et al.*, (2019) et Verreyken *et al.*, (2020, 2021).

Lors de l'apport de masse d'air sur de longues distance, ces études ont noté l'augmentation de certains COVs comme l'acétonitrile ou le méthanol pendant la saison des feux de biomasse, qui correspond à la saison sèche dans l'hémisphère sud (Août-Septembre, [Vigouroux et al., 2012](#)). Les feux de biomasse sont annuels et saisonniers et proviennent d'Afrique du sud et de Madagascar ([Verreyken et al., 2020](#)), ils représentent la seconde source d'émission de VOC non méthaniques dans le monde ([Yokelson et al., 2008](#)).

[Verreyken et al., \(2020\)](#) se sont intéressés aux émissions liées aux feux de biomasse apportés sur l'île de la Réunion pour les années 2018 et 2019. Les auteurs de ce papier se sont consacrés à mesurer 6 COVs différents pendant les épisodes de feux de biomasse. Ces composés étaient l'acétonitrile, le méthanol, l'acétone, l'acide formique et acétique et le benzène. Ils possèdent de longs temps de vie (entre quelques jours et plusieurs années, Tableau I- 2) ce qui explique leur transport sur de longues distances et leur mesure à la Réunion. La mesure de ces COVs montre que les comburants possibles mesurés dans ces panaches étaient des résidus agricoles, des feux de biomasse de prairies ou de savane. Les concentrations de ces composés sont répertoriées dans le Tableau I- 3. Le méthanol, l'acétonitrile, l'acide acétique et le benzène sont émis de façon primaire dans l'atmosphère donc issus directement de la combustion. Il a été noté que l'acétone et l'acide formique se sont formés dans le panache à partir du propane, i-butane ou i-butène ([Singh et al., 1994](#)) et du glycolaldéhyde ([Andreae, 2019](#)), respectivement. Les mesures effectuées coïncident avec celles de [Vigouroux et al., 2012](#) par mesure FTIR et celles de [Sinha et al., \(2003\)](#) (feux de savane en Afrique du Sud) et [Akagi et al., \(2011\)](#) (feux de savane et de forêt tropicale).

Cependant, des incertitudes demeurent quant aux estimations des concentrations de méthanol et d'acétone car ces composés peuvent aussi présenter des origines marines. Pour cela, il a été conclu qu'il est nécessaire d'apporter de meilleures estimations de l'interaction océan-atmosphère afin de mieux répartir les sources de ces composés.

En regard des émissions plus locales, comme nous l'avons déjà souligné précédemment, des sources locales de pollution anthropiques peuvent s'ajouter. Les COVs que l'on retrouve dans les émissions par le trafic sont le benzène, le toluène et les xylènes. Des mesures de concentrations en benzène et toluène ont été effectuées autour de station essences dans deux grandes villes de la Réunion : Saint Denis et Le Port. Les concentrations mesurées varient de 156 ppt à 627 ppt pour le benzène et de 425 ppt à 1462 ppt pour le toluène ([Bhugwant, Siéja & Sacco, 2005](#)). Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que des mesures effectuées en milieu urbain avec de forts trafics ([von Schneidemesser, Monks & Plass-Duelmer, 2010](#); [Jaars et al., 2014](#)). La mesure de ces composés en site de fond présente des concentrations très peu élevées en comparaison avec ces valeurs. En effet, les mesures de toluène ont montré des concentrations inférieures à la limite de détection de l'appareil ([Verreyken et al., 2021](#)) ne permettant pas d'exploiter les concentrations mesurées. Les concentrations mesurées en benzène ont montré des concentrations de

l'ordre de 12 à 25 pptv de jour et de 4 à 11 pptv de nuit. Le temps de vie du benzène étant plus long que celui du toluène, cela peut expliquer que ces concentrations soient mesurées en site de fond. Les mesures de benzène et de composés aromatiques comme les xylènes ont montré que les émissions présentent des variations diurnes, avec des concentrations plus élevées pendant l'été (Septembre-Novembre), ce qui peut être lié aux émissions par les feux de biomasse vues précédemment.

La Réunion possède sur son territoire de très vastes forêts tropicales. L'isoprène est le principal COV mesuré en milieu végétal. Peu d'étude font l'objet de mesures de ce composé sur l'île de la Réunion. [Duflot et al., \(2019\)](#) ont fait la mesure de COVs dans différentes forêts (Figure I- 11) de l'île de la Réunion durant la campagne FARCE en mars et avril 2015. Les espèces d'arbres présentes lors des mesures étaient le cryptoméria (*Cryptomeria japonica*), les tamarins (*Acacia heterophylla*), et des espèces de buissons (*Erica reunionensis* et *Stoebe passerinoides*). Il s'est avéré que les concentrations d'isoprène mesurées sur toute l'île de la Réunion présentaient de plus fortes concentrations dans les forêts de Mare-Longue, de Bélouve et de Tamarins que dans les zones volcaniques où la végétation est moins dense (Tableau I- 3). La plus grande concentration a été mesurée dans la forêt de Mare-Longue avec une concentration de  $195 \pm 117$  pptv. En comparaison, les concentrations en isoprène dans les forêts tropicales Amazoniennes (émissions considérées comme purement biogéniques) sont de l'ordre de 2 à 8 ppbv ([Batista et al., 2019](#)).

La mesure de concentration en isoprène a aussi été effectuée sur un site de mesures de fond : l'observatoire du Maïdo. Les concentrations mesurées étaient de  $55 \pm 77$  pptv laissant une grande incertitude quant à la quantification de ce composé. [Verreyken et al., \(2021\)](#) ont par la suite effectué des mesures en continu dans le cadre du projet OCTAVE (ce projet sera présenté dans le chapitre II). Les concentrations d'isoprène mesurées étaient de l'ordre de 80 à 223 pptv sur les données de jour pour toute la durée du projet (3 ans). Les plus faibles concentrations relevées par [Duflot et al., \(2019\)](#) peuvent s'expliquer par la différence de saison de mesure de ce composé. En effet, l'isoprène possède une variabilité saisonnière, ses concentrations sont bien moins élevées pendant la période hivernale (Juin-Septembre) correspondant aussi à une diminution des températures ( $\sim 5-10$  °C).

Les produits d'oxydation de l'isoprène ont aussi été mesurés et présentent des concentrations de jour de l'ordre de 48-136 pptv. Leurs concentrations suivent les variations saisonnières et journalières de l'isoprène. Il a été constaté un décalage de 1.5h avec les émissions d'isoprène ce qui correspond au temps de vie de l'isoprène dans l'atmosphère. L'isoprène s'oxyde aussi dans la journée pour former du formaldéhyde (HCHO). La concentration maximale de ce composé est d'environ 4 ppbv en journée. Ces concentrations significatives peuvent s'expliquer par les origines du formaldéhyde. En effet, ce composé présente des sources biogéniques et anthropiques et la répartition de l'origine du HCHO est encore mal comprise et nécessite de futures investigations ([Rocco et al., 2020](#)).

L'île de la Réunion se situant au cœur de l'océan Indien, des COVs d'origine marine peuvent être aussi enregistrés. Peu d'étude font le recensement de la mesure de ces COVs. Au cours de la campagne de mesures en mer (MANCHOT, Measurement of Anthropogenic and Natural Compounds in the Southern Hemispheric Oceanic Troposphere, [Colomb et al., \(2009\)](#)) mesurent des concentrations en DMS de l'ordre de 60 à 250 ppt. Ces concentrations sont considérées comme les mesures de concentrations directes par les phytoplanctons. Cependant, sur l'île de la Réunion, les concentrations sont plus faibles (7 – 20 pptv, [Verreyken et al., 2021](#)) probablement dû à l'absence de source terrestre de DMS et par l'oxydation de ce composé dans la journée lorsque les masses d'air d'origine marine arrivent jusqu'au site de mesure. Le DMS possède des variations diurnes sur presque l'ensemble de l'année. Seuls les mois de juin à août ne présentent pas de variation diurne. Ce phénomène ne s'explique pas actuellement et requiert de plus amples investigations et mesures.

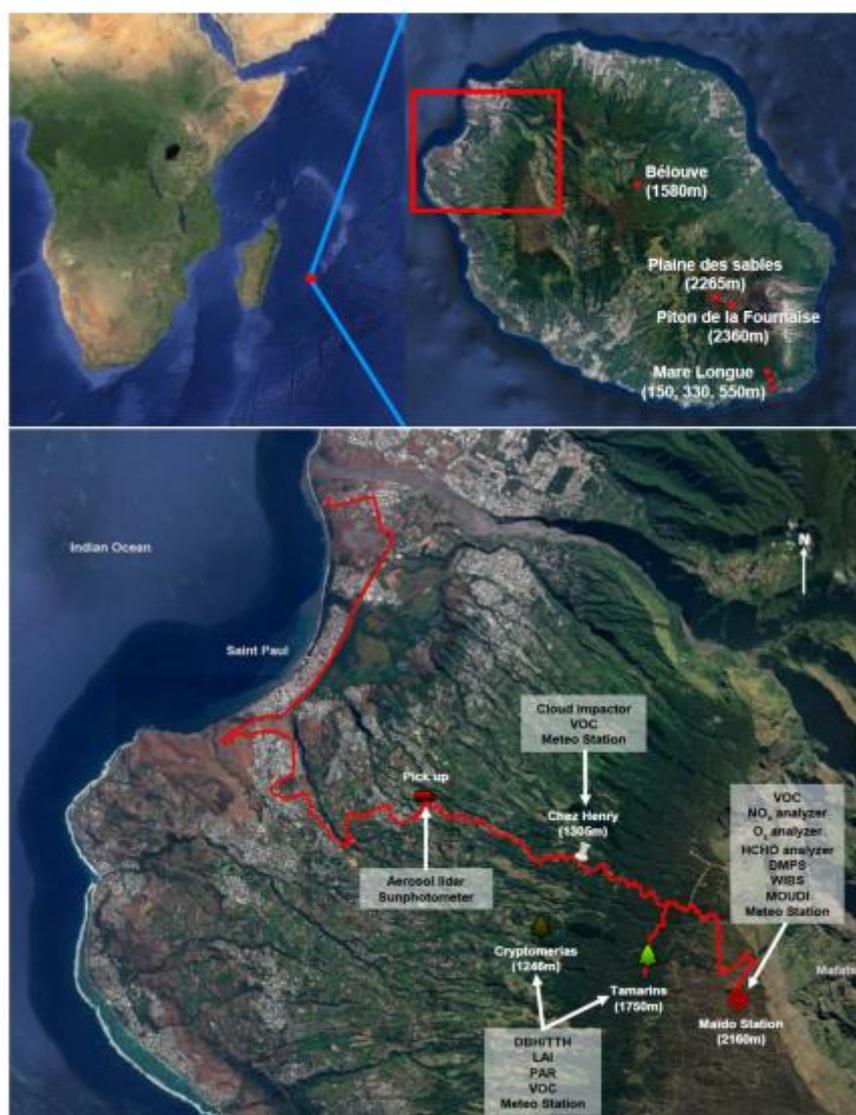


Figure I- 11 : Sites de mesures durant FARCE 2015 d'après [Duflot et al., \(2019\)](#).

Type d'émissions de COVs	
Composé	Concentration dans l'atmosphère
<b>Feux de biomasse (site de l'observatoire du Maïdo)</b>	
<b>Méthanol (ppbv)<sup>1</sup></b>	1.2 (0.42) (jour) 0.63 (0.36) (nuit)
<b>Acétonitrile (ppbv)<sup>1</sup></b>	0.091 (0.035) (jour) 0.092 (0.042) (nuit)
<b>Acétone (ppbv)<sup>1</sup></b>	0.40 (0.17) (jour) 0.30 (0.19) (nuit)
<b>Acide acétique (ppbv)<sup>1</sup></b>	0.40 (0.30) (jour) 0.17 (0.31) (nuit)
<b>Acide formique (ppbv)<sup>1</sup></b>	0.87 (0.62) (jour) 0.40 (0.62) (nuit)
<b>Benzène (ppbv)<sup>1</sup></b>	0.025 (0.014) (jour) 0.012 (0.012) (nuit)
<b>Emissions biogéniques</b>	
<b>Isoprène</b> (Duflot <i>et al.</i> , 2019) <sup>2</sup> (Verreyken <i>et al.</i> , 2021) <sup>1</sup>	2- 195 (pptv) 80-223 (pptv) (jour) <9 (pptv) (nuit)
<b>Produits d'oxydation de l'isoprène (pptv)<sup>1</sup></b>	48-136 (jour) <3-8 (nuit)
<b>DMS (pptv)<sup>1</sup></b>	11-20 (jour) 7-16 (nuit)
<b>Composés anthropiques</b>	
<b>Benzène (pptv)</b>	12-25 (jour) <sup>1</sup> 4-11 (nuit) <sup>1</sup> 156 – 627 <sup>3</sup>
<b>Toluène (pptv)</b>	425 – 1462 <sup>3</sup>
<b>Autres aromatiques (xylènes) (pptv)</b>	<10 – 21 (jour) <sup>1</sup> <10 (nuit) <sup>1</sup>
<b>COVO</b>	
<b>Formaldéhyde (ppbv)<sup>2</sup></b>	0.4 - 4

Tableau I-3 : Concentration des COVs par type d'émissions sur l'île de la Réunion. <sup>1</sup> Mesures effectuées à l'observatoire du Maïdo d'après (Verreyken *et al.*, 2021). <sup>2</sup> Concentrations relevées par (Duflot *et al.*, 2019). <sup>3</sup> Mesures en milieu urbain d'après (Bhugwant, Siéja & Sacco, 2005).

### 2.1.3. Objectifs et rôle de la thèse dans la compréhension de la répartition des COVs à la Réunion

La répartition des COVs et leur quantification dans l'hémisphère sud est largement sous-estimée dû à l'absence de mesures sur le long terme. Cependant, durant ces dernières années, la mise en place de campagnes de mesures et la construction d'observatoire de mesures à long terme (comme l'observatoire du

Maïdo, [Baray et al., 2013](#)) ont permis de recenser les COVs et de caractériser leur variabilité au cours du temps.

Cette section a mis en évidence le manque de mesures de COVs au milieu de l'océan Indien, sur l'île de la Réunion. En effet, peu de publications estiment les sources et la répartition des concentrations en COVs sur l'île. [Dufлот et al., \(2019\)](#) sont les premiers à mesurer les COVs sur l'île de la Réunion. A travers diverses campagnes de terrain et mesures sur l'ensemble de l'île de la Réunion, ils ont caractérisé la variabilité de la concentration en isoprène et en formaldéhyde dans l'atmosphère. Ensuite, [Verreyken et al., \(2020, 2021\)](#) ont étudié l'influence de la pollution à grande échelle et notamment des feux de biomasse sur les mesures de COVs sur le site de fond de l'observatoire du Maïdo. Ils ont, par la suite, étudié l'influence des paramètres météorologiques sur les concentrations de COVs, notamment de l'influence du vent sur ces concentrations. Cependant, les origines et les sources de certains composés restent encore des hypothèses. Les composés comme le méthanol ou le formaldéhyde peuvent être d'origine marine, biogénique ou anthropique. Il est alors nécessaire de mieux caractériser leurs émissions sur l'île afin de mieux comprendre les mesures effectuées en site de fond. De même, les puits de ces composés sont encore méconnus, un possible puits des COVs est le nuage. En effet, des COVs ont été mesurés au sein des gouttelettes des nuages montrant que certains composés tels que l'isoprène peuvent potentiellement se dissoudre dans le nuage ([Dominutti et al., 2021](#)).

Dans ce contexte, le travail de cette thèse consiste, à travers des campagnes de mesures intensives sur l'île de la Réunion, à la caractérisation expérimentale des COV, leur quantification et la détermination de leurs sources et origines.

Les objectifs seront ici de :

- Mieux documenter la répartition des COVs sur l'île de la Réunion ainsi que de mieux quantifier ces composés avec des mesures sur l'ensemble de l'île.
- Comprendre quels sont les déterminants de la répartition des COVs par l'étude de l'influence des paramètres météorologiques sur leurs concentrations.
- Estimer les sources et les origines des COVs mesurés.

## 2.2. MESURES ET REPARTITIONS DES COVS AU-DESSUS DES OCEANS

### 2.2.1. Emissions et flux de COVs au-dessus des océans :

Comme indiqué dans la section 1.2.2.3, les COVs les plus fréquemment mesurés au-dessus des océans sont le DMS, l'isoprène, le méthanol, l'acétone et l'acétaldéhyde. L'étude la plus récente sur la répartition de ces COVs au-dessus des océans est celle de [Wohl et al., \(2020\)](#). Le Tableau I- 4 recense les mesures de

concentration et les flux de différents types de COVs dans la littérature. Il en ressort que la concentration d'un composé est très variable suivant l'océan où a été effectuée la mesure. En effet, les concentrations moyennes au-dessus des océans varient de 0.024 ppbv à 0.170 ppbv pour le DMS, 0.010 à 0.290 ppbv pour l'isoprène, 0.20 à 1.34 ppbv pour le méthanol, 0.081 à 2.10 ppbv pour l'acétone et 0.004 à 0.860 ppbv pour l'acétaldéhyde. Des flux positifs de DMS et d'isoprène ont été mesurés au-dessus de divers océans. Ils sont estimés entre 0.3 et 9.1  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  pour le DMS et entre 0.02 et 0.44  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  pour l'isoprène. Des flux positifs signifient que ces COVs sont émis par les océans, le transfert s'effectue de l'eau à l'atmosphère.

Les études des émissions de MeSH dans l'atmosphère marine sont pauvres. En effet, les flux les plus récents recensés dans la littérature sont fournis par Kilgour *et al.*, (2021) et Lawson *et al.*, (2020). Les flux de MeSH ont été estimés à 4 fois plus importants dans ces études que dans les premières études effectuées de ce composé (Leck and Rodhe, 1991; Kettle *et al.*, 2001). Cependant, les flux mesurés sont pour certaines études aussi importantes pour le DMS que pour le MeSH montrant ainsi l'importance des émissions de ce composé, pouvant être aussi un important apport de soufre dans l'atmosphère et possible vecteur d'aérosols.

Les monoterpènes sont aussi mesurés au-dessus des océans et peuvent jouer un rôle important dans la formation de SOA (Hu *et al.*, 2013). Les flux estimés pour ce composé varient entre 0.002 et 0.009  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Dans le cas de l'acétone et de l'acétaldéhyde, ces composés présentent des flux négatifs et positifs (-0.4 – 0.21  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  pour l'acétone et -0.14 – 0.23  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  pour l'acétaldéhyde). Des flux négatifs de méthanol sont aussi répertoriés (-0.26 à -0.8  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , Wohl *et al.*, 2020) montrant aussi que les COVs peuvent être dissous dans les océans ou consommés par les micro-organismes présents dans l'océan. La variation de ces flux dépend de la zone géographique de mesures. En effet, les données reportées proviennent de deux publications (Sinha *et al.*, 2007; Wohl *et al.*, 2020) dont les mesures ont été effectuées dans les fjord norvégien et dans l'océan Pacifique sud. De plus, une dépendance au type de phytoplancton présent dans l'eau de mer peut influencer les flux de ces composés dans l'atmosphère. Il a aussi été noté que les flux de ces composés dépendent de l'ensoleillement avec de fortes émissions en journées ensoleillées et de plus faible, voire une consommation pendant les jours peu ensoleillés et la nuit. Cependant, d'autres types de COVs ont été mesurés dans l'émission par les océans. En effet, une récente étude montre que les océans émettent aussi du méthyl éthyl cétone (MEK) dans différents océans du monde en assez faible concentration (0.005 à 0.040 ppb) (Brewer *et al.*, 2020). Cette même étude a estimé des flux de composé de l'ordre du  $\text{pg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , ce qui est très faible en comparaison des mesures de flux effectuées pour l'isoprène ou le DMS.

Les émissions de COVs ont été mesurées pour plusieurs types de phytoplanctons. L'une des espèces phytoplanctoniques les plus étudiées dans les émissions de COVs, et plus précisément une espèce d'algue est le coccolithophoridé *E. huxlei*, d'une gamme de taille variant entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ . En effet, des émissions de DMS, isoprène, méthanol, acétone, acétaldéhyde et toluène ont été mesurés lors de la présence de cette

espèce dans l'eau de mer ou en laboratoire. Les picophytoplanctons (0.2  $\mu\text{m}$  – 2  $\mu\text{m}$ ) sont aussi une source de COVs. On retrouve dans les picophytoplanctons des cyanobactéries comme les *Synechococcus* ou des *Prochlorococcus*. On retrouve pour cette espèce les mêmes émissions que pour l'espèce *E. huxleyi* hors toluène. Il a été mesuré que les monoterpènes étaient plus émis par les *Prochlorococcus* et les diatomées (Shaw, Gantt and Meskhidze, 2010).

Une autre catégorie de phytoplancton COV émetteurs sont les diatomées. Les diatomées sont des micro-algues en suspension dans l'eau de mer. Leur taille est assez variable : de 2  $\mu\text{m}$  à 1 mm. On observe des émissions d'isoprène et de monoterpènes par cette espèce. L'isoprène a aussi été émis par une espèce de chlorophytes (espèce d'algue verte de 7 à 24  $\mu\text{m}$ ) : *D. tertiolecta*.

Une autre étude a montré que certaines espèces, notamment le phytoplancton *E. huxleyi*, sont capables d'émettre du toluène (Misztal et al., 2015) avec un flux pouvant atteindre  $1.38 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Comme nous avons pu le voir précédemment cette espèce est considérée comme un COV dont l'émission se fait majoritairement d'origine anthropique. Ces flux sont bien répertoriés à l'émission au-dessus des océans et laissent présager que les phytoplanctons sont potentiellement des émetteurs de toluène.

Nous avons donc vu dans cette partie les flux de COVs par les principales espèces phytoplanctoniques marines. On peut constater de grandes différences à l'émission en fonction des caractéristiques de l'eau de mer. En effet, certaines espèces de phytoplanctons se développent dans des conditions différentes (changement de température de l'eau, salinité, ...) et sont émettrices de certains types de COVs. Cependant, de nombreux COVs sont mesurés au-dessus des océans ou en laboratoire mais peu d'études ont enregistré leurs flux et/ou détaillé les conditions d'émission de ces COVs (émission biotique ou abiotique c'est-à-dire par les phytoplanctons ou par photolyse des COVs par exemple) comme pour le MEK ou le MeSH.

Les objectifs et rôle de la thèse dans l'analyse des COVs au-dessus des océans sont énoncés dans la partie suivante.

Chapitre I : Les Composés Organiques Volatils : leurs sources, formations, transformations et impacts dans l'atmosphère

Composé	Océan de mesure	Source du COV	Moyenne des concentrations (ppbv)	Moyenne des flux (ng m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Etude
DMS	SO / Atlantique	<i>E. huxleyi</i>	0.17	3.1 ± 5.3	Wohl et al. (2020)
	Southern Ocean	<i>P. Chrysochromulina</i>	0.08		Colomb et al., (2009)
	Southern Ocean	Picophytoplankton	0.024	Curran et al. (1998)	
	Southwest Pacific	<i>Synechococcus</i>	0.208	9.1 ± 5.3	Lawson et al. (2015, 2020)
	Wollongong, NSW	Bactéries et zooplancton		5.5 ± 3.4	Guérette et al., (2019)
MeSH	Fjord, Norway	Macro-algues	0.05		Sinha et al., (2007)
			-	0.3	
MeSH	Southern Ocean	<i>Idem DMS</i>	0.018	2.61	Lawson et al., (2020)
			0.119 ± 0.063		Kilgour et al., (2021)
				0.66	Kettle et al., (2001)
Isoprène				0.44 – 0.88	Leck and Rodhe, (1991)
	SO / Atlantique	<i>E. huxleyi</i>	0.02		Colomb et al., (2009)
	SO	<i>C. neogracilis</i>	0.073		Williams et al., (2010)
	South Atlantic	<i>T. pseudonana</i>	0.29		Guérette et al., (2019)
	Wollongong, NSW	<i>D. tertiolecta</i>	0.013		Matsunaga et al., (2002)
	Western pacific and indian ocean	Picophytoplankton		0.12	Sinha et al., (2007)
	Fjord, Norway	<i>Synechococcus</i>		0.022 – 0.22	Moore & Wang (2006)
	Sub-arctic pacific	<i>Prochlorococcus</i>		0.15 – 0.44	Hu et al., (2013)
Océans de l'Arctique à l'Antarctique	Macro-algues	0.053	0.022 ± 0.016	Wohl et al. (2020)	
Monoterpènes		Production dans la micro-couche de surface			
	SO	<i>Prochlorococcus</i>	0.010		Colomb et al., (2009)
	South West Pacific	Diatomées	0.032		Lawson et al. (2015, 2020)
	Océans de l'Arctique à l'Antarctique			0.003 – 0.009	Hu et al. (2013)
CH <sub>3</sub> I	Arctique			≈ 0.002	Hackenburg et al. (2020)
	Océan Atlantique	<i>C. leptopus</i>	1.2 × 10 <sup>-6</sup>		Lovelock et al. (1973)
CH <sub>3</sub> I			30 × 10 <sup>-6</sup>		Colomb et al., (2009)
	Tropical eastern pacific			0.037	Hepach et al. (2016)

Composé	Océan de mesure	Source du COV	Moyenne des concentrations (ppbv)	Moyenne des flux (ng m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Etude
Méthanol	SO / Atlantique Transatlantique	Production biologique : <i>E. huxleyi</i>	0.17	-0.8 ± 1.7	Wohl et al. (2020)
	UK coast	Picophytoplankton	144		Beale et al., (2013)
	Tropical atlantic		49		Beale et al., (2015)
	Transatlantique		118.4		Williams et al., (2004)
	Northwest atlantic	Photochimie du CDOM et oxydation de la matière organique	29		Yang et al (2013a)
	Northwest pacific		16.3		Yang et al (2014a)
	Fjord, Norway		158.9		Kameyama et al 2010
			-		Sinha et al., (2007)
Acétone	SO / Atlantique	Production biologique : <i>E. huxleyi</i> (à l'émission)	5.5	-0.4 ± 0.7	Wohl et al. (2020)
	SO		0.45		Colomb et al., (2009)
	South West Pacific Transatlantic	Picophytoplankton (à l'émission)	0.24		Lawson et al. (2015, 2020)
	South China–Sulu seas		9.4		Beale et al. (2013)
	Tropical Pacific Ocean	<i>Synechococcus</i> (à l'émission et en puits)	21.33		Schlundt et al. (2017)
	UK coast shelf waters		14.5		Marandino et al. (2005)
	Tropical Atlantic		6		Beale et al. (2015)
	Transatlantic	Photochimie du CDOM et oxydation de la matière organique	17.6		Williams et al. (2004)
	Northwest Atlantic		13.7		Yang et al. (2014b)
	Northeast Atlantic		5.7		Yang et al. (2014a)
	Northwest Pacific		7.0		Hudson et al. (2007)
	Fjord, Norway		19		Kameyama et al. (2010)
		-	Sinha et al., (2007)		
Acétaldéhyde	SO / Atlantique	<i>E. huxleyi</i>	2.5	-0.14 ± 0.6	Wohl et al. (2020)
	Transatlantique	Picophytoplankton	5.3		Beale et al. (2013)
	Transatlantique	<i>Synechococcus</i>	5.3		Yang et al. (2014b)
	South China–Sulu seas		4.11		Schlundt et al. (2017)
	100 km east of the Bahamas		1.38		Zhou and Mopper (1997)
	UK coast shelf waters		13		Beale et al. (2015)
	Fjord, Norway		-		Sinha et al., (2007)
					0.23

Chapitre I : Les Composés Organiques Volatils : leurs sources, formations, transformations et impacts dans l'atmosphère

Composé	Océan de mesure	Source du COV	Moyenne des concentrations (ppbv)	Moyenne des flux (ng m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Etude
MEK	South atlantic, South pacific, Southern Ocean, Western tropical pacific	?	0.005 – 0.040	≈10 × 10 <sup>-12</sup>	Brewer et al. (2020)
BTEX	Fjord, Norway Southern Ocean	<i>E. huxleyi</i> <i>Synechococcus</i> , <i>E. huxleyi</i> , <i>C. neogracilis</i>	0.038 ± 0.043 0.026 ± 0.023 0.026 ± 0.041	1.38 (toluène, max) 0.46 (toluène) 0.18 (benzène) 0.29 (xylènes)	Misztal et al., (2015) Rocco et al., (2021)

Tableau I- 4: Inventaire des concentrations des principaux COV mesurés au-dessus des océans, leurs flux et les principaux phytoplanctons émetteurs : Orange = haptophytes /coccolithes/, 2-50 µm ; bleu = cyanobactéries (font partie du picophytoplancton), 0.2-2 µm ; vert = diatomées, 2 µm – 1 mm ; jaune = chlorophytes, 7 – 24 µm.

### 2.2.2. Objectif et rôle de la thèse dans l'analyse de la répartition des COVs au-dessus de l'océan Pacifique Sud

Nous avons vu dans la partie précédente la répartition des COVs au-dessus des océans. Les concentrations mesurées présentent de larges gammes de concentration et de flux. Pour certains composés comme le MEK ou encore les monoterpènes, il reste encore un manque de mesures à pallier. En effet, ces concentrations et leurs flux sont assez mal caractérisés dans l'atmosphère, notamment l'hémisphère Sud. Les échanges et la formation de ces composés au-dessus des océans est complexe. Certains mécanismes d'émission ou de puits de COVs sont connus mais demeurent encore mal documentés. Les expériences en laboratoire ont permis de documenter les émissions des COVs par certaines espèces de phytoplanctons mais il est difficile de reproduire les conditions naturelles d'émission des COVs. Il est donc reporté dans la littérature une signature des émissions de COVs pour des espèces de phytoplanctons données mais non caractérisée en conditions réelles.

C'est pourquoi des expériences de mésocosmes ont été mises en place. Celles-ci permettent d'effectuer la mesure des COVs dans des conditions aussi naturelles que possible. Des paramètres tels que la température, la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère permet de modifier l'environnement de développement des phytoplanctons et permet de mieux comprendre l'influence de paramètres extérieurs sur la concentration en espèces phytoplanctoniques et leur activité biologique.

Dans cette thèse, la mise en place d'un dispositif inédit de mésocosmes au-dessus de l'océan Pacifique Sud a permis de mesurer ces paramètres sur des eaux naturelles, directement prélevées dans les zones de « bloom » phytoplanctonique. Il a aussi permis le suivi de l'évolution des micro-organismes dans le mésocosme. Les mesures de COVs ont été directement effectuées dans les mésocosmes. Ce dispositif est détaillé dans la section 1.2 du chapitre II.

Les objectifs ont ici été de :

- Mieux documenter les émissions de COVs par les phytoplanctons au-dessus des océans.
- Comprendre le lien entre leurs émissions et la présence d'espèces phytoplanctoniques mesurées pendant la campagne.
- Documenter ces émissions afin de permettre leur utilisation dans les modèles de simulation atmosphériques globaux.

## 2.3. MESURE DES COVS EN CLIMAT TEMPERE ET FOCUS SUR LES MESURES DE COVB

### 2.3.1. Sources de pollution au puy de Dôme

L'observatoire du puy de Dôme se situe à 1465 m au-dessus du niveau de la mer. Il est localisé pour la plupart du temps dans la troposphère libre et il arrive fréquemment qu'en été, la couche limite atmosphérique augmente en altitude et atteint le sommet du puy de Dôme. [Venzac et al., \(2009\)](#) et [Farah et al., \(2018\)](#) ont montré que la station du puy de Dôme est sous l'influence de la variation de la couche limite. En effet, la fréquence de présence de la station du puy de Dôme dans la couche limite est de 50% en hiver et de 97% en été.

Le puy de Dôme, lors de ces événements, est donc sous l'influence directe de la pollution anthropique de Clermont-Ferrand mais aussi sous l'influence de l'émission de COVs par les arbres par les forêts présentes tout autour du puy de Dôme. Une source locale de pollution peut aussi être prise en compte lors des allers-retours en voiture par les agents militaires TDF ou lors des maintenances lors des routines.

En troposphère libre, il est possible de mesurer à la station des pollutions à grande échelle. Par exemple, les masses d'air venant de l'ouest du puy de Dôme sont chargées en humidité et transportent des composés d'origine marine que l'on peut retrouver dans l'eau nuageuse ([Deguillaume et al., 2014](#)).

### 2.3.2. Emissions de COVs et études au sommet du Puy de Dôme

La mesure des COVs au sommet du puy de Dôme a commencé en 2020 par des campagnes de terrains en été puis en hiver, et ces mesures sont maintenant régulières depuis 2017. Ces données ont vocation à être intégrées aux bases de données internationales (ACTRIS-EU).

Les concentrations de COVs au puy de Dôme présentent des variations saisonnières. En moyenne en été, les concentrations en COVs sont beaucoup plus élevées que celles d'hiver (Tableau I- 5) excepté pour le benzène pour lequel ses concentrations sont plus élevées en hiver. Cela peut s'expliquer par des émissions plus importantes en hiver par les feux de combustion pour le chauffage. L'isoprène étant influencé par la température et la luminosité, ses concentrations sont plus élevées en été.

Les concentrations plus élevées en toluène, éthylbenzène et xylènes (m, p, o) s'expliquent par la fréquence plus élevée du puy de Dôme à se situer dans la couche limite et donc d'avoir de la pollution en provenance de Clermont-Ferrand. En effet, [Freney et al., \(2016\)](#) ont montré une réduction des concentrations en benzène, toluène et éthylbenzène d'un facteur de 8, 2.5 et 1.8, respectivement quand le sommet du puy de Dôme se situe dans la troposphère libre. Dans cette étude, le benzène et le toluène contribuent à 55% et

25% de la concentration totale mesurée en COVs. La fraction en COVB mesurée au puy de Dôme était inférieure à 5%.

COV (ppt)	Isoprène		$\alpha$ -pinène		Benzène		Toluène		Éthylbenzène		m+p-xylènes		o-xylène	
	Hiver	Été	Hiver	Été	Hiver	Été	Hiver	Été	Hiver	Été	Hiver	Été	Hiver	Été
<b>Moyenne</b>	74	182	23	47	148	82	80	134	29	54	49	111	44	86
<b>Écart-type</b>	177	266	25	71	203	110	118	220	62	125	79	310	163	199
<b>Médiane</b>	21	78	17	25	84	37	34	36	8	8	17	7	12	13

Tableau I- 5 : Concentrations moyennes, valeurs médianes et écart-type en ppt des concentrations au puy de Dôme de 2010 à 2019 (issues de la base de données locale – Observatoire Physique du Globe de Clermont).

Les concentrations du puy de Dôme ont été comparées à deux autres stations de surveillance de l'atmosphère : l'observatoire d'Hohenpeissenberg en Allemagne, à 985 m et le Mont Cimone, en Italie culminant à 2165 m (données issues de la base de données EBAS, ebas.nilu.co).

Les concentrations les plus faibles sont mesurées au Mont Cimone, on explique ces concentrations par la présence de la station en troposphère libre.

La forte teneur en isoprène au puy de Dôme s'explique par la présence de végétation proche de l'observatoire. L'étude de cette végétation et des émissions de COVs qui en découlent a fait partie de l'objet du dernier chapitre de thèse (cf. section 2.3.3).

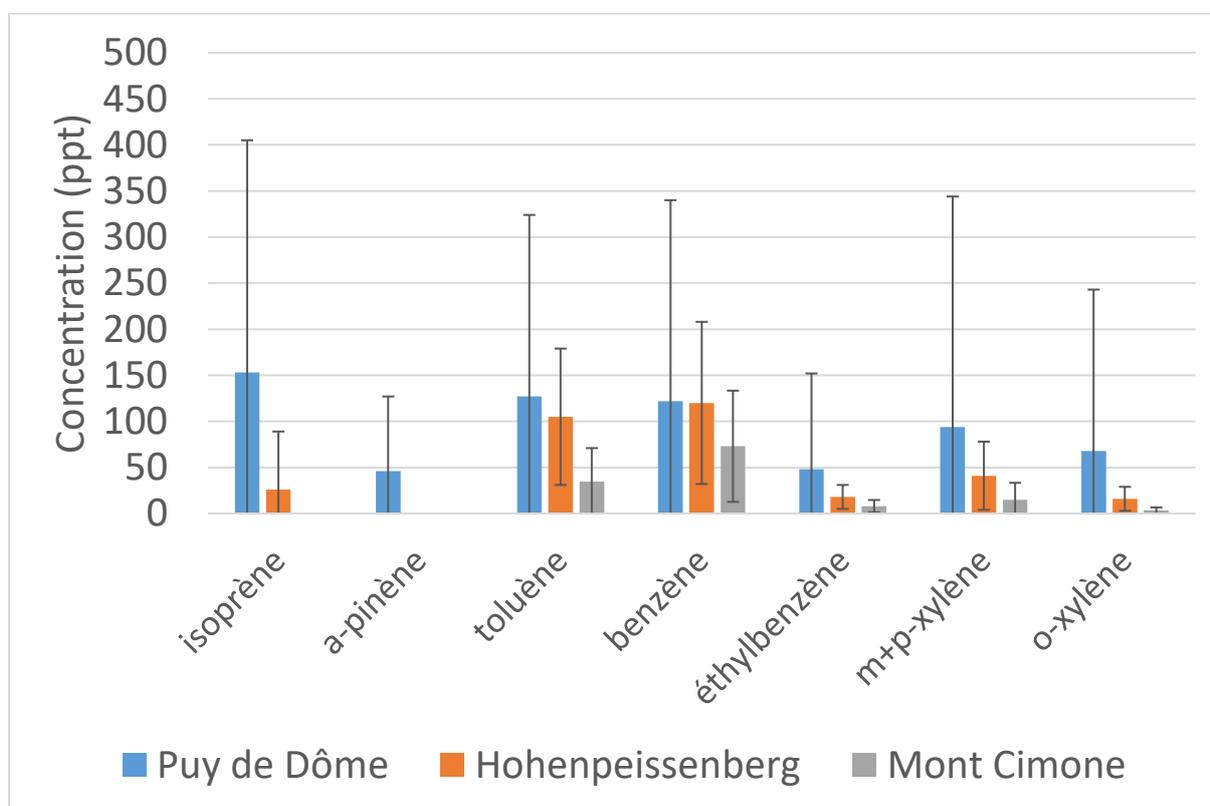


Figure I- 12 : Comparaison des concentrations annuelles de COVs au puy de Dôme, Hohenpeissenberg et au Mont Cimone.

Dans l'optique d'étudier les émissions biogéniques au puy de Dôme, il est répertorié dans le Tableau I- 6 les espèces d'arbres dominantes au pied du puy de Dôme ainsi que les principaux COVs mesurés par l'émission de ces espèces. L'espèce la plus fréquente est le noisetier coudrier (*Corylus avellana*) avec une fréquence de 75% mesuré dans la chaîne des puys. Vient ensuite le hêtre (*Fagus sylvatica*) et le bouleau verruqueux (*Betula verrucosa*) (58% et 51%). Dans le département du Puy de Dôme, les émissions d'isoprène, de monoterpènes et d'OVOcs s'élèvent à 12.5 kt/an, 5.8 kt/an et 3.1 kt/an, respectivement (Simon, Luchetta & Torres, 2001) pour une surface de forêt estimée à 236 764 ha.

Les émissions par les arbres sont dépendantes de leur environnement. En effet, des arbres plus ou moins exposés à la lumière n'auront pas le même type d'émissions. Il a déjà été montré que les émissions d'isoprène sont plus importantes lorsque le rayonnement solaire et la température sont importantes (voir section 1.2.2.1).

De plus, d'autres facteurs peuvent entrer en jeu comme l'état hydrique de la plante. L'état hydrique est défini comme le pouvoir d'absorption de l'eau et de transfert par les plantes. En cas de grande sécheresse, ou de crues, l'état hydrique de la plante change et influence la croissance et la production de la plante. La grandeur définissant cet état est le potentiel hydrique et correspond à une grandeur prenant en compte la pression de turgescence<sup>3</sup>, qui représente la pression hydrostatique dans les cellules de la plante et le potentiel osmotique<sup>4</sup>, représentant l'opposé de la pression osmotique qui reflète les interactions entre les molécules d'eau et leur environnement. En condition de stress hydrique, les pressions à l'intérieur de la plante changent et peuvent être mesurées à l'aide d'une chambre à pression (Figure I- 13), permettant ainsi d'évaluer si la plante est en bonne santé ou non.

Un potentiel hydrique d'une plante en bonne santé se situe entre environ -1.0 MPa et -0.5 MPa. Lors d'un stress hydrique sévère le potentiel hydrique diminue et peut être très inférieur à -1.4 MPa.

<sup>3</sup> Augmentation du volume du tissu de la plante sous l'influence d'une entrée d'eau.

<sup>4</sup> Différence entre deux solutions situées de part et d'autre d'une membrane semi-perméable

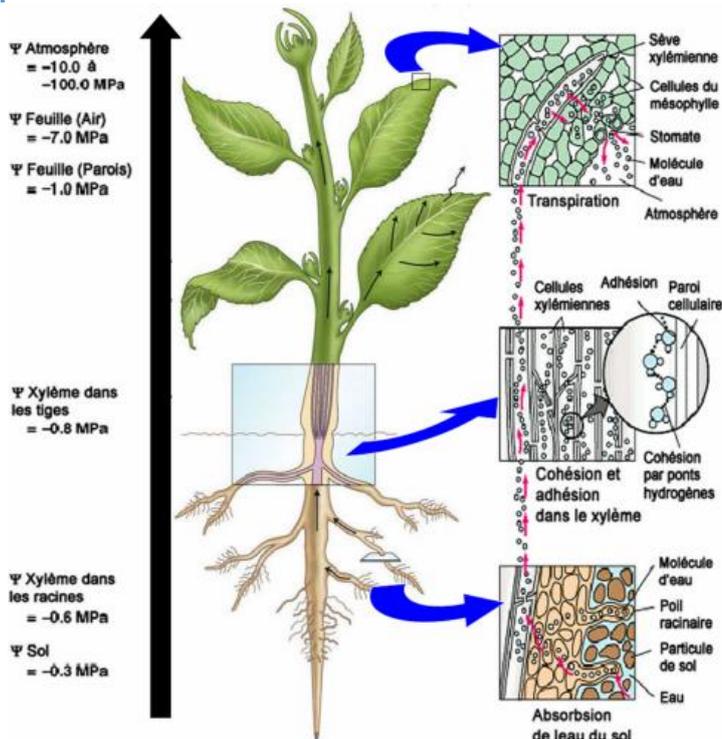


Figure I- 13 : Potentiel hydriques normaux (état de bonne santé de la plante de la racine jusqu'aux feuilles et photo d'une chambre à pression. Le schéma est adapté de *Plant Physiology, Third edition, Sinauer Associates Inc & Benjamin Cummings, Pearson Education, Inc, (STILES, 1946)*



	Nom latin	Nom vernaculaire	Fréquence en % du nombre de relevés (117)	Principaux COVs mesurés	Ratios d'émission ou flux mesurés (mg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> si non précisé)	Etude
Arbres (41 espèces recensées)	<i>Corylus avellana</i>	Noisetier coudrier	75	Isoprène, α -pinène, β -pinène, limonène	Isoprene: 4.97×10 <sup>-4</sup> Σ monoterpènes: 7.90×10 <sup>-1</sup>	(Acton <i>et al.</i> , 2016)
	<i>Fagus sylvatica</i>	Hêtre commun	58	α-pinène, β-pinène, limonène, Δ <sup>3</sup> -carène, cymène, myrcène, γ-terpinène, α-terpinène, camphène, linalool, sabinène, α-thujène, terpinolène, β-phellandrène, tricylcène	Isoprène: <0.01 μg g <sub>DW</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> Σ monoterpènes: 1.15 ± 1.45; 0.25 - 7.1 μg g <sub>DW</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(J. Kesselmeier and Staudt, 1999; Gallagher <i>et al.</i> , 2000; Dindorf <i>et al.</i> , 2005; Van Meeningen <i>et al.</i> , 2016)
	<i>Betula verrucosa</i>	Bouleau verruqueux	51	Sabinène, limonène, 1,8-cinéole, cubebene, copaene, caryophyllène, germacrene-d, 2-heptène, styrène, octanal, toluène	Σ monoterpenes: 0.9×10 <sup>-3</sup> ± 0.3×10 <sup>-3</sup> Σ sesquiterpènes: 1.1×10 <sup>-3</sup> ± 0.3×10 <sup>-3</sup> Σ autres: 1.5×10 <sup>-3</sup> ± 0.3×10 <sup>-3</sup>	(Faubert <i>et al.</i> , 2012)
	<i>Quercus robur</i>	Chêne pédonculé	50	Isoprène, α-pinène, β-pinène, limonène, camphène, myrcène, 1-8-cinéol, (E)-β -ocimène, β-cayophyllène	Isoprène: 2.39 Σ monoterpènes: 2.49×10 <sup>-1</sup>	(O. Pokorska <i>et al.</i> , 2012; Acton <i>et al.</i> , 2016)
	<i>Fraxinus excelsior</i>	Frêne commun	41	Isoprène, sabinène, (Z)-β-ocimène, (E)-β-ocimène, α-farnesène	Isoprène : 21.6 – 100 μg g <sub>DW</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(O. Pokorska <i>et al.</i> , 2012) et références dans ce papier

				$\Sigma$ monoterpènes: 0.2 – 1.76 $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$	
<i>Picea abies excelsa</i>	Epicéa commun	40	Isoprène, $\alpha$ -pinène, $\beta$ -pinène, camphène, limonène, myrcène, $\Delta^3$ -carène, $\beta$ -phellandrène, camphre, sabinène, acétaldéhyde, éthanol, méthanol, acétone	Isoprène : 0.34 – 1.80 $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ $\Sigma$ monoterpènes: 0.20 – 7.18 $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$	(Kempf <i>et al.</i> , 1996; J. Kesselmeier and Staudt, 1999; Grabmer <i>et al.</i> , 2006)
<i>Salix caprea</i>	Saule marsault	36	Isoprène, $\alpha$ -pinène, $\beta$ -pinène, camphène, sabinène, myrcène, $\Delta^3$ -carène, limonène, p-cymène	Isoprène: 0.006 $\Sigma$ monoterpènes: pas de données	(Hauff <i>et al.</i> , 1999)
<i>Sorbus aria</i>	Alisier blanc	35	OVOC	-	(Karl <i>et al.</i> , 2009)
<i>Pinus sylvestris</i>	Pin sylvestre	32	Isoprène, $\alpha$ -pinène, $\beta$ -pinène, camphène, sabinène, myrcène, $\Delta^3$ -carène, limonène, p-cymène, acétone	Isoprène : pas de données $\Sigma$ monoterpènes : 0.002	(Hauff <i>et al.</i> , 1999; Janson and Serves, 2001)
<i>Abies alba</i>	Sapin pectiné	27	Isoprène, limonène, $\alpha$ -pinène, $\beta$ -pinène, camphène, eucalyptol, santène, 3-thujène, sabinène, $\alpha$ -phellandrène, $\alpha$ -terpinène, $\beta$ -phellandrène, $\gamma$ -terpinène, linalool, terpinolène, camphre, methyl salicylate, bornyl acétate, $\beta$ -cayophyllène, $\alpha$ -humulène, $\alpha$ -farnesène, $\alpha$ -bisabolol, $\beta$ -pachoulène	Isoprène : 4.6 – 27 $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ $\Sigma$ monoterpènes et sesquiterpènes : 0.26 – 2.85 $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$	(Moukhtar <i>et al.</i> , 2006; Pokorska <i>et al.</i> , 2012)

Tableau I- 6 : Fréquence du type d'arbre dans la chaîne des puits (d'après l'Inventaire National Forestier du Puy-de-Dôme de 2003, (Inventaire Forestier National (IFN), 2006) et principaux COVs émis par ces arbres.

### 2.3.3. Objectif et rôle de la thèse dans la caractérisation des COVB au Puy de Dôme

Les mesures effectuées au puy de Dôme jusqu'à présent présentent une tendance de mesures de site de fond avec de faibles concentrations quand l'observatoire se situe dans la troposphère libre et une signature urbaine et biogénique lorsque la couche limite atmosphérique atteint le sommet. La signature urbaine est caractérisée par l'augmentation de composés anthropiques comme le toluène et le benzène. Ces composés sont émis principalement par le trafic dans la ville de Clermont-Ferrand. La mesure de composés biogéniques comme l'isoprène et certains monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène) provient des forêts à proximité du puy de Dôme. Ces forêts présentent une grande diversité d'espèces d'arbres pour lesquelles le type de COVs émis diffère.

L'objectif sera ici de caractériser et quantifier les émissions biogéniques au puy de Dôme afin d'étudier l'impact de ces émissions sur la mesure de COVs au sommet. Pour cela, j'ai développé dans le cadre de ma thèse un système de mesures des COVB (VELVET, voir Chapitre V). Nous verrons dans le chapitre V les résultats des tests préliminaires effectués sur certaines espèces dans la chambre de mesures par des mesures indirectes par des cartouches TENAX. Ces mesures à l'émission sont les premières effectuées sur la végétation du puy de Dôme.



## CONCLUSION DU CHAPITRE I ET OBJECTIFS DE THESE

Ce chapitre a permis de restituer les connaissances de la physico-chimie de l'atmosphère et notamment les bases de la compréhension de l'émission, la diffusion et la transformation des COVs dans l'atmosphère. Les COVs sont des paramètres clés dans l'étude des processus chimiques et notamment d'oxydation de l'atmosphère. En effet, ils ont un fort pouvoir de transformation sur la chimie atmosphérique et peuvent former des composés secondaires comme l'ozone troposphérique et les aérosols organiques secondaires (AOS). Ces deux composés ont un impact important sur la santé humaine, les écosystèmes et le climat.

Cependant, certaines sources et émissions de ces composés sont encore mal caractérisées. Afin d'améliorer les paramètres de modélisation dans la prévision de l'atmosphère et du climat futur, il est nécessaire de bien quantifier les sources et les puits de ces composés.

L'objectif de cette thèse est donc, au travers 3 sites de mesures différents (l'île de la Réunion, au large des côtes Néo-Zélandaises et la station du puy de Dôme), d'améliorer la compréhension des émissions et des sources de COVs dans l'atmosphère. L'acquisition de données et leur exploitation sur ces 3 sites permettra de mieux caractériser les sources et le devenir des COVs en climat tropical, tempéré et océanique. La question scientifique principale de mon sujet de thèse à laquelle nous allons essayer de répondre est la suivante :

- Quels sont les origines et les déterminants des COVs influençant les concentrations en COVs dans ces 3 milieux au climat différent ?

Nous essayerons alors répondre aux objectifs suivants :

- Caractériser les sources des COVs et leurs émissions avec des mesures dans 3 milieux très différents afin de permettre une future implémentation dans les modèles et une meilleure compréhension des processus chimiques et dynamiques dans l'émission des COVs.
- Mieux comprendre l'influence de ces processus dynamiques sur la répartition des COVs dans l'atmosphère.

Pour répondre à ces objectifs, j'ai pu participer à plusieurs campagnes de terrain afin de permettre l'acquisition, l'exploitation et la valorisation de diverses bases de données, reflétant des milieux et des conditions climatiques différents. La stratégie expérimentale pour répondre à ces objectifs seront présentés dans le chapitre II de ce manuscrit.



# Chapitre II

## Matériels et méthodes



## COMPOSITION DU CHAPITRE II

1.Présentation des instruments utilisés dans les campagnes de mesure	75
1.1. Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry (PTR-MS)	75
1.1.1. Fonctionnement du PTR-MS	76
1.1.1.1. Modes d'analyse	76
1.1.1.2. Sources d'ions	76
1.1.1.3. Chambre réactionnelle	76
1.1.1.4. Système de séparation	77
1.1.1.5. Système de détection	77
1.1.2. Quantification de la concentration en COV	77
1.1.2.1. Normalisation du signal	77
1.1.2.2. Calibration et quantification des composés	78
1.2. Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS)	79
1.2.1. Principe de fonctionnement	79
1.2.1.5. Principe GC	80
1.2.1.6. Principe MS	80
1.2.2. Calibration et limites de détection de l'appareil	81
1.3. Mesure de la concentration en formaldéhyde via l'Aerolaser AL4021	82
1.3.1. Calibration de l'appareil	82
1.3.2. Calculs de la concentration en ppb	82
1.4. Principe de mesure des autres paramètres	83
1.4.1. Paramètres météorologiques	83
1.4.2. Analyseurs de gaz réactifs	83
2.Evaluation de l'incertitude sur la mesure des COVs	84
2.1. Incertitudes sur les concentrations du PTR-MS	84
2.2. Incertitudes sur les concentrations de COVs mesurés par GC/MS	86

2.2.1.	Incertitude sur le volume de prélèvement.....	87
2.2.2.	Incertitude sur la masse de composé i piégée sur une cartouche.....	87
2.3.	AERO-LASER.....	89
3.	Outils d'analyse statistique et de modélisation.....	89
3.1.	Modèle : Positive Matrix Factorization (PMF).....	89
3.1.1.	Généralités .....	89
3.1.2.	Données d'entrée.....	91
3.1.3.	Méthodologie du PMF.....	91
3.2.	Modélisation atmosphérique: MESO-CAT.....	92
3.2.1.	Le modèle Méso-NH.....	92
3.2.2.	Le modèle CAT.....	93
3.2.3.	Couplage des deux modèles pour le modèle Méso-CAT.....	94
	Conclusion du chapitre II.....	95

## INTRODUCTION CHAPITRE II

Les données exploitées dans cette thèse ont été recueillies lors de campagnes de terrain effectuées à l'île de la Réunion, avec des prélèvements sur l'ensemble de l'île et des prélèvements plus localisés à l'observatoire du Maïdo, en Nouvelle-Zélande via des mesures effectuées sur le bateau *R/V Tangaroa* et en région Auvergnate, avec des prélèvements et des mesures à l'observatoire du puy de Dôme.

Différentes méthodes de mesure sur site (mesures on-line via l'analyse par transfert de proton et spectrométrie de masse, PTR-MS) et d'analyse a posteriori en laboratoire des prélèvements d'air (mesures off-line via cartouches TENAX et analyse par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse, GC-MS) ont été utilisées pour restituer les concentrations de COVs des différentes campagnes. Ce chapitre vise donc à présenter les différents outils instrumentaux et analytiques utilisés dans la thèse.

Le principe de fonctionnement des différents instruments déployés lors des campagnes sera présenté ainsi que la procédure d'analyse des données fournies par les instruments et l'évaluation des incertitudes de mesure. Les outils d'analyse statistique PMF (Positive Matrix Factorization) et de modélisation (Méso-CAT) utilisés pour l'exploitation des données seront présentés.



# 1. PRESENTATION DES INSTRUMENTS UTILISES DANS LES CAMPAGNES DE MESURE

## 1.1. PROTON TRANSFER REACTION – MASS SPECTROMETRY (PTR-MS)

Le PTR-MS est un instrument utilisé pour la mesure des COV qui présente une grande sensibilité (limite de détection inférieure à 100 pptv) et un temps de réponse élevé (1–10s, (Warneke *et al.*, 2000)). Comme son nom l'indique, le PTR-MS utilise la spectrométrie de masse afin d'identifier les composés mesurés dans l'air ambiant. Un ratio masse sur charge ( $m/z$ ) permettra l'identification des différentes espèces chimiques, son unité est l'amu (atomic mass unit). La masse sur charge correspond à la masse moléculaire de l'espèce à identifier additionnée à la masse d'un proton, soit 1. Le PTR-MS mesure une large gamme de COVs dans l'atmosphère allant de la masse 21 jusqu'à la masse 300.

Pour effectuer cette mesure, le principe de cet instrument se base sur le transfert de proton à l'aide d'un ion  $H_3O^+$  sur un COV. La réaction de cet ion avec les COVs (R) est la suivante :



Le PTR-MS est composé de quatre parties principales (Figure II-1) une source d'ion, la chambre réactionnelle (ou drift tube) permettant la réaction des COVs avec les ions produits, un quadripôle et un système de détection. Les différentes parties sont présentées dans la section suivante.

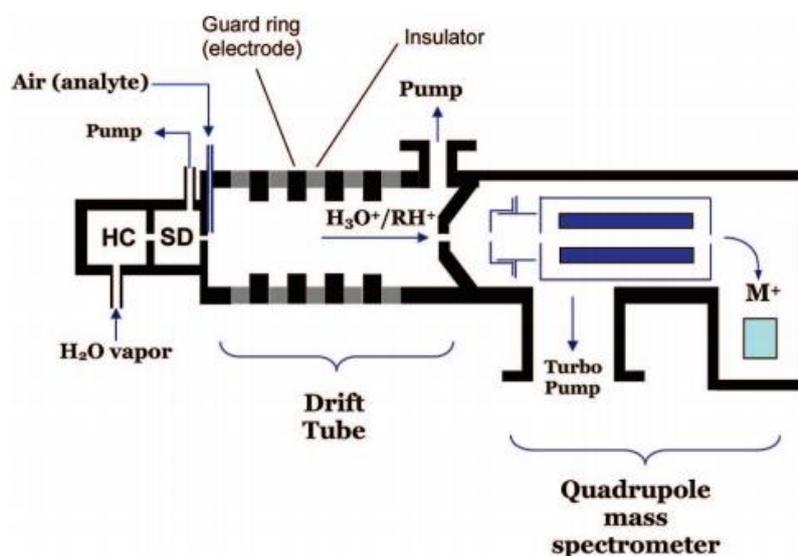


Figure II- 1 : Représentation schématique du fonctionnement du PTR-MS d'après (Wang *et al.*, 2012). HC= Hollow-Cathode discharge source, SD= Source Drift region.

### 1.1.1. Fonctionnement du PTR-MS

#### 1.1.1.1. Modes d'analyse

Il existe deux modes d'analyse des échantillons : le mode SCAN et le mode MID (« Multiple Ion Detection»). Le mode SCAN permet de mesurer toutes les espèces présentes dans l'atmosphère en même temps afin d'avoir un échantillon de celles-ci. Il permet d'obtenir des histogrammes correspondant à chaque masse enregistrée. Le mode MID, quant à lui, suit distinctement jusqu'à 64 espèces. On se focalise alors seulement sur les espèces que l'on veut étudier. Le signal émis par les différentes espèces est continu avec un point par cycle effectué. Durant ces campagnes, le mode MID a été préférentiellement utilisé, avec le suivi d'une quinzaine de composés.

#### 1.1.1.2. Sources d'ions

La source d'ions permet l'apport d'ion  $H_3O^+$ . Ces ions sont apportés par un réservoir d'eau ultra-pure (milliQ). Elle est formée par une décharge électrique sur une cathode creuse, les molécules d'eau sont fractionnées et sont ionisées dans la partie HC (voir Figure II-1). Les fragments se recombinent ensuite dans la partie SD pour former la forme protonée de l'eau  $H_3O^+$  avec une pureté supérieure à 99.5 %. En conditions normales de fonctionnement, environ  $2.5$  à  $3.5 \times 10^6$  ions sont détectés par seconde (Hewitt, Hayward, et Tani, 2003). Des impuretés sont formées au cours de la formation des ions à partir de l'air pouvant atteindre la source d'ions depuis la chambre réactionnelle. Ces ions sont  $O_2^+$  et  $NO^+$ . Leur fraction respective ne doit pas dépasser 1% et 2% respectivement au risque de voir un problème d'étanchéité de la source. Un filtre est donc présent en sortie du SD afin de piéger ces ions.

De plus, la vapeur d'eau peut se condenser et former des « clusters » (amas de molécules) d'eau :  $H_2O^+(H_2O)$  (dits clusters de second ordre de rapport masse sur charge  $m/z=37$ ) et  $H_2O^+(H_2O)_2$  (dits clusters de troisième ordre de rapport  $m/z=55$ ). La proportion des clusters, quant à elle, ne doit pas dépasser 5% par rapport au niveau d'ions primaires au risque de surestimer les mesures de certains COVs avec une forte affinité avec l'eau.

#### 1.1.1.3. Chambre réactionnelle

L'air ambiant est prélevé par un inlet et est envoyé directement dans la chambre réactionnelle (drift tube) et réagissent avec les ions selon la réaction (R19). La production d'ions est donnée par :

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0(1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]_0[R]kt \quad \text{Eq. II- 1}$$

Avec  $[H_3O^+]_0$  : concentration initiale en  $H_3O^+$ ,  $k$  : constante de réaction pour que le COV soit protoné et  $t$  : temps moyen que passe les ions  $H_3O^+$  dans le drift tube.

Pour que cette réaction s'effectue, il faut que l'affinité protonique du COV soit supérieure à celle de l'eau soit  $\approx 697$  kJ/mol (Hewitt, Hayward, and Tani; 2003).

Un champ électrique au sein de la chambre réactionnelle permet d'accélérer le transport des COVs protonés afin de faciliter les collisions et les échanges de protons. On appelle « champ réduit » l'énergie créée  $\frac{E}{N}$ .  $E$  étant le champ électrique (en V/cm) et  $N$ , la densité du gaz (molécule/cm<sup>3</sup>).  $\frac{E}{N}$  doit se situer dans la gamme 120-130 Td (1 Td = 1 Townsend =  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup> V molécule<sup>-1</sup>). Ce rapport est important car il définit la distribution en réactif et en produits dans la chambre, c'est-à-dire en ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et en composés fragmentés.

#### 1.1.1.4. Système de séparation

Les ions ainsi formés sont triés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) grâce à un quadripôle (Figure II- 2).

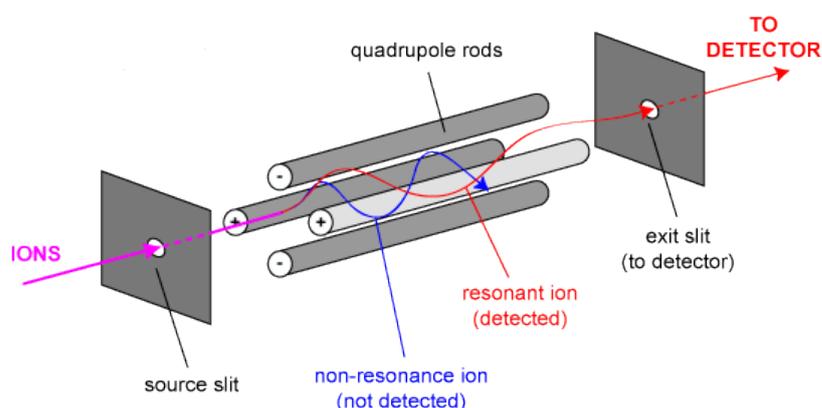


Figure II- 2 : Représentation schématique de la trajectoire des ions dans un quadripôle d'après . Image en provenance du Centre de Biophysique Moléculaire d'Orléans, <http://cbm.cnrs-orleans.fr/5-quadripole/>

On applique une tension donnée sur chacune des deux électrodes afin de trier les ions en fonction de leur masse. Les ions indésirables seront éjectés par la pompe (« Turbo pump » sur la Figure II-1).

#### 1.1.1.5. Système de détection

Les ions sont ensuite analysés grâce à un détecteur SEM (Secondary Electron Multiplier). Lorsqu'un ion s'impacte sur le détecteur, celui-ci émet des paquets d'électron d'intensité correspondant à l'espèce donnée qui seront ensuite reconvertis en signaux. Chaque signal  $I(RH^+)$  est mesuré en Coups Par Seconde (CPS). Ces signaux doivent être ensuite traités pour obtenir des concentrations en ppb. Ce traitement est détaillé dans la partie suivante.

### 1.1.2. Quantification de la concentration en COV

#### 1.1.2.1. Normalisation du signal

Les signaux  $I(RH_i^+)$  doivent être normalisés. On obtient alors des NCPS (Normalized Coup Per Second). La normalisation se fait par rapport à une quantité d'ions primaires ( $10^6$  CPS, [Warneke et al., 2001](#)). Cette étape est importante car les mesures d'ions dépendent de la quantité d'ions primaires présents dans la chambre et ceux-ci diminuent au cours du temps.

On applique donc la relation suivante afin de normaliser le signal :

$$I(RH^+)_{norm} = 10^6 \frac{I(RH^+)}{I(21 \text{ amu}) \times X_R + I(37 \text{ amu})} \quad \text{Eq. II- 2}$$

Avec :  $I(21 \text{ amu})$  et  $I(37 \text{ amu})$ , la réponse normalisée du PTR-MS aux  $m/z=21$  et  $37$ . La première correspond à la masse des ions  $H_3(^{18}O^+)$  et la seconde au cluster d'eau de second ordre  $H_3O^+H_2O$ . Celui du troisième ordre est négligeable quant à la faible probabilité de formation de ce cluster. Le facteur  $X_R$  est spécifique au composé mesuré et reflète l'efficacité de détection dépendant des ions  $H_3(^{18}O^+)$  et  $H_3O^+H_2O$  et de la différence des coefficients de vitesse de réaction de l'ion  $H_3O^+$  avec le composé. Une partie des valeurs pour les composés mesurés dans cette thèse peuvent être retrouvées dans [De Gouw et al., \(2003\)](#).

#### 1.1.2.2. Calibration et quantification des composés

Les mesures de blanc peuvent s'effectuer en injectant de l'air dans lequel les COVs ont été supprimés (après passage dans un four par exemple). La calibration de l'appareil peut se faire de différentes façons : à l'aide de bouteilles de calibration ou d'unité de calibrations comme la GCU (Gaz Calibration Unit) ou la LCU (Liquid Calibration unit). Dans le cas de la GCU (utilisée pour les campagnes OCTAVE et BIO-MAÏDO) un échantillon standard est inséré et dilué par celui-ci dans de l'air zéro à différentes concentrations. Il est généralement fait varier la concentration de 2 à 12 ppb avec des paliers de 2 ppb.

Une fois les mesures de calibration effectuées, il est possible de tracer une droite de linéarité afin de calculer le coefficient de sensibilité suivant l'équation :

$$S_{RH_i} = \frac{I(RH_i^+)_{norm,étalon} - I(RH_i^+)_{norm,blanc}}{[RH_i]_{étalon}} \quad \text{Eq. II- 3}$$

Avec  $I(RH_i^+)_{norm,étalon}$ , signal obtenu et normalisé de l'échantillon dilué dans l'air ;  $I(RH_i^+)_{norm,blanc}$ , signal normalisé du blanc instrumental en NCPS et  $[RH_i]_{étalon}$ , la concentration du composé  $i$  étalon dilué par la GCU en ppb.

Grâce à ce coefficient de sensibilité, il est ainsi possible de convertir la réponse du PTR-MS en CPS (puis en NCPS, Eq. II- 2) en ppb. On applique la relation suivante :

$$[RH_i] = \frac{I(RH_i^+)_{norm,mesure} - I(RH_i^+)_{norm,blanc}}{S_{RH_i}} \quad \text{Eq. II- 4}$$

Avec :  $I(RH_i^+)_{norm,mesure}$  signal obtenu par rapport au nombre de clusters d'eau en NCPS.

## 1.2. GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY (GC-MS)

Les échantillons d'air sont prélevés sur des cartouches de prélèvement manuellement ou à l'aide d'un auto-échantillonneur (SASS, TERA Environment, Crolles, France). Ces cartouches sont des tubes cylindriques remplis d'un adsorbant solide. Pour les campagnes précédemment décrites, les tubes contenaient 250 mg de TENAX TA (2,6-diphenyl-paraoxyphenylene) celui-ci étant hydrophobe et offrant une bonne stabilité thermique (Figure II- 3: Représentation schématique d'une cartouche TENAX TA.). La GC/MS sera utilisée pour déterminer le taux et le type de COVs piégés dans les cartouches pour les différentes campagnes.

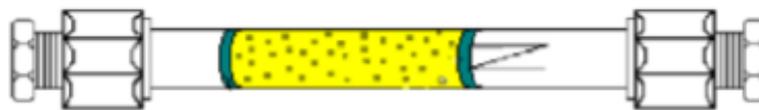


Figure II- 3: Représentation schématique d'une cartouche TENAX TA.

La partie chromatographie gazeuse de l'appareil est constituée d'une chambre thermostatée dans laquelle sont placés une colonne, un détecteur, un four thermostaté et un injecteur (Gohlke, 1959).

### 1.2.1. Principe de fonctionnement

Les cartouches sont désorbées à l'aide de l'ATD (Automated Thermal Desorber). Cet appareil permet de libérer les COV piégés dans la cartouche. Un flux d'hélium (appelé gaz vecteur qui peut être aussi du dihydrogène ou du diazote) passe à travers la cartouche sous haute température (à 270 °C) pendant 25 minutes (OCTAVE/BIO-MAÏDO). Les composés ainsi récupérés passent dans le « Tenax trap » ou piège à froid à -30 °C afin de les reconcentrer. Ils subissent ensuite un « flash thermique » : la température passe de -30 °C à 320 °C en quelques secondes. Ils sont alors vaporisés et envoyés dans la colonne capillaire. Celle-ci est une colonne de type ELITE 5MS (5% phényl – 95% PDMS) de 60 m de longueur et de diamètre interne 0,25 mm avec un débit de 1 mL/min. Les composés seront ensuite qualifiés à l'aide d'un spectromètre de masse.

Les différentes étapes de désorption des COVs sont représentées dans la Figure II- 4.

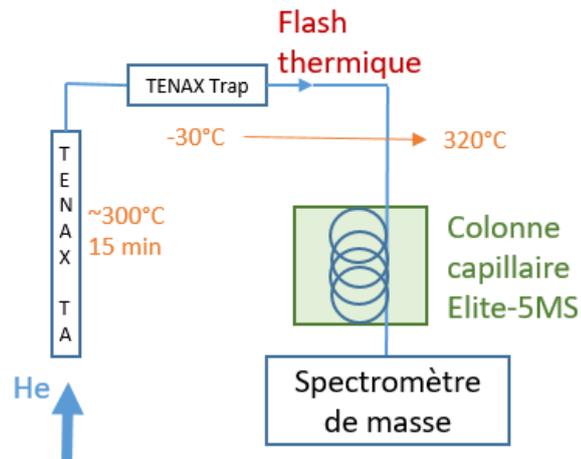


Figure II- 4 : Schéma du parcours des COVs dans les étapes de désorption des cartouches.

#### 1.2.1.5. Principe GC

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les molécules d'un mélange contenant des composés très volatils. Lors du passage dans la colonne capillaire, les composés vont être séparés suivant l'affinité des molécules avec la phase stationnaire et de leur volatilité. Le temps qu'ils mettent avant de sortir de la colonne est appelé temps de rétention. Le temps que met le premier composé élué est appelé temps mort ( $t_m$  ou  $t_0$ ). Il se calcule en fonction du débit, du diamètre et de la longueur de la colonne.

Afin d'optimiser les temps de rétention, la programmation du four chromatographique contenant la colonne Elite-5MS et dont la durée est d'environ 34 minutes a été :

- Chauffage de 45°C pendant 5 minutes
- Mise en place d'un gradient de température de 5°C/min jusqu'à 160°C
- Mise en place d'un deuxième gradient de température de 40°C/min jusqu'à 270 °C
- Chauffage à 270°C pendant 5 minutes

#### 1.2.1.6. Principe MS

La spectroscopie de masse est utilisée pour déterminer la masse des composés après leur transformation en ions. Les composés sont ensuite soumis à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique. Le rapport masse sur charge ( $m/z$ ) est alors déterminé et un spectre de masse est obtenu. L'échantillon est introduit en partie chromatographie gazeuse et passe ensuite au spectromètre de masse. Il subit ensuite une ionisation par impact électronique. Les électrons impactent les molécules et les transforme en ion radical. L'ion peut ensuite se fragmenter suivant son énergie interne (excès d'énergie). Les ions sont ensuite accélérés puis passent dans un quadripôle afin de les séparer suivant leur masse. Enfin, les ions s'impactent sur un détecteur et sont répertoriés à l'aide d'un système de traitement du signal.

La méthode retenue a été de travailler en mode « full scan » de la masse 35 à la masse 350 avec un temps de résidence (dwell time) de 0.1 s.

Cette méthode de prélèvement puis de désorption et de séparation chromatographique permet la séparation et la quantification des COVs à partir de 5 atomes de carbone sur leur chaîne carbonée incluant l'isoprène et jusqu'aux composés contenant 10 atomes de carbone, notamment les terpènes.

### 1.2.2. Calibration et limites de détection de l'appareil

L'étalonnage de l'appareil s'effectue à l'aide de cartouches dopées à un mélange gazeux étalon du National Physical Laboratory (NPL, <https://www.npl.co.uk/products-services/environmental/instrument-testing>). Le mélange étalon comporte 33 composés avec des concentrations de 4 ppbv pour les différents COVs avec leur incertitude respective. Le Tableau II-1 répertorie la concentration, l'incertitude et la limite de détection des principaux composés étudiés au cours des différentes campagnes.

Composé	Concentration (nmol/ nmol)	Incertitude (nmol/ nmol)	Limite de détection (pptv)
isoprene	4.98	0.10	12.19
benzene	4.73	0.10	10.32
toluene	4.59	0.12	1.76
ethylbenzene	4.97	0.13	3.96
(m+p)-xylenes	9.67	0.25	1.29
o-xylenes	4.76	0.12	2.92
1,3,5-TMB	4.54	0.14	2.01
1,2,4-TMB	4.80	0.15	2.25
1,2,3-TMB	4.56	0.14	1.10
$\alpha$ -pinene	4.06	0.13	8.67
$\beta$ -pinene	3.95	0.12	3.00
<b>limonene</b>	<b>3.96</b>	<b>0.12</b>	<b>1.17</b>

Tableau II- 1 : Concentration et incertitudes associées aux COVs étudiés pendant les différentes campagnes d'une bouteille NPL. TMB= triméthylbenzène.

### 1.3. MESURE DE LA CONCENTRATION EN FORMALDÉHYDE VIA L'AEROLASER AL4021

L'Aerolaser (modèle AL 4021) a été utilisé afin de mesurer à la fois le formaldéhyde en phase aqueuse et le formaldéhyde gazeux. Le principe de mesure se base sur la réaction du formaldéhyde en phase aqueuse pour former un composé détectable et quantifiable par fluorescence. Le formaldéhyde gazeux est dans un premier temps piégé en phase aqueuse grâce à une solution acide (« stripping ») à base d'acide sulfurique.

Dans un second temps, la solution de Hantzsch (Nash, 1953) est utilisée afin de transformer le formaldéhyde en composé fluorescent: 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL) (Figure II- 5). Cette molécule fluoresce à 510 nm après avoir été excitée à 400 nm. La mesure du formaldéhyde s'effectue donc directement grâce à la propriété fluorescente de ce produit par un photomultiplicateur.

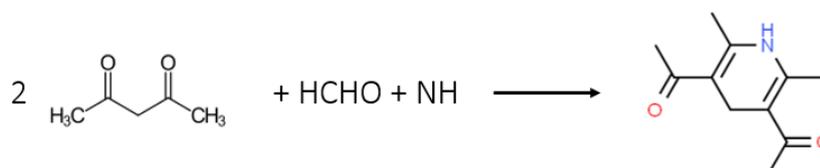


Figure II- 5 : Mécanisme simplifié de la réaction de Hantzsch.

#### 1.3.1. Calibration de l'appareil

Une solution standard de 30 µg/L de formaldéhyde aqueux est utilisée afin de calibrer l'appareil. Cette solution est placée au tube de prélèvement des échantillons liquides. Il est important de vérifier à la suite de la calibration que certains paramètres (sensibilité, signal du zéro de la lampe, tension du photomultiplicateur) rentrent dans la gamme établie pour la mesure du formaldéhyde.

#### 1.3.2. Calculs de la concentration en ppb

Le signal obtenu en sortie de l'appareil est exprimé en Volts. Il faut donc le convertir afin d'exprimer les concentrations en ppb. Pour cela, il est utilisé la relation suivante (fournie dans le manuel de l'Aerolaser) :

$$C = \frac{\left(\frac{S - Z}{B}\right) \times \frac{F_{strip}}{F} \times V_{molaire} \times 10^3}{M_{HCHO}} \quad [ppb] \quad \text{Eq. II- 5}$$

Avec : S, sensibilité V/ (µg/L); Z, zéro (V) ; B, sensibilité (V) ; F<sub>strip</sub>, débit de la solution stripping ; F, débit de l'appareil ;  $V_{molaire} = \frac{R \times T \times 1000}{P}$  (R=8.314 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, T, température et P, pression) ; M<sub>HCHO</sub>=30.03 g mol<sup>-1</sup>.

## 1.4. PRINCIPE DE MESURE DES AUTRES PARAMETRES

### 1.4.1. Paramètres météorologiques

Les paramètres météorologiques ont été relevés à différents endroits à la Réunion : à l'observatoire du Maïdo, Bélouve, Le Port et Petite France grâce au camion ATMO. Ces paramètres (température, humidité relative, vitesse et direction du vent, ensoleillement) sont mesurés à l'aide d'une station météorologique automatique. La vitesse et la direction du vent sont mesurées par des capteurs Vaisala.

Une autre mesure effectuée pendant les campagnes de terrain sont la mesure du PAR ou Photosynthetically Active Radiation en  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Un des instruments les plus répandus sur le marché sont les instruments de la marque Licor utilisés pendant les campagnes sur l'île de la Réunion. La mesure de PAR permet d'estimer le taux de lumière disponible pour la photosynthèse dans une gamme de lumière de longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nm. Plus le PAR est élevé, plus la photosynthèse est présente permettant ainsi la bonne croissance de la plante. Le PAR durant la nuit est nul et durant la journée varie en fonction de paramètres extérieur comme l'enneigement et peut atteindre des valeurs jusqu'à  $2000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

### 1.4.2. Analyseurs de gaz réactifs

La mesure d'ozone était effectuée par un analyseur UV Thermo Environmental Instrument (TEI) 49i. Le principe est d'utiliser l'absorption d'une longueur d'onde ultraviolette (253.7 nm) et la loi de Beer Lambert afin de recalculer les concentrations.

Durant OCTAVE et BIO-MAÏDO, les mesures de NO et NO<sub>2</sub> étaient effectuées par des analyseurs fonctionnant sur le principe de la chimiluminescence à l'ozone. Ces analyseurs mesurent le monoxyde d'azote (NO). Le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) est converti soit par BLC (Blue Light Converter), permettant une mesure spécifique du NO<sub>2</sub> (Teledyne T200 UP), soit avec un four au molybdène, chauffé à 320°C, avec une interférence à certaines autres espèces azotées (NO<sub>v</sub>). La technologie BLC permet la conversion du radical NO<sub>2</sub> en NO à une longueur d'onde spécifique permettant ainsi d'éviter les biais de mesure comme cela peut être mesuré avec les fours à molybdène (Steinbacher *et al.*, 2007).

Durant Sea2Cloud, deux analyseurs ont été utilisés : un analyseur d'ozone (Thermo Environmental Instrument 49i) et un analyseur de SO<sub>2</sub> (Thermo Environmental Instrument 43 iTL).

Composés	Instrumentation	Campagne de mesure
<b>COVs</b>	PTR-quad-MS	OCTAVE/BIO-MAÏDO
	hs-PTR-MS	OCTAVE/BIO-MAÏDO
	hs-PTR-MS	Sea2Cloud
	PTR-Tof-MS	BIO-PUY-GAZ
	GC-MS	OCTAVE/BIO-MAÏDO/Sea2Cloud/BIO-PUY-GAZ
<b>Ozone (O<sub>3</sub>)</b>	Thermo Environmental Instrument 49i	OCTAVE/BIO-MAÏDO
		Sea2Cloud
		BIO-PUY-GAZ
<b>Oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)</b>	Teledyne T200 UP	OCTAVE/BIO-MAÏDO
<b>Dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)</b>	Thermo Environmental Instrument 43 iTL	Sea2Cloud
<b>Formaldéhyde</b>	Aerolaser 4021	OCTAVE/BIO-MAÏDO
		BIO-PUY-GAZ

Tableau II- 2 : Tableau résumant les principaux instruments utilisés au cours des différentes campagnes de terrain.

## 2. EVALUATION DE L'INCERTITUDE SUR LA MESURE DES COVS

### 2.1. INCERTITUDES SUR LES CONCENTRATIONS DU PTR-MS

Les incertitudes sur les mesures de concentration du PTR-MS ont été calculées suivant la méthode proposée dans la publication de [Baudic et al., \(2016\)](#). Celle-ci se base sur des calculs d'incertitude

permettant ensuite une analyse PMF (Positive Matrix Factorization). Il sera possible de définir par la suite les sources des différents COV mesurés. Les données de concentration ont tout d'abord été triées comme ce qui suit (avec LD= limite de détection) :

Lorsque  $C_{ij} \leq LD$ ,  $C_{ij} = \frac{LOD}{2}$  avec pour incertitude respective :  $\sigma_{ij} = \frac{5}{6} \times LD$  (Eq. II- 6).

Lorsque  $C_{ij} > LD$ ,  $C_{ij}$  ne varie pas et son incertitude est :  $\sigma_{ij} = \sqrt{(u \times C_{ij})^2 + (0.5 \times LD)^2}$  (Eq. II- 7).

Avec  $LD = 3 \times s$  qui est la limite de détection de chaque composé mesuré avec le PTR-MS,  $s$  étant l'écart-type des concentrations (en ppb) lorsque le zéro de l'appareil est effectué (=bruit de fond). Les limites de détection pour chaque composé sont répertoriées dans le Tableau II- 3 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et certaines sont comparées à celles de la publication de [Brilli et al., \(2014\)](#). On constate que les valeurs calculées sont beaucoup plus élevées, le bruit de fond de l'appareil étant plus élevé.

Avec  $u = \frac{s}{\bar{x}}$  : répétabilité de l'appareil, calculée à partir de la calibration du PTR-MS à 2 ppb répertoriées dans le Tableau II- 3. Ici,  $s$  et  $\bar{x}$  sont l'écart-type et la moyenne sur les mesures de concentrations lors de la calibration.

Composé (m/z)	Limite de détection calculée en ppb (DL=3×s)	LD d'après (Brilli et al., 2014)	Répétabilité u (%)
Formaldéhyde (31)	0.326	0.081	1.42
Méthanol (33)	0.200	0.216	1.01
Acétonitrile (42)	0.018	X	0.51
Acétaldéhyde (45)	1.008	0.106	0.46
Acétone (59)	0.532	0.047	0.07
DMS (63)	0.179	X	0.66
Isoprène (69)	0.078	0.008	0.33
MACR/MVK (71)	0.094	0.012	0.06
MEK (73)	0.324	0.020	0.11
Pinènes (81)	0.035	X	0.11
Toluène (93)	0.110	0.001	0.29
Ethylbenzène (107)	0.107	X	0.19
Monoterpènes (137)	0.084	X	0.34

Tableau II- 3 : Exemple de limite de détection calculée pour chaque composé mesuré par le PTR-MS et répétabilité calculée pour une calibration du PTR-MS à 2 ppb.

## 2.2. INCERTITUDES SUR LES CONCENTRATIONS DE COVS MESURES PAR GC/MS

Les incertitudes sur les concentrations de COV mesurées par cartouches et analysées par GC/MS ont été calculées à partir de la méthode des 5 M (Matériel, Milieu, Matières, Main d'œuvre et Méthodes, guide AFNOR) illustrée par la Figure II- 6. Cette méthode permet de répertorier toutes les erreurs impliquées dans la mesure d'incertitude.

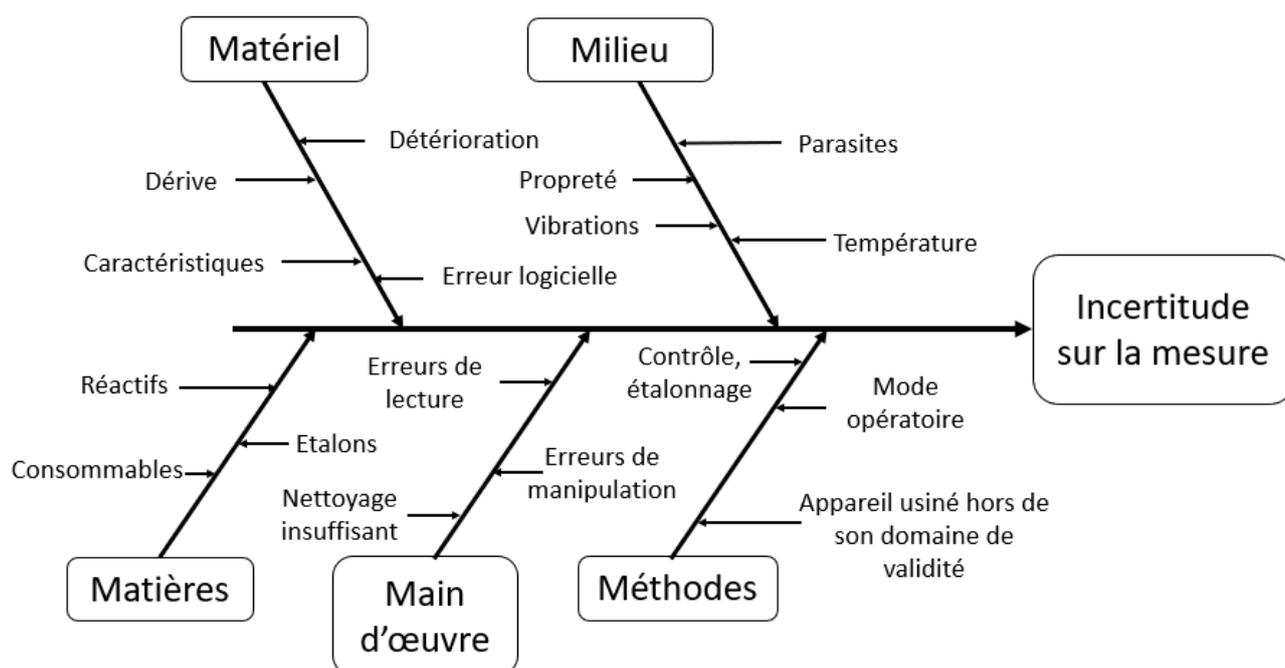


Figure II- 6 : Diagramme d'Ishikawa permettant d'évaluer les causes d'incertitudes sur la mesure de la concentration (<http://bazin-conseil.fr/validation-de-methodes.html>, consulté le 22/06/2021).

Après avoir identifié les différentes sources d'incertitudes, la loi de propagation des variances est utilisée. Celle-ci est définie par :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{df}{dx_i} \right]^2 \times u^2(x_i) \quad \text{Eq. II- 8}$$

Les principes de fonctionnement de la GC/MS et de la GC/FID étant semblables, l'incertitude de la GC/MS a été calculée à partir de la même méthodologie que Ait-Helal, (2013) (Eq. II- 9).

On a donc l'incertitude-type sur la concentration pour un composé i :

$$\frac{u^2(C_i)}{C_i^2} = \frac{u^2(m_{i,mes})}{m_{i,mes}^2} + \frac{u^2(V)}{V^2} \quad \text{Eq. II- 9}$$

Où  $u^2(V)$  est la variance associée au volume de prélèvement  $V$  par le SASS,  $u^2(m_{i,mes})$  est la variance associée à la masse  $m_{i,mes}$  de composé  $i$  piégée sur la cartouche. L'incertitude-type *relative* est la racine carrée de cette équation.

### 2.2.1. Incertitude sur le volume de prélèvement

Le volume est déduit d'après le débit et le temps de prélèvement du SASS :  $V=D \times t$ .

L'incertitude-type est calculée en utilisant l'Eq. II- 10, il est alors obtenu :

$$u^2(V) = D^2 \times u^2(t) + t^2 \times u^2(D) \quad \text{Eq. II- 10}$$

Où  $u^2(t) = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2$  et  $u^2(D) = \left(\frac{3\% \times \text{débit}_{\text{préleveur}}}{\sqrt{3}}\right)^2$  sont les variances associées au temps de prélèvement et au débit respectivement. Pour le calcul de la variance associée au temps de prélèvement, il est estimé que la marge d'erreur de prélèvement est de 2 minutes.

Les paramètres de prélèvement du SASS sont répertoriés dans le Tableau II- 4.

Paramètres du SASS pour un prélèvement	Valeur choisie
<b>Volume</b>	4.00 L
<b>Débit</b>	100 mL/min
<b>Temps</b>	40 min

Tableau II- 4 : Paramètres du SASS.

L'incertitude-type sur le volume est donc :  $u(V) = 0.115$  L.

Des cartouches en prélèvement manuel ont aussi été effectuées. Une évaluation de l'incertitude sur le volume lié à la pompe a été réalisée. Le volume prélevé à la pompe pour 30 pressions est de  $2.56 \pm 1.06$  L.

### 2.2.2. Incertitude sur la masse de composé $i$ piégée sur une cartouche

L'incertitude sur la masse de composé piégée dans une cartouche est définie par :

$$\frac{u^2(m_{i,mes})}{m^2_{i,mes}} = \frac{u^2(m_{i,linéarité})}{m^2_{i,linéarité}} + \frac{u^2(X_{i,sélectivité})}{X^2_{i,sélectivité}} + \frac{u^2(m_{i,étalon})}{m^2_{i,étalon}} + \frac{u^2(X_{i,reproductibilité})}{X^2_{i,reproductibilité}} \quad \text{Eq. II- 11}$$

Où l'on prend en compte l'incertitude sur la linéarité de la mesure, l'incertitude sur la sélectivité, soit l'incertitude sur la manière d'identifier et d'isoler les pics sur les chromatogrammes, l'incertitude sur la fabrication de l'étalon et l'incertitude sur la reproductibilité de la mesure.

Chacun des termes est déterminé avec les paramètres de la GC/MS utilisée.

- $\frac{u^2(m_{i,linearité})}{m^2_{i,linearité}} = \frac{1}{3} \times (R_{i,linearité})^2$  avec  $R = \frac{m_{reg} - m_{CS}}{m_{CS}}$  où  $m_{reg}$  est la masse du composé calculée à partir de la courbe d'étalonnage et  $m_{CS}$  la masse présente dans l'étalon.
- $\frac{u^2(X_{i,sélectivité})}{X^2_{i,sélectivité}} = 0$ , il est considéré que les pics du chromatogramme sont bien séparés, il n'existe donc pas d'incertitude sur la sélection et l'identification des pics et donc des composés.
- $\frac{u^2(m_{i,étalon})}{m^2_{i,étalon}} = \frac{u^2_{justesse}(m_x) + u^2_{répétabilité}(m_x) + u^2_{résolution}(m_x)}{m^2_{i,étalon}}$

Avec  $u^2_{justesse} = \left(\frac{0.01 \times m_{X,\alpha}}{\sqrt{3}}\right)^2$ , 0.01 est la justesse de la seringue renseignée par le constructeur,  $m_{X,\alpha}$  est la masse de composé X se trouvant dans l'étalon  $\alpha$  (en g).

La répétabilité a été calculée pour chaque composé à partir de l'incertitude de la masse sur l'étalon donnée par le laboratoire. Les masses dopées pour 1,5 L ont été recalculées à partir de ces incertitudes une bouteille étalon NPL à 100 mL/min (Tableau II- 5).

La résolution a été calculée à partir de la résolution sur le volume prélevé. Le volume prélevé pour la bouteille étalon est de 100 mL/min. L'incertitude sur le volume est de 8 %.

L'incertitude sur la résolution de l'étalon est donc :  $u_{résolution} = 8\% \times m_{X,\alpha}$ , avec toujours  $m_{X,\alpha}$  en grammes.

Composé dans la bouteille de NPL	Incertitude sur la masse du composé dans la bouteille	Incertitude sur la masse pour 1,5 L (ng)
benzene	0,1	0,488
toluène	0,12	0,691
éthylbenzène	0,13	0,863
(m+p)-xylène	0,25	1,656
o-xylène	0,12	0,796
1-3-5-triméthylbenzène	0,14	1,052
1-2-4-triméthylbenzène	0,15	1,127
1-2-3-triméthylbenzène	0,14	1,052
$\alpha$ -pinène	0,13	1,105

<b>β-pinène</b>	0,12	1,020
<b>limonène</b>	0,12	1,020
<b>isoprène</b>	0,1	0,425

Tableau II- 5 : Incertitude recalculée sur la masse des composés dans la bouteille de NPL à 100 mL/min.

## 2.3. AERO-LASER

L'équation définie et utilisée afin de calculer les incertitudes sur les concentrations de formaldéhyde est la suivante :

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\left(\frac{DL}{3} + u \times C_{ij}\right)^2 + (k \times C_{ij})^2} \quad \text{Eq. II- 12}$$

Avec DL = 100 pptv est la limite de détection, u= 5 % est la répétabilité calculée à partir des zéros effectués sur l'appareil et k = 2×u<sub>étalon</sub> est l'incertitude élargie.

u<sub>étalon</sub> est défini comme pour l'incertitude de l'étalon sur la GC/MS.

On a donc recalculé u<sub>justesse</sub>, u<sub>répétabilité</sub> et u<sub>résolution</sub> en se basant sur la fabrication de la solution étalon de 30 µg/L dans laquelle nous avons une masse m<sub>HCHO</sub>=7.5.10<sup>-6</sup> grammes.

$$u_{justesse}^2 = \left(\frac{0.01 \times m_{HCHO}}{\sqrt{3}}\right)^2 = 4.33.10^{-8}g \quad \text{Eq. II- 13}$$

$$u_{répétabilité} = 5\% \times m_{HCHO} = 3.75.10^{-7}g \quad \text{Eq. II- 14}$$

On considère que l'incertitude sur la résolution est la même que celle de la répétabilité, on a donc :  
u<sub>résolution</sub> = 5% × m<sub>HCHO</sub> = 3.75. 10<sup>-7</sup> g.

En effectuant les calculs, on trouve : u<sub>étalon</sub> = 3.85.10<sup>-7</sup> g.

On a donc k = 7.70.10<sup>-7</sup> grammes et donc une incertitude élargie de 10.3 %.

## 3. OUTILS D'ANALYSE STATISTIQUE ET DE MODELISATION

### 3.1. MODELE : POSITIVE MATRIX FACTORIZATION (PMF)

#### 3.1.1. Généralités

Le modèle utilisé dans ce travail pour identifier et quantifier les différentes sources sur chaque site est le modèle de factorisation à matrice positive (EPA PMF v5.0). Il s'agit d'une analyse multivariée qui permet de réduire les variables en facteurs (Paatero and Tapper, 1994). Aucune connaissance des profils chimiques des sources influençant le site de mesure n'est a priori requise, ce qui est un avantage majeur de cette approche. Le modèle PMF prend en compte l'évolution de la concentration de chaque espèce mesurée et regroupe dans un même facteur les fractions d'espèces évoluant de manière similaire. Une matrice d'incertitudes pour chaque espèce est également l'une des variables d'entrée du modèle, ce qui permet de préciser les solutions données pour les facteurs en attribuant un certain degré de liberté aux concentrations de chaque espèce.

Une des difficultés d'interprétation des solutions apportées par ce calcul réside dans l'attribution des facteurs à une source d'émission chimique bien définie. En effet, il est nécessaire de bien connaître la chimie des émissions pour les sources éventuelles présentes sur le site de mesure, afin de valider et d'attribuer correctement les profils chimiques des facteurs proposés par le modèle. Il est à noter, d'une part, que l'analyse PMF nécessite l'utilisation d'un nombre relativement élevé d'échantillons afin de minimiser les incertitudes en fournissant un ensemble de contraintes élevées, et, d'autre part, qu'il est nécessaire de disposer de traceurs pertinents des sources a priori présentes sur le site, afin de les discriminer correctement.

Dans notre étude, nous avons pu faire un lien entre les concentrations mesurées et leurs possibles sources d'émissions. Le modèle PMF a été développé et mis en place par l'EPA (Environmental Protection Agency) en 1994 et diffusé par (Paatero and Tapper, 1994). De nombreuses études appliquent ce modèle pour étudier les sources primaires ou secondaires des COVs, la différence en les émissions urbaines (anthropiques) et rurales (biogéniques) (B. Yuan et al. 2012; Z. Yuan et al. 2009; Vlasenko et al. 2009; Michoud et al. 2017; Chan et al. 2011).

Le PMF décompose une matrice  $X$  ( $n \times m$ ) où  $m$  est le nombre d'espèces mesurées et  $n$  le nombre d'observations en deux sous matrices  $F$  ( $n \times p$ ) et  $G$  ( $p \times m$ ) avec  $p$ , le nombre de facteurs. La part  $E$  ( $n \times m$ ) est la part non expliquée, que l'on appelle aussi résidus. La première est la matrice des contributions des facteurs et la seconde les profils de facteurs. La matrice  $X$  se décompose alors comme :

$$X = FG + E \quad \text{Eq. II- 15}$$

La matrice  $F$  représente les émissions de chaque facteur ( $p$ ) pour chaque espèce mesurée ( $m$ ). Chaque facteur correspond donc à un profil de source qui devra être identifié. La matrice  $G$  représente les contributions de chacun des facteurs ( $p$ ) pour chaque observation ( $n$ ).

Ces matrices sont utilisées par le PMF pour ensuite minimiser la fonction  $Q$  suivante :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{ik}}{u_{ij}} \right]^2 \quad \text{Eq. II- 16}$$

Avec  $u_{ij}$ , incertitude sur la mesure de l'espèce  $i$  dans l'échantillon  $j$ .

$Q$  est le paramètre critique du PMF. Il représente la mesure de l'adéquation du modèle avec les données de concentration entrées.

### 3.1.2. Données d'entrée

Deux fichiers sont nécessaires pour effectuer une analyse PMF : une matrice de concentration et une matrice des incertitudes associées. Le modèle PMF a pu être appliqué sur les COVs mesurés par le PTR-MS.

La matrice de concentration représente la matrice  $x_{ij}$  évoquée ci-dessus. Afin que le PMF puisse effectuer ses calculs, il faut vérifier les données de la matrice. En effet, le PMF ne tolère pas de valeur manquante. Toute valeur manquante (notée d'une valeur de -999) dans la matrice de concentration sera remplacée automatiquement par le logiciel par la médiane des concentrations. Il faut faire de même pour la matrice des incertitudes et remplacer les valeurs manquantes par  $4 \times \overline{x_{ij}}$  où  $\overline{x_{ij}}$  est la moyenne géométrique des concentrations.

Ensuite, un tri est effectué. Pour des concentrations inférieures à la limite de détection, l'incertitude ( $\sigma$ ) est égale à  $5/6 \times DL$  et la concentration est égale à  $DL/2$ . Pour des concentrations supérieures à la limite de détection, la concentration ne change pas et l'incertitude est égale à l'incertitude calculée pour chaque concentration. Cette méthodologie est donnée par (Sauvage *et al.*, 2009).

### 3.1.3. Méthodologie du PMF

Une fois les deux matrices préparées, il faut estimer la qualité des données. Pour cela on utilise le rapport signal sur bruit (S/B) qui trie les données suivant 3 catégories : "bad", "weak" ou "strong". Le rapport S/B est défini comme ce qui suit :

$$\left(\frac{S}{B}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - u_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n u_{ij}^2}} \quad \text{Eq. II- 17}$$

Les données sont classées en fonction de leur qualité selon les critères suivants :

- $S/B \geq 2$  : qualité forte / « strong »
- $0.2 < S/B < 2$  : qualité faible / « weak »
- $S/B \leq 0.2$  : mauvaise qualité / « bad »

Un composé avec un S/B de mauvaise qualité sera exclu de l'analyse. Lorsque le S/B ne sera pas suffisant (« weak »), il faudra prendre en compte ce facteur et minimiser l'importance de l'espèce au cours des analyses PMF. Un composé marqué en « weak » verra ses valeurs d'incertitude multipliées par 3.

Après le classement des données, la méthodologie en Figure II- 7 : Méthodologie d'application du PMF est appliquée. Le PMF est tout d'abord exécuté sur les données pour 2 à 8 facteurs. Les fichiers de sortie sont

récupérés. A partir des résidus des matrices, il est calculé les termes IM et IS. IM est la valeur maximale de la moyenne des résidus ( $IM = \max_{j=1\dots m} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_{ij} \right)$ ) et IS la valeur maximale de l'écart-type des résidus ( $IS = \max_{j=1\dots m} \left( \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (e_{ij} - \bar{e}_{ij})^2} \right)$ ).

Le facteur optimal correspond à la rupture de pente de Q, IM et IS (Lee, Chan and Paatero, 1999). Une fois ce facteur optimal k choisit, les solutions k+1 et k-1 sont analysées. Des rotations de matrice sont effectuées. Pour cela, on applique le facteur  $F_{peak}$  de -1 à 1 avec des pas de 0.5. Pour chaque solution, le  $F_{peak}$  est choisi pour que le paramètre critique Q soit minimal. Les 3 solutions k, k-1 et k+1 sont alors comparés. Le calcul du ratio moyen et la corrélation entre les contributions modélisées et mesurées ainsi que la corrélation des facteurs au sein d'une même solution permettent de déterminer la solution optimale. Les corrélations entre les différents facteurs au sein d'une solution doivent être le plus faible possible. Deux facteurs ayant une corrélation élevée peuvent se regrouper en un seul.

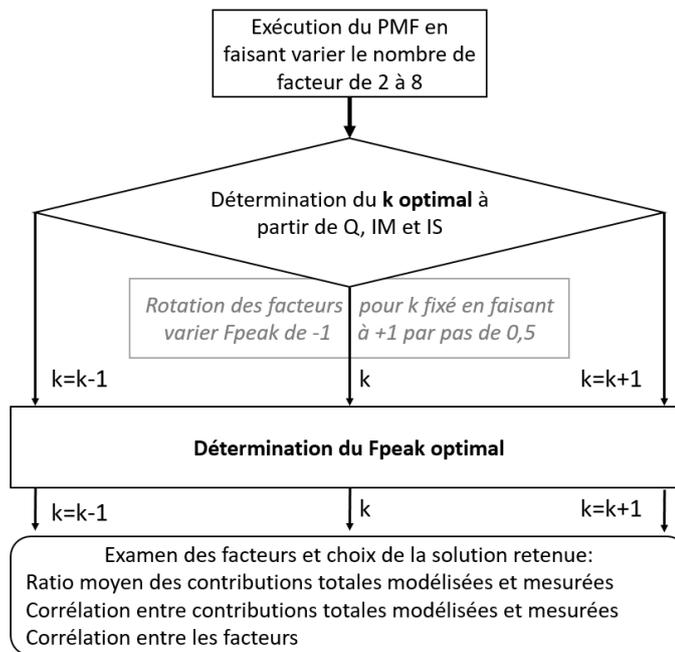


Figure II- 7 : Méthodologie d'application du PMF

## 3.2. MODÉLISATION ATMOSPHÉRIQUE: MESO-CAT

Le modèle Méso-CAT se base sur le couplage de deux autres modèles : Méso-NH et CAT. Ces modèles sont des modèles eulériens et lagrangiens (Cf. partie 1.3.2). Il sera utilisé dans la suite de ce travail afin de modéliser les masses d'air à la Réunion et de mieux comprendre les processus d'échanges gazeux.

### 3.2.1. Le modèle Méso-NH

Méso-NH est un modèle atmosphérique non-hydrostatique basé sur des équations anélastiques et développé par le Laboratoire d'Aérodynamique (Laero) et le Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM) de Météo-France (Lac et al., 2018; <http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh54/Welcome>). Le modèle Méso-NH possède une large gamme d'application : des émissions au transports d'aérosols ainsi que leur chimie (Tulet et al., 2010; Leriche et al., 2013) à l'étude de déplacement de panaches de feux de forêt ou volcaniques (Filippi et al., 2011; Sivia et al., 2014) ou encore l'étude des flux turbulents (Cuxart and Jiménez, 2007). Ceci est une liste non-exhaustive des applications de Méso-NH, le lecteur est invité à se rendre sur <http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh54> (dernière consultation le 13/05/2021) pour plus d'informations. Méso-NH simule à petite échelle de type Large Eddy Simulation (LES) avec une résolution horizontale de quelques mètres) comme à plus grande échelle (résolution horizontale de plusieurs dizaines de kilomètres) et peut être exécuté dans deux grilles imbriquées comprenant jusqu'à huit étapes d'imbrication. Méso-NH est couplé au module de surface SURFEX (Masson et al., 2003) permettant le calcul de flux de surface dans différents milieux. Les couvertures de chaque type de surface sont définies par la base de données ECOCLIMAP (Masson et al., 2003; Faroux et al., 2013). De plus, le modèle inclut des paramétrisations microphysiques des nuages dont le module ICE-3 (Lafore et al., 1998; Pinty and Jabouille, 1998; Lac et al., 2018).

### 3.2.2. Le modèle CAT

CAT (Computing Advection-interpolation of atmospheric parameters and Trajectory tool, Baray et al., 2020) est un outil de calcul de trajectoires atmosphériques. Ce modèle est une version évoluée du modèle lagrangien LACYTRAJ (Clain et al., 2010). Le modèle permet le calcul d'un large volume de trajectoires et utilise les analyses ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, <https://www.ecmwf.int>) et plus particulièrement les produits ERA-5<sup>5</sup> (Hersbach et al., 2020). ERA-5 est un ensemble de données de réanalyses du climat global d'une période allant de janvier 1950 à nos jours. Les données fournies sont horaires avec un nombre conséquent de paramètres atmosphériques comme les paramètres météorologiques (direction et vitesse du vent, pression, précipitations, température) mais aussi le type de sol, la couverture végétale, l'albédo ou même certains paramètres microphysiques des nuages. Ces données couvrent une grille de 30 km sur 137 niveaux verticaux, de la surface à plus de 80 km d'altitude. Plus d'informations sur ces données sont disponibles via <https://confluence.ecmwf.int/display/CKB/ERA5%3A+data+documentation> (dernière consultation le 13/05/2021).

---

<sup>5</sup> Pour Reanalysis v5

Les trajectoires sont couplées à la topographie à l'aide de matrices topographique d'une résolution de 10 km environ (Bezděk and Sebera, 2013).

### 3.2.3. Couplage des deux modèles pour le modèle Més-CAT

Dans le cadre de la thèse, nous avons développé le modèle Més-CAT (Rocco et al., soumis à JGR). Cette version permet à CAT d'assimiler les paramètres atmosphériques et de topographie de Més-NH afin de calculer des trajectoires avant et arrière.

Dans le cadre de la campagne BIO-MAIDO, deux types de trajectoires ont été calculées : des trajectoires dans un domaine de 100 m et dans un domaine de 500 m. Les trajectoires possèdent une résolution temporelle de 5 minutes (intervalle de temps pour laquelle la position d'une parcelle est calculée) pendant 12 heures. Sur toutes ces trajectoires, les paramètres nuageux comme l'humidité et le contenu en eau du nuage ont été interpolés.

La prise en compte de registres de données de sol comme le registre "Corine Land Cover-2018" (<https://www.geoportail.gouv.fr/donnees/corine-land-cover-2018>), permet d'estimer le pourcentage de passage des masses d'air sur des zones ciblées comme les zones forestières ou les zones urbaines.

## CONCLUSION DU CHAPITRE II

Afin d'étudier la répartition des COVs dans l'atmosphère et dans différents milieux, j'ai pu participer à 4 campagnes de terrain : OCTAVE, BIO-MAÏDO, Sea2Cloud et BIO-PUY-GAZ. Ces campagnes de terrain m'ont permis de me familiariser avec différentes techniques de mesures de COVs : on-line avec les mesures effectuées par PTR-MS et off-line, par l'analyse en laboratoire des cartouches TENAX effectuées pendant les campagnes de terrain. J'ai ensuite analysé et traité ces données afin de les valider et par la suite de les valoriser. La campagne OCTAVE s'était déroulée en 2018 pendant mon stage de Master 2, cela m'a permis de commencer l'exploitation des données et de les valoriser pendant ma première année de thèse par la publication d'un article dans lequel l'analyse des COVs s'est effectuée à l'aide d'une analyse PMF (Chapitre III). Durant la campagne BIO-MAÏDO et Sea2Cloud j'ai pu participer à la mise en place de l'instrumentation, l'échantillonnage des COVs en direct et l'échantillonnage de plusieurs cartouches TENAX. Les données analysées ont été valorisées par l'élaboration de deux articles : dont l'un fait le lien entre la dynamique atmosphérique avec les mesures de COVs avec l'aide de Méso-CAT (Chapitre III) et l'autre sur l'étude des émissions de COVs par les phytoplanctons (Chapitre IV)



## Chapitre III

# Sources et origines des COVs sur l'île de la Réunion



## INTRODUCTION CHAPITRE III

Les sources et les puits de COVs sont assez mal caractérisés en milieu tropical. C'est pourquoi sur les 6 dernières années, des campagnes de mesures ont été mises en place sur l'île de la Réunion afin d'apporter des connaissances nouvelles sur la répartition des COVs dans ce milieu. L'île de la Réunion est le site idéal pour l'étude des processus locaux de transformation et formation chimique des aérosols par sa situation géographique (très éloignée des sources de pollution directes) et ses importantes émissions biogéniques éléments clef dans la formation d'aérosol et de nuage.

Le but de ce chapitre a été ici de mieux caractériser les sources et les puits des COVs mesurés sur l'île de la Réunion dans un contexte de pente. Les données récoltées et étudiées permettront de pallier les incertitudes existant quant à l'impact de certains COV (comme par exemple les COVO) sur la capacité oxydante de l'atmosphère mais aussi de mieux comprendre les processus de transformation des COVs le long de la pente de l'observatoire du Maïdo. Ces mesures permettront l'amélioration des prévisions des modèles de dynamique et de chimie atmosphérique.

Dans ce contexte, nous montrerons dans ce chapitre les résultats des campagnes OCTAVE et BIO-MAÏDO qui seront présentées dans la première partie de ce chapitre. Ils ont pour but de mieux caractériser les sources de COVs dans l'atmosphère et de mieux comprendre le lien entre la dynamique atmosphérique et les COVs mesurés à l'observatoire du Maïdo.

Nous verrons dans un premier temps (Chapitre III, publication dans le journal « *Atmosphere* ») l'étude de la distribution et des sources des concentrations de formaldéhyde à l'observatoire du Maïdo par deux méthodes. La première utilise les équations de cinétique chimique de base afin de recalculer les concentrations en formaldéhyde en fonction du type de sources de ce composé. Cette méthode a été appelée méthode CKB (chemical-kinetic-based method). Une analyse plus poussée a ensuite été effectuée par l'outil d'analyse statistique PMF afin de calculer les facteurs de source de ce composé.

Durant la campagne BIO-MAÏDO, l'objectif a été de coupler l'analyse de la dynamique atmosphérique et analyse de la composition chimique de COVs à l'observatoire du Maïdo afin de mieux caractériser les origines et les puits de COVs sur ce site. Le modèle Méso-CAT a été développé au cours de ma thèse afin de permettre le calcul de rétro-trajectoire et l'analyse de l'origine des masses d'air à moyenne et petite échelle. Ce travail a été valorisé sous forme d'article soumis et actuellement en révision à *Journal of Geophysical Research (JGR)* et fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

Nous concluons ce chapitre en abordant les incertitudes liées aux mesures de COVs dans un contexte de milieu tropical et les perspectives pour donner suite à ces travaux.



# 1. CONTEXTE DE LA ZONE D'ETUDE

## 1.1. CAMPAGNES DE TERRAIN A LA REUNION : OCTAVE ET BIO-MAÏDO

### 1.1.1. L'île de la Réunion dans le monde

L'île de la Réunion (21°06 S, 55°32 E) s'est formée il y a environ trois millions d'années et a façonné ses reliefs grâce aux éruptions du piton des Neiges, plus haut sommet actuel (3069 m) de l'île et aux phénomènes d'érosion. Appelée aussi « île Bourbon » par les colons français du 17<sup>ème</sup> siècle, elle se situe dans le Sud-Ouest de l'océan Indien et fait partie de l'archipel des Mascareignes avec l'île Maurice et les îles Rodrigues. Elle est placée à 200 km au nord du tropique du Capricorne et à 700 km à l'est de Madagascar. Sa superficie est de 2512 km<sup>2</sup> (~70 km x 45 km) sur laquelle une grande variété de reliefs et de paysages s'est formée par l'intense activité volcanique et l'érosion. Dû à ses importants reliefs, la population réunionnaise (~900 000 habitants) s'est répartie essentiellement sur les littoraux, notamment sur les côtes Nord-Ouest et Sud-Ouest (sur les

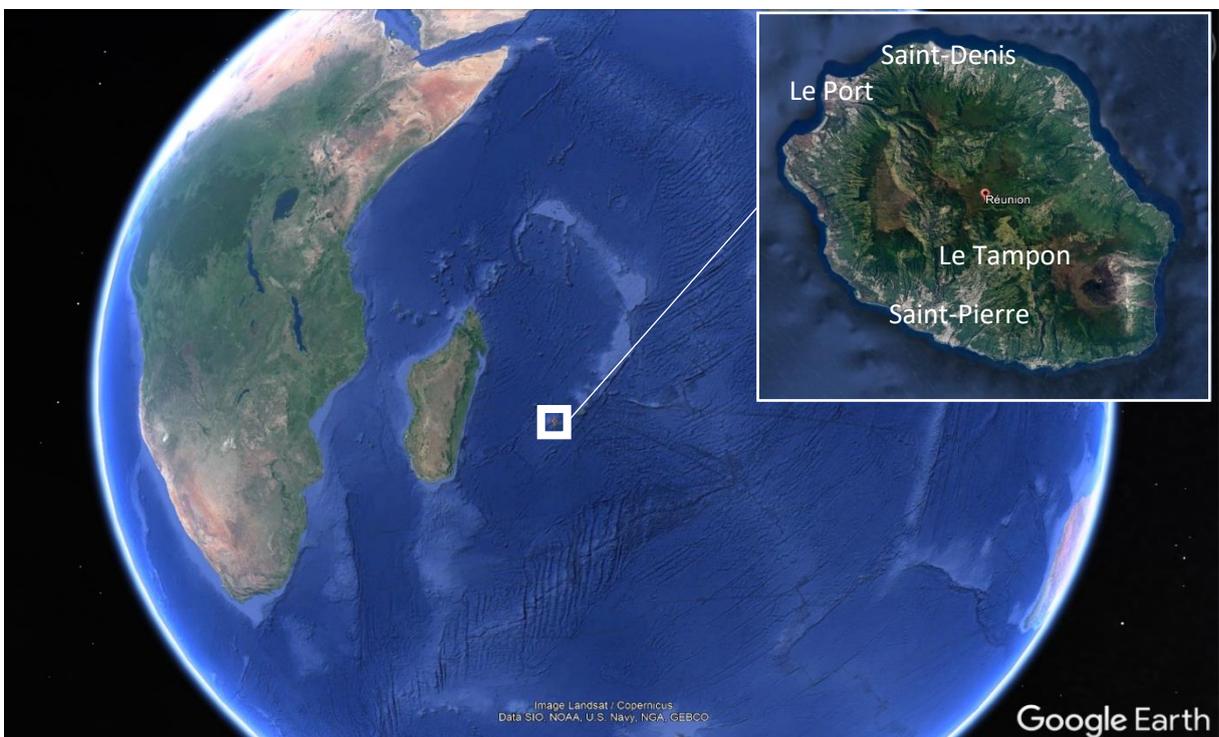


Figure III- 1 : Situation géographique de l'île de la Réunion et focus sur les différents sites de mesures des campagnes OCTAVE (sites en vert) et BIO-MAÏDO (sites en bleu et blanc avec mesures de COVs). Images de Google Earth.

communes de Saint-Denis, Saint-Pierre, Le Port ou Le Tampon).

### 1.1.2. Climat tropical de l'île de la Réunion

Par sa situation géographique, le climat de la Réunion est un climat tropical. La Réunion se situe sous l'influence directe des Alizés<sup>6</sup>. L'île de la Réunion est l'un des premiers obstacles rencontrés par ces vents, il en découle plusieurs phénomènes de vent locaux. La Réunion possède de forts dénivelés, les vents qui arrivent au niveau de l'île vont se scinder en deux afin de contourner cet obstacle et dans certains cas, passer au-dessus du relief. Il en résulte que la Réunion est divisée en deux microclimats avec sur sa côte est (face au vent) de fortes précipitations et sur sa côte ouest, à l'abri des vents, une zone beaucoup plus sèche.

La circulation locale des vents quant à elle, est régie pour la plupart du temps, par les systèmes de brise de pente et de vallées et de brises de mer et de terre (voir Chapitre I - section 1.3.2.1 (b)). Ces phénomènes de vents sont importants à prendre en compte dans l'étude des COVs car ils permettent le transport et la dispersion de ces composés dans l'atmosphère. Nous verrons dans la section suivante les campagnes de mesures mises en place afin de mieux caractériser les COVs sur l'île de la Réunion.

### 1.1.3. Objectifs des campagnes OCTAVE et BIO-MAÏDO

Le programme OCTAVE (Oxygenated Compounds in the Tropical Atmosphere : Variability and Exchanges, <https://octave.aeronomie.be/>) est un programme Franco-Belge international dont l'objectif est d'étudier la

---

<sup>6</sup> Les alizés sont des vents des régions intertropicales (entre 30°N et 30°S) formés grâce au gradient de pression entre les hautes pressions subtropicales et les basses pressions de la zone équatoriale.

répartition des COVO et leur rôle sur le climat et la santé humaine en milieux tropical et au-dessus des océans de mesures effectuée dans le cadre de ce programme s'est déroulée aux mois de mars et avril 2018 sur l'île de la Réunion. Les mesures in-situ ont été complété par des mesures par satellite et de la modélisation.

Dans le cadre de ma thèse, la mise en place de l'instrumentation pendant OCTAVE a été effectuée sur 3 sites différents de l'île de la Réunion (Figure III- 2) :

- Observatoire de Physique de l'atmosphère de la Réunion (OPAR), se situant sur les flancs du piton Maïdo. L'observatoire se situe à une altitude de 2150 m au-dessus de la mer et est une zone très peu polluée de nuit car majoritairement en troposphère libre. En journée, il est constaté que les concentrations en COVs augmentent dû aux phénomènes thermiques et dynamiques évoqués dans la section 1.3.2.1 du Chapitre I.
- Forêt de Bélouve : zone forestière primaire avec peu d'émissions anthropiques et une émission abondante de COV biogéniques. La forêt de Bélouve se situe à l'Est de l'observatoire du Maïdo, à une altitude d'environ 1500 m au-dessus de la mer.
- Le Port : Le Port est une ville de la Réunion particulièrement urbanisée et industrialisée. C'est une zone portuaire, proche de l'océan. Ce lieu est idéal pour la mesure COVs anthropiques et des « entrants » de l'atmosphère marine par le fait d'arrivée des masses chargées en humidité et composés marins en journée par les effets de brise de mer.

Dans la continuité du programme OCTAVE, le projet de l'agence nationale de recherche (ANR) BIO-MAÏDO (Biophysico-chimie des nuages tropicaux de l'île de la Réunion – Maïdo - <https://www.sedoo.fr/projects/biomaïdo/>) s'intéresse plus particulièrement à la compréhension des mécanismes chimiques et biologiques dans la formation d'aérosol secondaires et le rôle de la présence de nuages dans cette formation. Pour cela, la campagne de terrain s'est déroulée en mars - avril 2019 sur 5 sites différents : Petite France (~1000 m), le site des Orchidées Sauvages (~1250 m), l'hôtel du Maïdo (~1400 m), Piste Oméga (~1750 m), et l'Observatoire du Maïdo (~2150 m).

Les mesures de COVs se sont focalisées principalement sur deux sites : Petite France et l'observatoire du Maïdo. Petite France est une ville de la Réunion se situant à mi-pente du sommet du Maïdo. Sur ce lieu, il y a des émissions de COVs anthropiques et biogéniques par sa nature urbanisée et une dense végétalisation. De plus, dans le contexte de pente, ce lieu est aussi idéal pour l'étude de la formation nuageuse.

Les mesures de COVs ont été effectuées au moyen d'un spectromètre de masse par réaction de transfert de proton (PTR-MS ou Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry) et par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS ou Gas Chromatography Mass Spectrometer). Pour la mesure du formaldéhyde (HCHO), la mesure a été effectuée par un analyseur basé sur la réaction de Hantzsch et la fluorescence (Aérolaser 4021). Ces instruments sont présentés dans la section 1 de ce chapitre.

D'autres gaz réactifs comme les NO<sub>x</sub>, l'ozone, le SO<sub>2</sub> ou les particules fines (PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>) ont été également mesurés. De plus, les paramètres météorologiques, fondamentaux dans la détermination de la répartition des COVs ont été mesurés sur chacun des sites de la campagne.

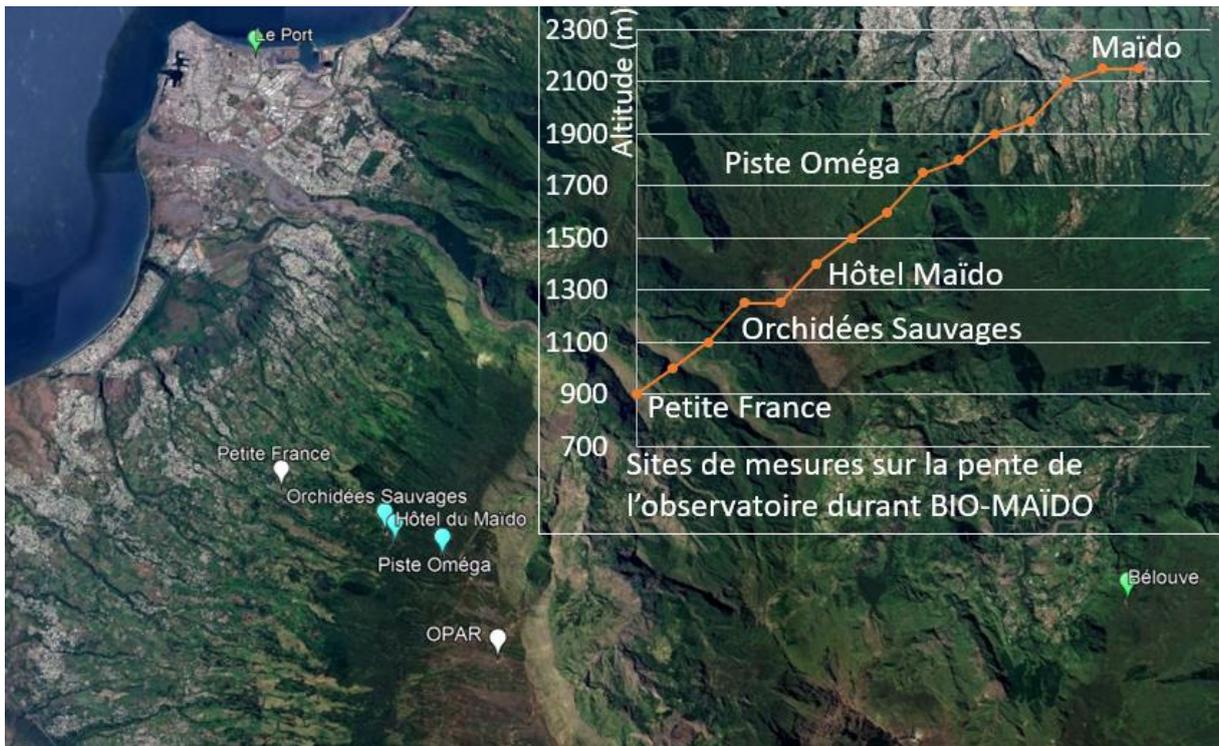


Figure III- 2: Carte postale des sites de mesures durant les campagnes OCTAVE et BIO-MAÏDO.

Dans la suite de ce chapitre les résultats des campagnes OCTAVE (partie 1) et BIO-MAÏDO (partie 2) seront présentés sous forme d'articles.

**Partie 1:**

*Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island*

<https://doi.org/10.3390/atmos11020140>





Article

## Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island

Manon Rocco <sup>1,\*</sup>, Aurélie Colomb <sup>1</sup>, Jean-Luc Baray <sup>1</sup> , Crist Amelynck <sup>2,3</sup>, Bert Verreyken <sup>2,3,4</sup>, Agnès Borbon <sup>1</sup>, Jean-Marc Pichon <sup>1</sup>, Laetitia Bouvier <sup>1</sup>, Niels Schoon <sup>2</sup>, Valérie Gros <sup>5</sup>, Roland Sarda-Esteve <sup>5</sup>, Pierre Tulet <sup>4</sup> , Jean-Marc Metzger <sup>6</sup>, Valentin Duflo <sup>4</sup>, Christian Guadagno <sup>7</sup>, Guillaume Peris <sup>7</sup> and Jérôme Brioude <sup>4</sup>

- <sup>1</sup> Laboratoire de Météorologie Physique, UMR 6016, CNRS, Université Clermont Auvergne, 63178 Aubière, France; A.Colomb@opgc.univ-bpclermont.fr (A.C.); J.L.Baray@opgc.fr (J.-L.B.); A.Borbon@opgc.univ-bpclermont.fr (A.B.); J.M.Pichon@opgc.fr (J.-M.P.); l.bouvier@opgc.fr (L.B.)
  - <sup>2</sup> Royal Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB), B-1180 Brussels, Belgium; crist.amelynck@aeronomie.be (C.A.); bert.verreyken@aeronomie.be (B.V.); niels.schoon@aeronomie.be (N.S.)
  - <sup>3</sup> Department of chemistry, Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium
  - <sup>4</sup> Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones, UMR8105, CNRS, Météo-France, Université de la Réunion, 97715 Saint-Denis, France; pierre.tulet@univ-reunion.fr (P.T.); valentin.duflo@univ-reunion.fr (V.D.); jerome.brioude@univ-reunion.fr (J.B.)
  - <sup>5</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR 8212, CEA, CNRS, Université Versailles Saint Quentin, 91198 Gif-sur-Yvette, France; valerie.gros@lsce.ipsl.fr (V.G.); roland.sarda-estev@lsce.ipsl.fr (R.S.-E.)
  - <sup>6</sup> Observatoire des Sciences de l'Univers de La Réunion, UMS3365, 97744 Saint-Denis, France; jean-marc.metzger@univ-reunion.fr
  - <sup>7</sup> ATMO-Réunion, 97438 Sainte-Marie, France; christian.guadagno@atmo-reunion.net (C.G.); guillaume.peris@atmo-reunion.net (G.P.)
- \* Correspondence: manon.rocco@uca.fr; Tel.: +33-473-407-373

Received: 28 November 2019; Accepted: 22 January 2020; Published: 27 January 2020



**Abstract:** The Oxygenated Compounds in the Tropical Atmosphere: Variability and Exchanges (OCTAVE) campaign aimed to improve the assessment of the budget and role of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in tropical regions, and especially over oceans, relying on an integrated approach combining in situ measurements, satellite retrievals, and modeling. As part of OCTAVE, volatile organic compounds (VOCs) were measured using a comprehensive suite of instruments on Reunion Island (21.07° S, 55.38° E) from 7 March to 2 May 2018. VOCs were measured at a receptor site at the Maïdo observatory during the entire campaign and at two source sites: Le Port from 19 to 24 April 2018 (source of anthropogenic emissions) and Bélouve from 25 April to 2 May 2018 (source of biogenic emissions) within a mobile lab. The Maïdo observatory is a remote background site located at an altitude of 2200 m, whereas Bélouve is located in a tropical forest to the east of Maïdo and Le Port is an urban area located northwest of Maïdo. The major objective of this study was to understand the sources and distributions of atmospheric formaldehyde (HCHO) in the Maïdo observatory on Reunion Island. To address this objective, two different approaches were used to quantify and determine the main drivers of HCHO at Maïdo. First, a chemical-kinetics-based (CKB) calculation method was used to determine the sources and sinks (biogenic, anthropogenic/primary, or secondary) of HCHO at the Maïdo site. The CKB method shows that 9% of the formaldehyde formed from biogenic emissions and 89% of HCHO had an unknown source; that is, the sources cannot be explicitly described by this method. Next, a positive matrix factorization (PMF) model was applied to characterize the VOC source contributions at Maïdo. The PMF analysis including VOCs measured at the Maïdo observatory shows that the most robust solution was obtained with five factors: secondary biogenic accounting for 17%, primary anthropogenic/solvents (24%), primary biogenic (14%), primary

anthropogenic/combustion (22%), and background (23%). The main contributions to formaldehyde sources as described by the PMF model are secondary biogenic (oxidation of biogenic VOCs with 37%) and background (32%). Some assumptions were necessary concerning the high percentage of unknown HCHO sources of the CKB calculation method such as the biogenic emission factor resulting in large discrepancies between the two methods.

**Keywords:** volatile organic compounds (VOCs); formaldehyde sources; positive matrix factorization (PMF); kinetic chemical equations

## 1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are key components of the atmosphere: they are precursors of secondary organic aerosol (SOA) and lead to the photochemical formation of air pollutants such as tropospheric ozone [1–5]. These compounds can be emitted by anthropogenic (mobile sources, industry, solvents) and biogenic (tree leaves, plant growth) sources. Several studies quantified the respective roles of biogenic [6,7] and anthropogenic [8–12] emissions of VOCs. Biogenic emissions are directly dependent on meteorological conditions, such as high temperatures and solar radiation, which increase VOC production and emission by vegetation [13].

Oxygenated Compounds in the Tropical Atmosphere: Variability and Exchanges (OCTAVE) is an international French–Belgian program with the aim of improving assessment of the budget and role of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in tropical regions, and especially over oceans, relying on an integrated approach combining in situ measurements, satellite retrievals, and modeling. One of the specific objectives of the project is to study and describe the repartitioning and sources of VOCs and particularly OVOCs at the Maïdo site on Reunion Island in the Indian Ocean. An intensive field campaign was conducted from 7 March to 2 May 2018 to improve our understanding of the sources and sinks of OVOCs in this environment. In this context, measurements of formaldehyde and other VOCs (OVOCs such as acetaldehyde, acetone, methanol; non-methane hydrocarbons (NMCHs) such as benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes (BTEX), isoprene, and monoterpenes; and volatile organic sulfur such as dimethyl sulfide/DMS) were recorded. Formaldehyde is a carcinogenic substance [14] and a long exposure to and inhalation of formaldehyde cause skin and respiratory tract irritations [15]. It plays a major role in the oxidative capacity of the atmosphere with a strong production of hydroxyl radicals [16]. This compound can result from primary or secondary formation by anthropogenic (combustion, solvents) or biogenic sources, of which one-third results from primary emissions and two-thirds from secondary formation [17]. The secondary formation of HCHO results principally from VOCs (as isoprene, methacrolein (MACR) or methyl vinyl ketone (MVK)) oxidation by atmospheric oxidants such as the OH radical. The most prominent reaction is isoprene oxidation due to its importance in the atmosphere. Isoprene is the most emitted biogenic non-methane VOC on the global scale [18], being the main precursor of HCHO in the lower troposphere [18–20].

Our goal in this study was to better estimate sources and sinks of VOCs compounds, especially HCHO. We combined a chemical-kinetics-based approach with a multivariate statistical approach to determine the sources and sinks of HCHO at the Maïdo observatory on Reunion Island (21.1° S, 55.4° E, 2200 m above sea level (a.s.l.)) [21]. In the chemical-kinetics-based approach, HCHO sources and sinks were calculated, solving the chemical kinetics equations according to different hypotheses. The second approach involved a positive matrix factorization (PMF). PMF is a tool developed by the U.S. Environmental Protection Agency [22], allowing the characterization of VOC sources and quantifying their contribution to samples. Multiple studies have applied the PMF technique to study primary or secondary sources of VOCs [23], the difference between rural (biogenic) and urban (anthropogenic) sites [24–26], or chemical and dynamical influence on the sources [27].

The remainder of this paper is structured as follows: Section 2 describes the materials and methods, including meteorological conditions and sampling sites (Section 2.1), instrumentation (Section 2.2), methodology of the chemical kinetic-based calculation method (Section 2.3), and PMF approach (Section 2.4). The results are presented and discussed in Section 3 with regards to dynamic context obtained by determining the origins of different air masses with meteorological measurements during the campaign. In Section 3.1, measurements of VOCs at the Maïdo observatory and Bélouve are presented. Then, the results of the chemical-kinetics-based and PMF approaches are discussed in Sections 3.2 and 3.3 respectively.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Meteorological Conditions and Sampling Sites

The main reactive gases, including VOC, nitrogen oxides ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), ozone ( $\text{O}_3$ ), and sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ), were measured at the Maïdo observatory on Reunion Island. The observatory is located above a tamarind tree forest and close to scrubland. Measurements were recorded in an urban site at Le Port (20.9° S, 55.3° E, 7 m a.s.l.) and at the Bélouve lodges (called hereafter Bélouve, 21.06° S, 55.5° E, 1498 m a.s.l.) to study the influence of anthropogenic and biogenic VOC emissions. Le Port is an industrial (e.g., sugar factory) area located in the northwest of the island along the coast. In contrast, Bélouve is located in a primary tropical forest located 16 km east of the Maïdo observatory. Figure 1 presents the location of each measurement site and the main features of local low-level winds. The climate is tropical with wet and hot summers with a cyclonic season from November to March and, depending on the altitude, mild to cool winters from May to September. VOCs,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , and  $\text{SO}_2$  concentrations were measured at the end of the cyclonic season, and the temperatures observed during the campaign varied between 12 and 16 °C at the Maïdo observatory, 23 and 29 °C at Le Port, and 4 to 12 °C at Bélouve. Three cyclones occurred during the campaign: Dumazile from 1 March to 6 March, Eliakim from 13 March to 20 March, and Fakir from 20 April to 24 April. Volcanic eruptions occurred 3 April during few hours and from 27 April to 1 June.

On the synoptic scale, under the influence of trade winds, air masses are mainly advected toward the northwest over the mountains of Reunion Island, known as the over-flow phenomenon [28–30]. The observatory is also influenced by local air circulation patterns with thermodynamic processes linked to upslope and downslope winds such as the catabatic–anabatic slope winds and sea–land breeze. The Maïdo observatory is located in the convergence of these two distinct regimes, and during the daytime, the trade winds are broken into two flows forming a return flow in the northwest of the island. Then, the surface is heated by solar radiation, resulting in upward air masses advecting to the Maïdo observatory. These air masses are mostly within the marine boundary layer (MBL), which contains biogenically- or anthropogenically-emitted compounds [28]. In contrast, during the night, the observatory is mostly in the free troposphere, the surface cools, and air masses move downward [28–31].

Figure 2 presents the spatial distribution of back-trajectories points during the measurement campaign period. They were calculated with LACYTRAJ [32], a three-dimensional Lagrangian code based on ECMWF  $1 \times 1$  degree ERA interim reanalysis winds. Although ERA interim data spatial resolution at mesoscale circulation for the complex Reunion Island terrain is not resolved by LACYTRAJ, the trajectories can be used to identify the origins of air masses from the atmospheric transport at the synoptic scale. The wind direction is divided in 8 sections. We calculated 36 h back-trajectories every 6 h throughout the month of April starting from the Maïdo observatory (2200 m a.s.l.). Each wind proportion value was calculated considering the number of trajectory points in the corresponding section relative to the total amount of trajectory points. Figure 2 presents the dominant air masses origins during April 2018. The results confirm that the dominant large-scale air masses are easterly (NEE = 24.4% and SEE = 32.9%) under the influence of trade winds.

Figure III-1- 2 : Situation map showing the location of the different measurement sites.

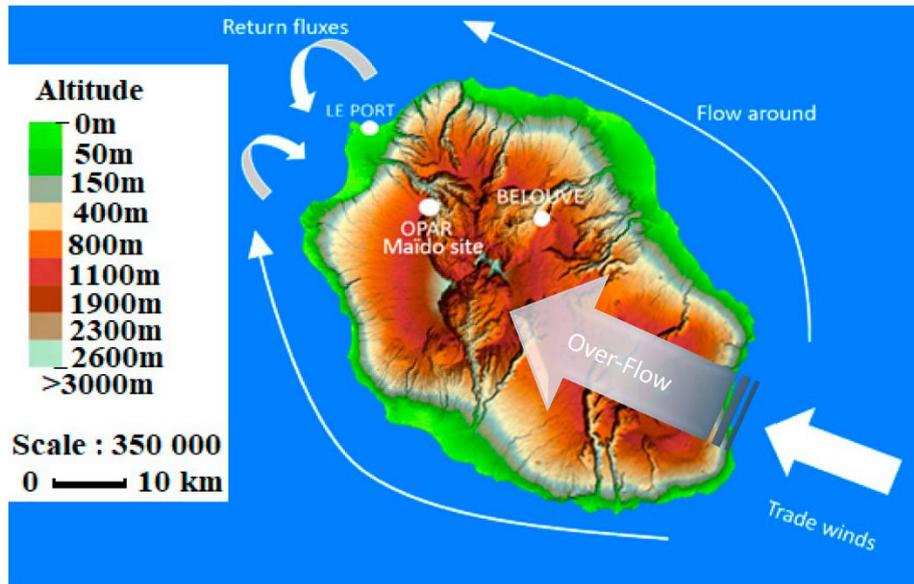


Figure 1. Situation map showing the location of the different measurement sites: Le Port, BÉLOUVE, and Maïdo and wind patterns: flow around, over-flow and return flow.

Figure III-1- 1 : Number of back trajectories points and percentage per direction sector.

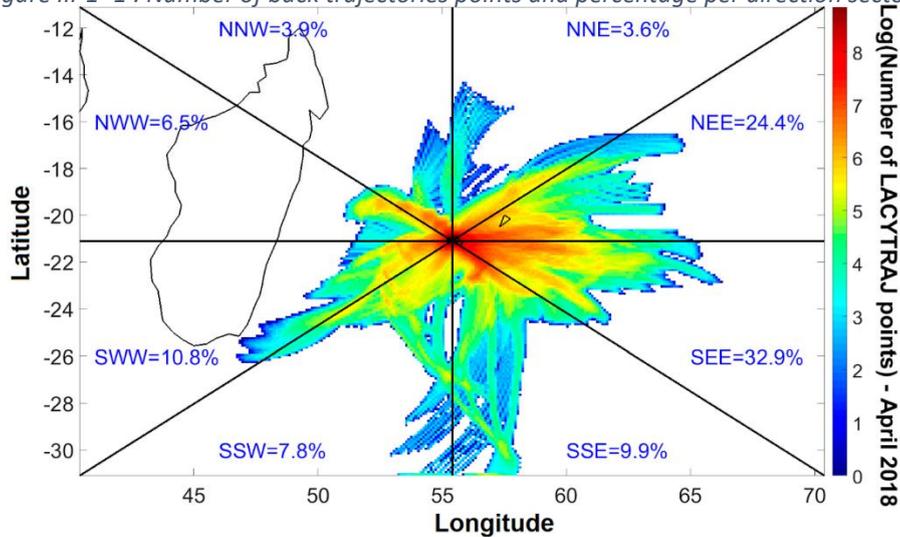


Figure 2. Number of back-trajectories points (color bar) and percentage per direction sectors (in blue) in April 2018.

## 2.2. Instrumentation

OVOCs were measured using online proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). Formaldehyde (HCHO) was measured via chemical fluorometric detection with an Aerolaser instrument (AL 4021 model; Garmisch-Partenkirchen, Germany) (Section 2.2.2). Estimation of uncertainties of the different instruments is provided in the supplementary section and the characteristics of the instruments are summarized in Table 1.

**Table 1.** Online instrumentation during Oxygenated Compounds in the Tropical Atmosphere: Variability and Exchanges (OCTAVE) campaign. BIRA: Royal Belgian Institute for Space Aeronomy, LSCE: Laboratoire des sciences du Climat et de l'Environnement, LACY: Laboratoire de l'Atmosphère et des CYclones, LaMP: Laboratoire de Météorologie Physique, ATMO: Atmo-Réunion.

Measurements	Site	Recorded Dates (DD/MM/YY)	Institution	Instrument	Limit of Detection (ppb)	Absolute Uncertainty
VOCs	Maïdo	16/03/18–25/05/18	BIRA	PTR-quad-MS	0.011–0.145	0.004–0.84 ppb
		06/04/18–16/04/18	LSCE	PTR-quad-MS	0.018–0.532	0.006–0.09 ppb
	Bélouve	25/04/18–02/05/18	LSCE	PTR-quad-MS	0.018–0.532	0.009–0.08 ppb
	Le Port	20/04/18 (1 day)	LSCE	PTR-quad-MS	0.018–0.532	0.006–0.34 ppb
NO <sub>x</sub>	Maïdo	08/03/18–10/05/18	LACY	API Teledyne T200 UP	5 × 10 <sup>-2</sup>	0.5%
	Bélouve	25/04/18–02/05/18	ATMO	Teledyne T200	0.4	0.5%
	Le Port	16/04/18–24/04/18	ATMO	Teledyne T200	0.4	0.5%
O <sub>3</sub>	Maïdo	08/03/18–10/05/18	LACY	TEI 49i	0.5	1 ppb
	Bélouve	25/04/18–02/05/18	ATMO	Teledyne T400	0.6	0.5%
	Le Port	16/04/18–24/04/18	ATMO	Teledyne T400	0.6	0.5%
HCHO (Aerolaser)	Maïdo	12/03/18–19/04/18	LaMP	Aerolaser	0.15	10.3%
	Bélouve	26/04/18–02/05/18	LaMP	Aerolaser	0.15	10.3%
	Le Port	23/04/18–24/04/18	LaMP	Aerolaser	0.15	10.3%
Meteorological parameters (temperature (T), relative humidity (RH), pressure (P), wind speed (WS), wind direction (WD))	Maïdo	01/03/18–02/05/18	BIRA	HUMICAP 180, Pt100	NA	(RH ± 2%, T ± 0.2 °C, P ± 0.5 hPa, WS ± 0.17 m/s, WD ± 2.8°)
	Bélouve	25/04/18–02/05/18	ATMO	temperature, Vaisala	NA	
	Le Port	16/04/18–24/04/18	ATMO	PTB100	NA	

Tableau III-1- 1 : Online instrumentation during OCTAVE campaign.

### 2.2.1. PTR-MS

PTR-MS is a widely used online technique for VOC detection with a high sensitivity (10–100 pptv detection limit) and a fast response time ( $\sim 100 \times 10^{-3}$  s) [33]. It relies upon chemical ionization of VOCs in ambient air by proton transfer from reactant  $\text{H}_3\text{O}^+$  source ions, which are produced in large amounts in a hollow cathode discharge ion source and subsequently injected in an ambient air flow which is pumped through a drift tube reactor. The reaction is  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{R} \rightarrow \text{RH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

Reactant and product ions are sampled downstream of the reactor and detected by a quadrupole mass spectrometer. VOC identification relies on  $m/z$  ratios of the protonated VOCs, and quantification relies either upon calibration of the compound specific product ion signals using a VOC standard or upon  $\text{H}_3\text{O}^+$ /VOC reaction kinetics and ion residence time in the reactor. More details can be found in Blake et al. [34].

VOCs were measured by two proton-transfer-reaction quadrupole mass spectrometers (PTR-Quad-MS; Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) belonging to the Royal Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB) and to the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). The BIRA PTR-MS was installed at the Maïdo observatory in 2017 to generate a 2-year dataset of atmospheric measurements of OVOCs. The LSCE PTR-MS measurements were recorded during the campaign at the three different locations. First, BIRA and LSCE PTR-MS were compared at the Maïdo observatory (during 6–16 April 2018) to validate the measurements. The coefficient of determination ( $R^2$ ) was higher than 0.90 with  $y = 0.91x + 0.43$  during the calibration with Ionicon and Apel-Riemer mixture (ApelRiemer Environmental Inc., USA) with  $m/z$  33, 42, 45, 59, 69, 73, 79, 93, and 107; with  $x =$  BIRA calibration coefficients and  $y =$  LSCE calibration coefficients. Afterward, the LSCE PTR-MS was moved to Le Port (19–24 April 2018) and Bélouve (25 April–2 May 2018) in a mobile laboratory.

In the autumn of 2017 (about 6 months before the OCTAVE campaign), the LSCE PTR-MS was deployed in the first international PTR-MS intercomparison campaign at Cabauw, the Netherlands. This instrument showed good comparison with the other deployed PTR-MS (mostly Proton Transfer "Time-of-Flight" Mass Spectrometer, PTR-TOF-MS, Ionicon, Innsbruck, Austria), its sensitivity was in the range of the other instruments until  $m/z$  150 and a low variability to humidity. More details about the results of this intercomparison are provided by Holzinger et al. [35].

The VOC mixing ratios presented in this work used for PMF analysis were recorded at the Maïdo site with the BIRA PTR-MS. Many VOCs were sampled continuously for both instruments: methanol ( $m/z$  33), acetonitrile ( $m/z$  42), acetaldehyde ( $m/z$  45), acetone ( $m/z$  59), dimethyl sulfide (DMS) ( $m/z$  63), isoprene ( $m/z$  69), methyl vinyl ketone (MVK) + methacrolein (MACR) + isoprene hydroxy hydroperoxides (ISOPROOHs) ( $m/z$  71), methyl ethyl ketone () ( $m/z$  73), benzene ( $m/z$  79), toluene ( $m/z$  93), xylenes ( $m/z$  107), and monoterpenes ( $m/z$  137 and 81) [36,37] with a dwell time of 10 s per mass. BIRA PTR-MS background measurements were recorded every 4 h and lasted for about 25 min by sampling zero air, which was generated by a Parker HPZA-3500 catalytic converter (Parker Hannifin Corporation, Haverhill, USA). We measured the blanks after sending 1 L of air through the catalytic converter and this air was subsampled from the main sampling line. Negative values indicate that a compound must have been generated in the catalytic converter or in the tubing of the zero-air set-up that gives rise to ion species in the PTR-MS (e.g.,  $m/z$  93 and 107). Negative concentrations occur when free tropospheric air masses are sampled. Concentrations below zero were not considered in the calculation. The instrument for the VOCs of interest was calibrated by dynamically diluting a small flow of a calibration gas standard (Apel-Riemer Environmental, Inc., Boulder, CO, USA) in zero air. Calibrations were conducted every 3 days and the dependence of the calibration coefficients on sample humidity was determined about every two months.

Concerning the LSCE PTR-MS, the ambient air at Le Port and Bélouve was sampled through a heated and thermally insulated Teflon line, and a particle filter was set in front of the inlet to avoid aerosols and other particles above  $2 \mu\text{m}$  to enter the instrument. One-hour blank measurements were recorded with an 8 h repetition rate. Then, for concentration calculations, these measures were

subtracted from the atmospheric signal. A calibration was performed at the beginning, in the middle, and at the end of the campaign using a gas calibration unit (GCU) from Ionicon Analytik (Innsbruck, Austria) that contained a known and calibrated VOC mixture. As the calibrations produced similar results (within 94%), a mean calibration coefficient was applied to the whole campaign.

Both instruments were operated at a drift tube pressure and temperature of 2.2 mbar and 333 K, respectively, and a drift voltage of 600 V. This voltage results in an E/N ratio of 130 Townsend ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$ ), where E is the electrical field strength and N is the buffer gas number density.

### 2.2.2. Additional Measurements

The Aerolaser GmbH (AL 4021 model; Garmisch-Partenkirchen, Germany) instrument determines HCHO concentrations based on the Hantzsch reaction [38] and fluorescence detection [39]. Two solutions were prepared: a stripping solution and a Hantzsch (or reagent) solution. The stripping solution was composed of 3 mL sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in 1 L of water. Air was sampled through a 6 mm internal diameter Teflon tube and gaseous HCHO was transferred into the stripping liquid solution. We prepared 1 L of reagent solution with 77 g of ammonium acetate, 2.5 mL of acetic acid at 100%, and 2 mL of acetylacetate. This solution converted the formaldehyde into 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL). This molecule fluoresces at 510 nm after excitation at 400 nm and the fluorescence intensity was detected by a photomultiplier. A calibration was performed at the beginning of the campaign within a 30  $\mu\text{g/L}$  HCHO solution. Blank measurements were performed every 2 days with distilled water.

The instrument recorded measurements at Maïdo from 12 to 19 March 2018. Afterward, it was moved to Le Port from 20 to 24 April 2018 and to Bélouve from 25 April to 2 May 2018 within the mobile laboratory.

Other trace gases and meteorological parameters were also measured at different sites.  $\text{O}_3$  was measured at the Maïdo observatory and Bélouve and Le Port using a UV photometric analyzer (TEI49i, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA or Teledyne T400, Teledyne API, San Diego, CA, USA).

$\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  were measured along with ozone chemiluminescence analyzer using blue light converter (BLC) technology to convert  $\text{NO}_2$  into  $\text{NO}$  at a specific wavelength [40].

Wind speed and direction were measured using a Vaisala HMP45 sensor (Vaisala, Helsinki, Finland). The meteorological parameters (temperature, relative humidity, pressure, and wind speed and direction) were recorded by an automatic weather system.

Each instrument is specified in Table 1.

### 2.3. CKB Calculation to Estimate Primary and Secondary Sources of Formaldehyde at Maïdo Receptor Site

In several studies, chemical kinetics equations have been solved to deduce the photochemical age of air masses; Yuan et al. [23] and Parrish et al. [41] used this method to determine concentrations of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) and VOCs. Fried et al. also estimated HCHO sources by solving photochemical equations [42].

In the present study, we used chemical kinetics equations to determine the sources of formaldehyde and to recalculate concentrations considering biogenic and anthropogenic components of emissions. Formaldehyde concentrations at the Maïdo observatory were assumed to result from both primary and secondary anthropogenic and biogenic emissions, and were described by the following expression:

$$[\text{HCHO}]_{\text{measured}} = [\text{HCHO}]_{\text{primary anthropogenic}} + [\text{HCHO}]_{\text{primary biogenic}} + [\text{HCHO}]_{\text{secondary biogenic}} + [\text{HCHO}]_{\text{secondary anthropogenic}} \quad (1)$$

Primary terms were deduced from anthropogenic and biogenic direct emissions ( $[\text{HCHO}]_{\text{primary anthropogenic}}$  and  $[\text{HCHO}]_{\text{primary biogenic}}$ , respectively). Secondary terms ( $[\text{HCHO}]_{\text{secondary anthropogenic}}$  and  $[\text{HCHO}]_{\text{secondary biogenic}}$ ) consider the concentrations of key species (e.g., isoprene, toluene, and monoterpenes) and the corresponding yield formation rates.

This section is organized into 3 steps. First, the calculation of primary and anthropogenic and biogenic sources of HCHO is described. The VOC concentrations used for the calculations were from the BIRA PTR-MS data, except for formaldehyde for which Aerolaser (AL 4021 model; Garmisch-Partenkirchen, Germany) data were used. The second step details the secondary and anthropogenic and biogenic sources of HCHO. The equations used for these two calculations included the atmospheric transport time  $t$ , which is determined in the third step. This section presents the main equations of the CKB approach. A more exhaustive version containing all calculations is provided in Appendix B.

### 2.3.1. Estimation of the Primary Anthropogenic and Biogenic Contributions to HCHO

#### Primary Anthropogenic Contribution

$[HCHO]_{primary anthropogenic}$ , the primary anthropogenic contribution to HCHO, was estimated using toluene as an anthropogenic tracer. Toluene is one of the most abundant compounds emitted by traffic. Biogenic sources of toluene exist, with a toluene to  $\alpha$ -pinene flux ratio of  $10^3$  for pine trees [43]. By solving the differential equations describing the loss of toluene and HCHO by reaction with OH along the air mass trajectory between the urban site at Le Port and the Maïdo observatory, the following formula was obtained for  $[HCHO]_{primary anthropogenic}$  (see Appendix B for its derivation) and was mentioned before in Possanzini et al. [44]:

$$[HCHO]_{primary anthropogenic} = \rho \times [toluene]_t \times e^{((k_1 - k_2)[OH] - J_{HCHO})t} \quad (2)$$

where  $[toluene]_t$  is the concentration of toluene, and negative values were not considered for the calculation;  $\rho$  is the formaldehyde to toluene concentration ratio at the urban site,  $4.5 \pm 0.8$  in this study, and this value is close from the one in Equation (5) measured by Zhang et al. in Beijing [45];  $t$  is the air mass transport time in seconds (cf. Section 2.3.3);  $k_1 = 5.96 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_2 = 9.77 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  are the reaction rate constants of toluene and formaldehyde with the OH radical, respectively [46];  $J_{HCHO}$  is the photolysis rate of formaldehyde deduced by the tropospheric and ultraviolet visible radiation (TUV) model published on the National Center for Atmospheric Research (NCAR) website (Appendix B); and  $[OH]$  is the OH concentration deduced (cf. the Appendix B) by:

$$[OH] \times t = \frac{\ln\left(\frac{[toluene]_t}{3 \times [benzene]_t}\right)}{(k_{benzene} - k_1)} \quad (3)$$

where  $k_1 = 5.96 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{benzene} = 1.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , and  $t$  is the calculated transport time.

This method was replicated from Yuan et al. who used the (m + p)-xylene to benzene ratio [23]. The two components (benzene and toluene) were chosen for the large difference between  $k_{benzene}$  and  $k_{toluene}$ . The photochemical kinetics allows  $[OH] \times t$  to be estimated from the toluene to benzene ratio [47].

#### Primary Biogenic Contribution

$[HCHO]_{primary biogenic}$ , the primary biogenic contribution to HCHO, was estimated using terpenes as the biogenic tracer [5].  $[HCHO]_{primary biogenic}$  considers the reaction of monoterpenes with the OH radical and  $O_3$ :

$$[HCHO]_{primary biogenic} = \Psi \times [terpenes]_t \times e^{((k_{OH} - k_2)[OH] + k_{O_3}[O_3] - j_{HCHO})t} \quad (4)$$

where  $\Psi$  is the ratio of biogenic formaldehyde to monoterpenes concentrations at the forest site. For *Eucalypt grandis* and *Eucalypt camaldulensis*, minor species present on Reunion island, the ratio ranges between 0.02 and 0.2 in Australia [48]. This ratio has not been measured during the campaign,

so a value of 0.129, from the mean of values of these two species as obtained for *Quercus ilex* [49] in Mediterranean Basin, was used instead.  $[OH]$  is the concentration of OH radicals in molecules  $\text{cm}^{-3}$ :

$$[OH] = \frac{2 \times J_{HCHO} \times [HCHO] + 2 \times J_{O_3} \times \frac{k_{\beta}}{k_{\alpha}} \times \frac{[O_3] \times [H_2O]}{M_{air}}}{k_{NO_2} \times [NO_2]} \quad (5)$$

where  $[HCHO]$ ,  $[NO_2]$ , and  $[O_3]$  are the concentrations of each species in molecule  $\text{cm}^{-3}$ ;  $k_{\alpha}$  is the rate constant of excited oxygen ( $=O(1D)$ ) with a  $N_2$  or  $O_2$  molecule ( $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ );  $k_{\beta}$  is the rate constant of  $O(1D)$  with  $H_2O$  ( $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ );  $k_{NO_2}$  is the rate constant of  $NO_2$  with the OH radical;  $J_{O_3}$  and  $J_{HCHO}$  are photolysis rate coefficients estimated by the TUV model on the NCAR website;  $M_{air}$  is the number of molecules of  $O_2$  and  $N_2$  per  $\text{cm}^3$  of air;  $k_{OH}$  is the OH reaction rate constant with terpenes;  $k_{O_3}$  is the  $O_3$  reaction rate constant with terpenes ( $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

### 2.3.2. Estimation of the Secondary Anthropogenic and Biogenic Contributions to HCHO

#### Secondary Anthropogenic Contribution

$[HCHO]_{\text{secondary anthropogenic}}$  cannot be directly quantified using this approach due to its various anthropogenic precursors. For this reason,  $[HCHO]_{\text{secondary anthropogenic}}$  was deduced from Equation (1) by subtracting all the estimated sources of measured formaldehyde.

$$\begin{aligned} [HCHO]_{\text{secondary anthropogenic}} &= \text{Unknown} \\ &= [HCHO]_{\text{measured}} - [HCHO]_{\text{primary anthropogenic}} \\ &\quad - [HCHO]_{\text{primary biogenic}} - [HCHO]_{\text{secondary biogenic}} \end{aligned} \quad (6)$$

This term also includes HCHO from unknown sources (e.g., marine emissions).

#### Secondary Biogenic Contributions

$[HCHO]_{\text{biogenic secondary}}$  was estimated from the oxidation of its major biogenic precursors: isoprene and monoterpenes. The term is expressed as (cf. Appendix B):

$$[HCHO]_{\text{biogenic secondary}} = [HCHO]_{\text{isoprene}} + [HCHO]_{\text{monoterpenes}} \quad (7)$$

$[HCHO]_{\text{isoprene}}$  is calculated as:

$$[HCHO]_{\text{isoprene}} = \frac{\gamma_{HCHO}}{\gamma_{MVK} + \gamma_{MACR}} \times [MVK + MACR] = 1.14 \times [MVK + MACR] \quad (8)$$

where  $\frac{\gamma(HCHO)}{\gamma(MVK) + \gamma(MACR)} = \frac{0.629}{(0.23 + 0.32)} = 1.14$ ;  $\gamma(HCHO)$ ,  $\gamma(MVK)$ , and  $\gamma(MACR)$  are the yields of HCHO, MVK and MACR deduced from the reaction of isoprene with the OH radical, respectively; and  $[MACR + MVK]$  is the concentration measured by the PTR-MS ( $m/z$  71).

The equation for  $[HCHO]_{\text{monoterpenes}}$  is:

$$[HCHO]_{\text{monoterpenes}} = \frac{(X \times k_{OH}[OH] + Y \times k_{O_3}[O_3]) \times [\text{monoterpenes}]_t}{((k_2 - k_{OH})[OH] - k_{O_3}[O_3])} \times (1 - e^{((k_{OH} - k_2)[OH] + k_{O_3}[O_3])t}) \quad (9)$$

where  $k_{O_3}$  and  $k_{OH}$  in ( $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) are the rate constants for the reactions of monoterpenes with  $O_3$  and OH, respectively (Appendix B);  $X$  and  $Y$  are the calculated percentages of formation of HCHO from the reaction of monoterpenes with OH and  $O_3$ , respectively; and  $t$  is the transport time defined in the next section.

### 2.3.3. Transport Time Estimation

The aim of this calculation was to consider the depletion of formaldehyde during atmospheric transport. The transformation of HCHO depends on its origins (biogenic or anthropogenic). Consequently, two methods were used to estimate this transport time: one for anthropogenic emissions and one for biogenic emissions.

#### Anthropogenic Transport Time

The urban sites (Le Port and cities around) are 15 km away from the observatory in a straight line. The anthropogenic transport time in seconds was estimated based on the distance between the source and the measurement point and the wind speed. The anthropogenic transport time is the ratio between the distance and the wind speed at the Maïdo observatory:  $t = \frac{d(=15 \text{ km})}{v} = 8.7 \times 10^3$ , on average.

#### Biogenic Transport Time

The biogenic transport time was estimated from the reaction of OH with isoprene and its oxidation products:

$$\frac{[MVK] + [MACR]}{[\text{isoprene}]} = \frac{0,32 \times k_{iso}}{(k_{mvk} - k_{iso})} \times (1 - e^{(k_{iso} - k_{mvk})[OH]t}) + \frac{0,23 \times k_{iso}}{(k_{macr} - k_{iso})} \times (1 - e^{(k_{iso} - k_{macr})[OH]t}) \quad (10)$$

The transport time  $t$  (s) was deduced from the theoretical Equation (10);  $k_{iso}$ ,  $k_{MACR}$ , and  $k_{MVK}$  are the rate constants for the reactions of isoprene, MACR, and MVK with the OH radical ( $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), respectively.

Appendix B provides an elaborate description of the method.

### 2.4. Parameters of the Positive Matrix Factorization

A second approach to determine the formaldehyde sources is proposed and was compared to the CKB calculation described in Section 2.3. This second approach was based on the PMF mathematical tool used to compensate for the limitation of the first approach. The PMF permits the estimation of the number of VOC source factors and their respective contribution to the total VOC. To this end, the PMF decomposes a matrix into two matrices: the matrix of the factor contribution and the matrix of the factor profile. The number of factors corresponds to the potential sources of VOCs and is attributed by the operator after careful examination of the factor profiles along with the mathematical outputs of the model simulations. Three parameters were studied (Appendix C): the maximal value of residuals mean (IM), the maximal value of residuals standard deviation (IS), and the goodness-of-fit parameter (Q).

More information on the PMF method and its applications to atmospheric issues was provided in Paatero and Tapper [50].

The PMF 5.0 software package (US Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA) was applied on the BIRA PTR-MS data. We used 15 compounds for the study: formaldehyde, methanol, isoprene, acetonitrile, dimethyl sulfide (DMS), acetone, acetic acid, acetaldehyde, methacrolein/methyl vinyl ketone (MACR + MVK), monoterpenes ( $m/z$  81 and  $m/z$  137), methyl ethyl ketone (MEK), benzene, toluene and xylenes. We selected 6–18 April 2018 for the analysis given the lack of cyclones and volcanic eruptions during this period.

Two input files were necessary: one for the measured concentration of the species and one for the estimated concentration uncertainty. The uncertainty ( $\sigma$ ) corresponding to concentrations lower than the limit of detection (LOD) was equal to  $\% \times \text{DL}$  and the concentration was set to  $\text{LOD}/2$ . For concentrations above the LOD,  $\sigma$  is unchanged. If the concentration is missing,  $\sigma$  becomes the average concentration multiplied by 4 [51].

Then, the data were clustered into 3 categories: bad, weak, and strong based on the signal to noise ratio (SNR):  $\left(\frac{S}{N}\right)_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij}-s_{ij})^2}{\sum_{j=1}^n s_{ij}^2}}$ , where  $x$  is the concentrations and  $s$  is the uncertainties of the species  $j$  for  $i$  observations. If the SNR is less than 0.2, the species was excluded and flagged as “bad”; if the ratio was between 0.2 and 2.0, the species was flagged as “weak” and the uncertainty was multiplied by 4; and for  $\text{SNR} > 2.0$ , the species was flagged as “strong” and the uncertainty was not changed. The SNR represents the quality of the data reported in Table 2. Table 2 provides important parameters for PMF analysis to establish the status of compounds and to deduce the different sources. Six compounds were assigned a weak status: HCHO, DMS, benzene, toluene, xylenes, and monoterpenes. These values of these components were often below the detection limit (more than 50% in red in Table 2). The other VOCs (methanol, acetaldehyde, acetonitrile, acetone, acetic acid, and isoprene, and MACR + MVK and MEK) were flagged as strong. Monoterpenes concentrations derived from PTR-MS ion signals at  $m/z$  81 and from  $m/z$  137 ion signals were both considered due the difference in SNR (1.2 and 0.7, respectively) and lower percentage of missing values for  $m/z$  81 (64%).

**Table 2.** Summary of data quality: percentage of values below the limit of detection (LOD), percentage of missing values, signal to noise ratio (SNR), and status attributed at the volatile organic compounds (VOCs) for the positive matrix factorization (PMF) analysis. The red values show the importance of the percentage of values below the LOD and missing values.

Compounds	% Value < LOD	% Missing Values	SNR	Status
HCHO	18%	5%	1.3	Weak
Methanol	6%	6%	4.7	Strong
Acetaldehyde	23%	6%	3	Strong
Acetonitrile	0%	0%	10	Strong
Acetone	0%	6%	9.1	Strong
acetic acid	2%	6%	7	Strong
Dimethyl Sulfide (DMS)	84%	0%	0.4	Weak
Isoprene	47%	0%	4.4	Strong
Methacrolein + Methyl Vinyl Ketone (MACR + MVK)	45%	0%	4.2	Strong
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	15%	0%	4.6	Strong
Benzene	69%	0%	1.2	Weak
Monoterpenes ( $m/z$ 81)	64%	0%	1.2	Weak
Toluene	81%	0%	0.5	Weak
Xylenes	72%	0%	0.7	Weak
Monoterpenes ( $m/z$ 137)	73%	0%	0.7	Weak

Tableau III-1- 2 : Summary of data quality.

First, several runs were performed with factors ranging from 2 to 8. The IM, IS, and Q are calculated for each factor to deduce the optimal factor. The value for each factor is presented in Appendix C. Then, the optimal number of factors was determined by the largest value of the slope of the curve. In the present case, the shift is provided for  $k = 4$ . The  $k - 1$  and  $k + 1$  solutions are also considered. We verified these parameters (correlation between each factor must be small) and carefully examined the atmospheric meaning of the determined source profiles and the optimization of the solution. The *Fpeak* is a rotational tool that accurately determines the number of optimal factors. Q was calculated for different *Fpeak* values:  $-1, -0.5, 0, 0.5$  and  $1$ . The best solution is found when Q is minimized [22]. *Fpeak* here was equal to 0 (Appendix C).

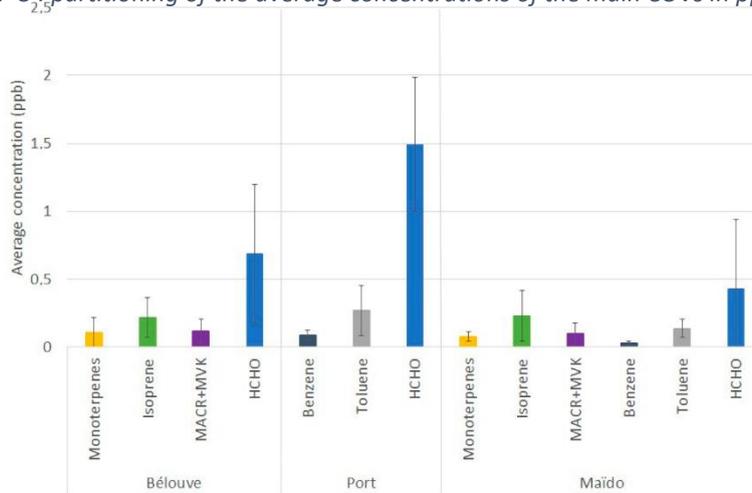
PMF output uncertainties were estimated using three models: base model displacement error estimation (DISP), base model bootstrap error estimation (BS), and the DISP + BS model. These methods were described by Norris et al. [22] and Paatero et al. [52]. DISP was applied resulting in no swaps occurring during the calculation. The 5-factors solution was stable and sufficiently robust. No results were obtained with the BS and DISP + BS models. Standard deviations for the PMF were less than 1% so they were not relevant in our measures.

### 3. Results

#### 3.1. Diurnal Variation in VOC Species

The average concentration of the main biogenic and anthropogenic VOCs is reported for the three sites in Figure 3. A slight reduction in VOCs concentrations was observed for the Maïdo site, except for isoprene, which is emitted close to the Maïdo observatory by neighboring tamarind forests [29]. The concentrations between the Maïdo observatory and Bélouve were comparable.

Figure III-1- 3: partitioning of the average concentrations of the main COVs in ppbv ( $\pm 1\sigma$ )

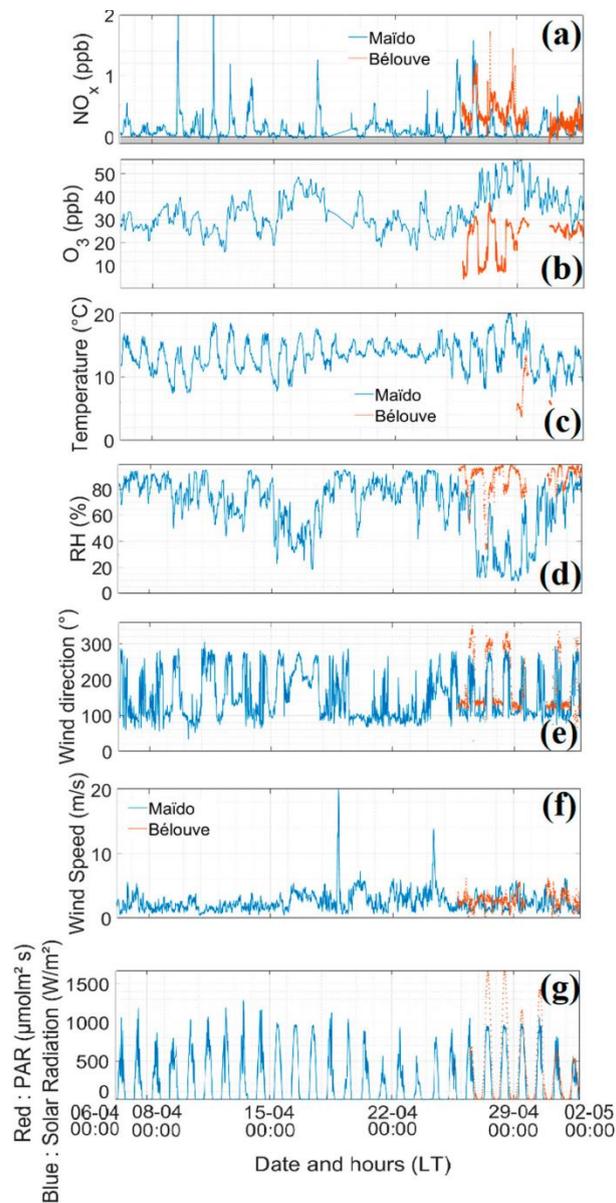


**Figure 3.** Partitioning of the average concentrations of the main VOCs in ppbv ( $\pm 1\sigma$ ) measured in Bélouve forest (from 25 April to 2 May 2018) and Le Port (from 20 April 2018) with the Laboratoire des Sciences, du Climat et de l'Environnement (LSCE) PTR-MS and at the Maïdo observatory (from 7 April to 19 April) with the Royal Belgium Institute for Space Aeronomy (BIRA) PTR-MS, except for the formaldehyde data that were recorded by the Aerolaser (AL 4021 model; Garmisch-Partenkirchen, Germany) instrument.

The time series plots of all parameters measured at Maïdo and Bélouve from 6 April to 2 May 2018 are presented in the Figures 4 and 5. Figure 6A,B depict the diurnal variation at Maïdo and Bélouve from 25 April to 2 May 2018. No diurnal cycle was found for Le Port as few data were obtained resulting from a power failure that occurred during cyclone Fakir.

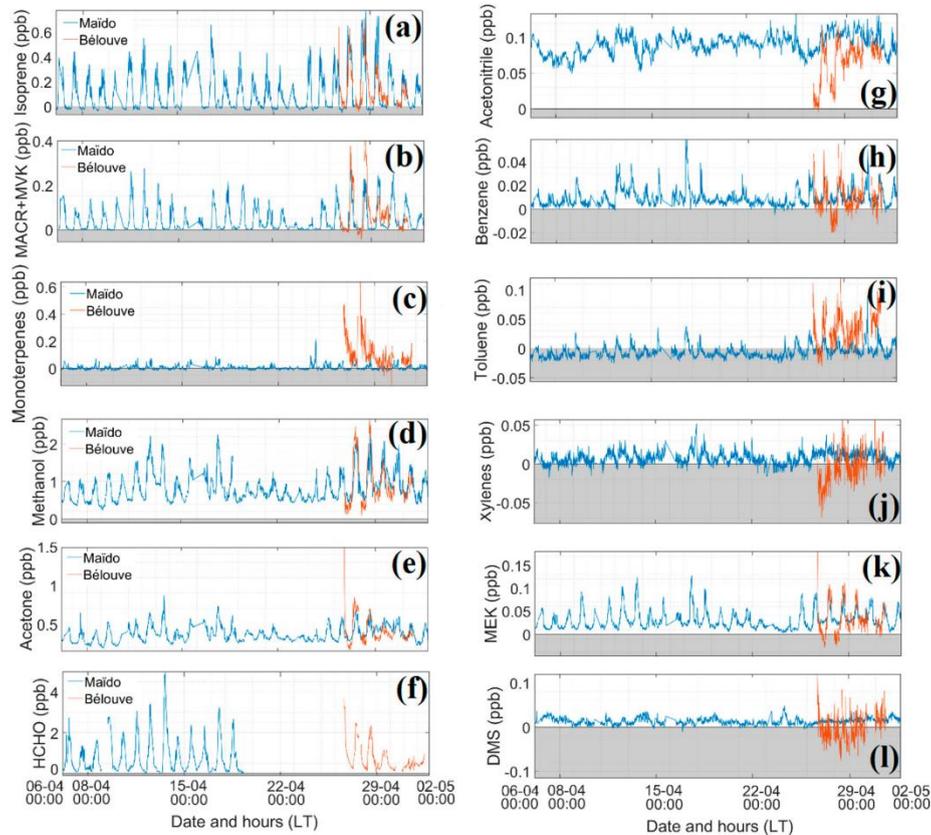
At 05:00 UT, the wind direction changes (westerly, Figures 4 and 6A) and upslope wind bring air masses from the boundary mixing layer with higher  $\text{NO}_x$  values toward Maïdo. At 14:00 UT, the wind direction changes again and the level of boundary mixing layer decreases, so that the Maïdo observatory is then located in free troposphere.

Figure III-1- 4 : Times series of gases ( $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$ ) and meteorological parameters.



**Figure 4.** Time series of gases ( $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$ ), temperature, relative humidity, wind speed and direction and solar radiation parameters from 6 April to 2 May 2018. Blue, Maïdo; orange, Bélouve; LT, local time. (a) Nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ , ppb), (b) ozone ( $\text{O}_3$ , ppb), (c) Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), (d) Relative Humidity (RH, %), (e) Wind Direction ( $^{\circ}$ ), (f) Wind Speed ( $\text{m s}^{-1}$ ), (g) Red: PAR ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), Blue: Solar radiation ( $\text{W m}^{-2}$ ).

Figure III-1- 5 : Time series of VOCs concentration(ppb) at Maïdo observatory and Bélouve.



**Figure 5.** Time series of different VOCs measured by the BIRA PTR-MS at Maïdo and LSCE PTR-MS at Bélouve, except for formaldehyde data, which were measured by the Aerolaser (AL 4021 model; Garmisch-Partenkirchen, Germany) (from 12 March to 19 April 2018 for the Maïdo observatory and 25 April to 2 May for Bélouve). Orange, Bélouve; Maïdo, blue for the same period of 6 April to 2 May 2018. No data were obtained for acetic acid, acetaldehyde, and xylenes Bélouve. Negative concentrations are plotted in grey area. (a) Isoprene (ppb), (b) Methacrolein + Methyl Vinyl Ketone (MACR+MVK, ppb), (c) Monoterpenes (ppb), (d) Methanol (ppb), (e) Acetone (ppb), f. Formaldehyde (HCHO, ppb), (g) Acetonitrile (ppb), (h) Benzene (ppb), (i) Toluene (ppb), (j) Xylenes (ppb), (k) Methyl Ethyl Ketone (MEK, ppb), (l) Dimethyl Sulfide (DMS, ppb).

The diurnal variations in  $O_3$ ,  $NO_x$ , and relevant meteorological parameters at Bélouve and Maïdo are presented in Figure 6A. Similar diurnal variations in  $NO_x$  and meteorological parameters were previously measured during the 2015 Forests-gAses-aeRosols-Clouds Exploratory (FARCE) campaign, which was also conducted at the Maïdo observatory and along the Maïdo mountain slopes [29]. At Maïdo during the night,  $O_3$  concentrations remain almost constant due to the chemical conditions (no photolysis and low  $NO_x$  conditions) and stable dynamical conditions. The nighttime  $O_3$  and  $NO_x$  concentrations represent the free tropospheric background of the subtropical southern hemisphere. This results in an  $O_3$  decrease in agreement with the Leighton cycle [53].  $O_3$  is formed by photolysis of  $NO_2$  to form  $NO$ , and  $NO_2$  is formed by the reaction of  $O_3$  with  $NO$ .  $O_3$  concentration increases during the day resulting from oxidation of VOCs in the presence of  $NO$  [54]. At 14:00 UT, wind direction changes again. The Maïdo observatory is then located in the free troposphere under the influence of easterly winds. Ozone increases and reaches the background concentration while VOCs and  $NO_x$  decrease.

Atmosphere 2020, 11, 140  
 Figure III-1- 6 : diurnal variation of reactive gases (NOx and O3), meteorological parameters and VOCs concentrations in ppb.

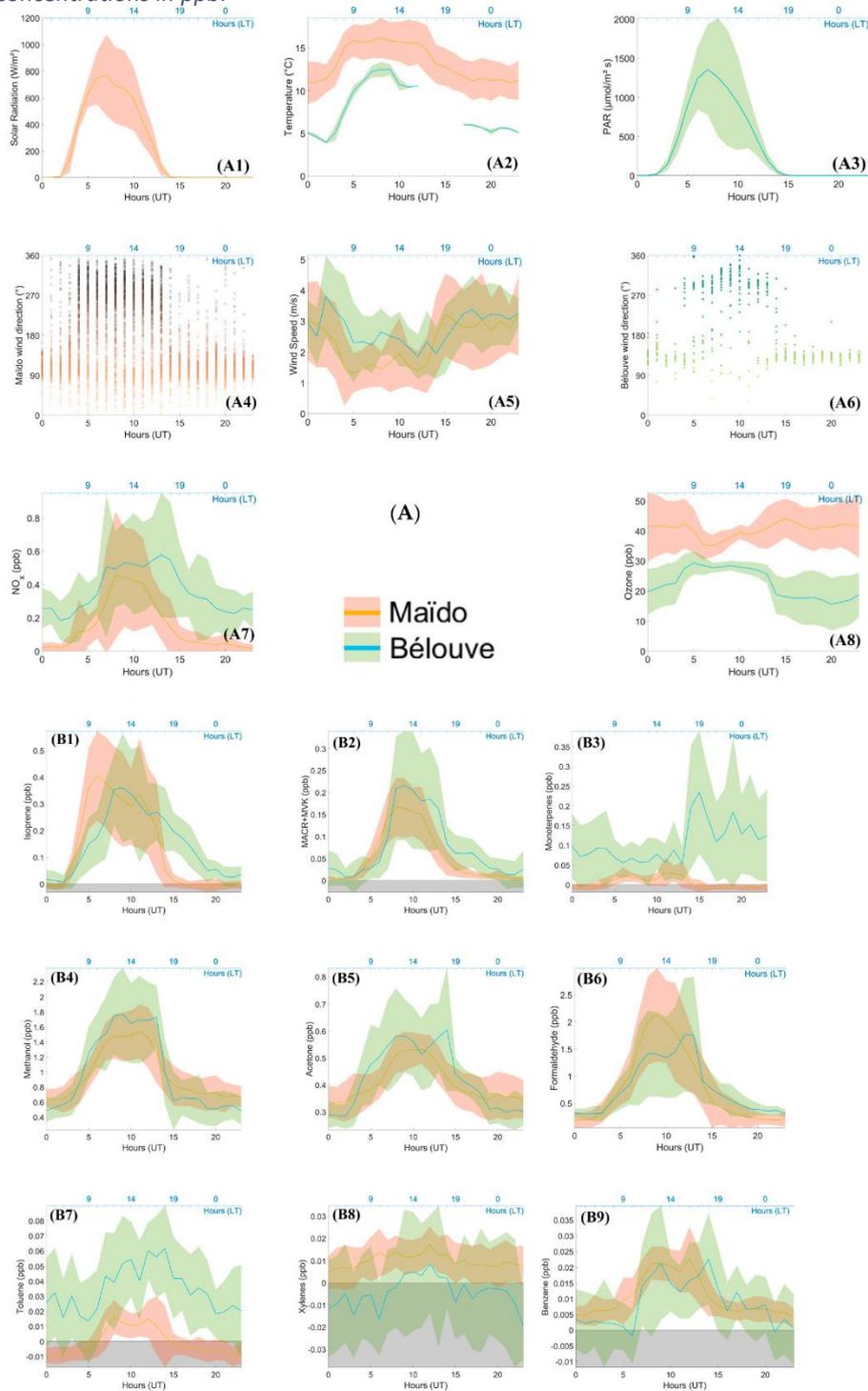
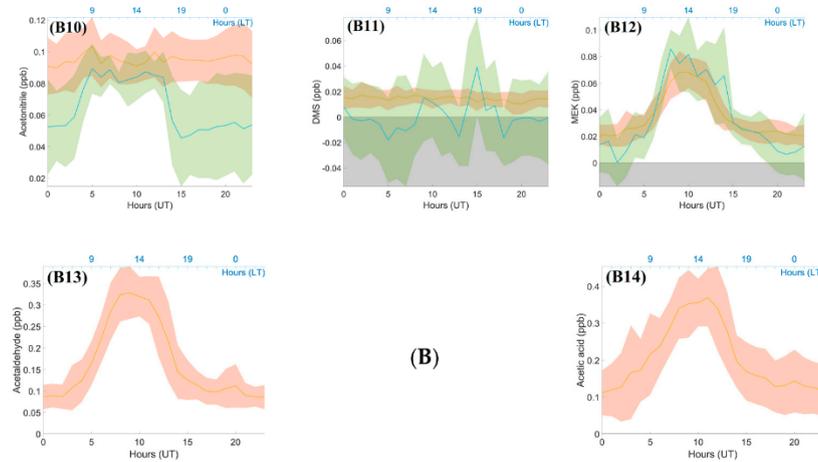


Figure 6. Cont.



**Figure 6.** (A) Diurnal variation in gases ( $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$ ), temperature, solar radiation parameters, and wind speed with their standard deviation ( $1\sigma$ ) and wind direction at Maïdo and Bélouve for each hour. (A1) Solar Radiation ( $\text{W m}^{-2}$ ), (A2) Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), (A3) PAR ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), (A4) Maïdo Wind Direction ( $^{\circ}$ ), (A5) Wind Speed ( $\text{m s}^{-1}$ ), (A6) Bélouve Wind Direction ( $^{\circ}$ ) (A7) Nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ , ppb), (A8) ozone ( $\text{O}_3$ , ppb). (B) Diurnal variations in different VOCs and their standard deviation ( $1\sigma$ ), measured by the BIRA PTR-MS at Maïdo and LSCE PTR-MS at Bélouve, except for formaldehyde data, which were measured by the Aerolaser (AL 4021 model; Garmisch-Partenkirchen, Germany) (from 12 March to 19 April for the Maïdo observatory and 25 April to 2 May for Bélouve). Green, Bélouve measurements; red, Maïdo measurements for the same period from 25 April to the 2 May 2018. No data were obtained for acetic acid, acetaldehyde, and xylenes at Bélouve. (B1) isoprene (ppb), (B2) Methacrolein + Methyl Vinyl Ketone (MACR + MVK, ppb), (B3) Monoterpenes (ppb), (B4) Methanol (ppb), (B5) Acetone (ppb), (B6) Formaldehyde (HCHO, ppb), (B7) Toluene (ppb), (B8) Xylenes (ppb), (B9) Benzene (ppb), (B10) Acetonitrile (ppb), (B11) Dimethyl Sulfide (ppb), (B12) Methyl Ethyl Ketone (MEK), (B13) Acetaldehyde (ppb), (B14) Acetic acid (ppb).

At Bélouve,  $\text{O}_3$  concentrations during the night were lower than at Maïdo due to the lower altitude of the site [28], higher concentrations of NO, ozonolysis of terpenes, and surface deposition [55]. At 04:00 UT,  $\text{O}_3$  increases due to the influence of the boundary mixing layer and the beginning of photochemical production processes. As a result, almost similar concentrations of  $\text{O}_3$  at Bélouve and Maïdo were recorded in the morning.

The impact of the Fakir cyclone was observed on measurements from 19 April to 24 April 2018. Temperature and solar radiation decreased, high relative humidity was observed, and the dominant wind was easterly. Two peaks in the wind speed occurred before and at the end of the cyclone (Figure 4). Figure 5 presents the time series of VOCs. Isoprene, MACR + MVK, acetone, and MEK concentrations decreased during the cyclone period. No impact on concentrations was recorded during the volcanic eruptions (27 April to 1 June 2018).

In Figure 5, from 6 April to 2 May 2018, almost all the compounds present diurnal variation and cycle, besides DMS. Negative concentrations (e.g., toluene) occurred when the background measurement was overestimated, as explained in Section 2.2.1. At Maïdo, similar patterns were found, with well-defined diurnal variation for isoprene, MACR + MCK, MEK, methanol, acetone and formaldehyde. The concentrations of these compounds reached a minimum of 0.1 ppb with maximum concentrations of 0.75 ppb for isoprene, 0.27 ppb for MACR + MVK, 0.13 ppb for MEK, 2.3 ppb for methanol, 0.85 ppb for acetone, and 4.3 ppb for formaldehyde. The concentrations remained low for toluene, xylenes, benzene, terpenes, DMS, and acetonitrile with maximum concentrations of 0.03, 0.05,

0.05, 0.07, 0.04, and 0.13 ppb, respectively. The variability of these compounds is further explained below focusing on the daily diurnal variations at Bélouve and Maïdo.

The diurnal variation plots (Figure 6B) can be differentiated into three categories: diurnal variation with one maximum concentration during the day, diurnal variation with two or more concentration peaks, and no diurnal variation. We found no diurnal variation for DMS and acetonitrile. DMS is emitted by phytoplankton over the ocean [56] and its lifetime in the tropical boundary layer is less than one day [57]. The concentrations after transport are low (average = 11.8 ppt). Acetonitrile is usually a marker of biomass burning [58] with a longer lifetime (1.4 years) [59]. This compound was not influenced by the variations in the boundary layer during the period chosen (25 April to 2 May). Figure 5 shows that the variation in acetonitrile concentration remained low (average = 0.1 ppb).

A large percentage of isoprene is oxidized to form secondary products [60]. Isoprene exhibits a strong diurnal variation where its concentration is the highest during the day (06:00–18:00 UT,  $0.4 \pm 0.16$  ppb) and decreases at 10:00 UT, when the MACR and MVK concentrations are at their maximum ( $0.17 \pm 0.07$  ppb). At both sites, isoprene levels were linked to the solar radiation and temperature, which is consistent with previous studies [61], displaying similar diurnal variation between 02:00 and 15:00 UT. This concentration is in agreement with the simulated concentrations by Meso-NH during the FARCE campaign [29]. Several other compounds showed the same diurnal patterns: methanol, MEK, acetone, acetic acid, and acetaldehyde, which are emitted by vegetation and anthropogenic activities. The maximum concentrations of these compounds were  $1.54 \pm 0.36$ ,  $0.068 \pm 0.015$ ,  $0.53 \pm 0.05$ ,  $0.35 \pm 0.07$ , and  $0.325 \pm 0.05$  ppb, respectively. The same diurnal pattern was obtained for different compounds with different lifetimes and photochemical reaction rates. For instance, the lifetime is about 10 days for acetic acid, where  $k_{OH} = 7.4 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, and 8.8 h for acetaldehyde, where  $k_{OH} = 1.5 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [62]. Acetone concentrations decline more slowly at the end of the day due to acetone's lower rate constant and longer lifetime (61 days,  $k_{OH} = 1.8 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [62]) compared with the other studied compounds.

The variability in the typical anthropogenic VOCs (xylenes, toluene and benzene, with maximum concentrations of  $0.017 \pm 0.009$ ,  $0.016 \pm 0.007$ , and  $0.021 \pm 0.005$  ppb, respectively) exhibited similar patterns. These components are emitted by human activities such as traffic. They show a diurnal variation, but with two peaks, one in the morning and one in the afternoon, which is similar to the diurnal pattern of NO<sub>x</sub> ( $0.45 \pm 0.38$  ppb on average at 08:00 and 13:00 UT). The concentrations were low (a few ppt during the day), e.g., the concentration of benzene was less than 0.03 ppb on average.

The monoterpenes measured at the Maïdo observatory revealed two peaks (07:00 and 14:00 UT). This was not the case for Bélouve measurements; the concentration began to increase at 13:00 UT through the end of the day and the night, when the sink terms were the lowest. As the concentration of monoterpenes was low, the biogenic toluene emission was probably insignificant compared to anthropogenic emissions [43]. The maximal concentration was observed at 15:00. The reactions with OH and O<sub>3</sub> occurring during the day, coupled with mixing and dilution, resulted in a decrease in the concentration of monoterpenes. At Maïdo, the monoterpenes concentrations are very low compared to those at Bélouve because the Bélouve measurements were recorded in a tropical forest that includes plant species with high terpenes emissions, leading to higher concentrations of these compounds.

Methanol and formaldehyde had the highest concentrations of VOCs measured at the Maïdo observatory, with maximum values of  $1.54 \pm 0.36$  and  $1.76 \pm 0.26$  ppb during the day, respectively. These two compounds can be released by both vegetation and anthropogenic activities. The range of formaldehyde concentrations measured at Maïdo was close to those observed at Bélouve and Le Port ( $1.74 \pm 0.14$  and  $1.49 \pm 0.24$  ppbv on average, respectively). In March and April 2015, similar concentrations were measured at the Maïdo observatory (1.74 ppb) with maxima between 08:00 and 10:00 UT, reaching up to ~4 ppb [29]. Several studies have reported the diurnal variations of concentrations of formaldehyde at tropical [7,29], background [63], or marine [64] sites. De Blas et al. [65] estimated an average HCHO of 1.42 ppbv at rural sites and observed diurnal cycles with maximum concentrations

of up to 4 ppb. HCHO levels between 0.5 and 3 ppb were observed in the Amazonian forest [7] and between 1.0 and 13.7 ppbv in urban areas [66].

The maximum concentrations of isoprene, MACR + MVK, and formaldehyde at Bélouve approached to those of Maïdo, but with an offset of a few hours in the peak level. This offset could be due to the circulation pattern on the island, differences in chemical reactions during the transport of air masses at the Maïdo observatory and Bélouve, or local depletion and formation. Further investigation is needed to establish the reason for this offset. Photosynthetically active radiation (PAR) measured at Bélouve had the same pattern as the solar radiation (Figures 4 and 6A) measured at the Maïdo observatory. The temperatures were very different between the two sites: the maximum values were  $16 \pm 2$  °C at Maïdo and  $13$  °C  $\pm 1$  °C at Bélouve and  $\sim 20$  °C measured in 2015 [29]. Temperature affects the source of isoprene in the atmosphere; emissions of isoprene are low under cold conditions [67]. The maximum PAR at Bélouve was  $1400 \mu\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$  and displayed a pronounced diurnal variation as already observed by Duflot et al. [29].

The patterns for acetone and methanol concentrations were the same. Higher concentrations were measured at Bélouve than at Maïdo during the day. The strong vegetation emissions explain this difference.

Considering the atmospheric dynamics and circulation patterns on the island, the identification of sources and sinks of these components is necessary to better understand the repartitioning of the VOCs and more particularly HCHO at the Maïdo observatory.

### 3.2. Estimation of Formaldehyde Sources with CKB Method

The concentration of formaldehyde measured at the Maïdo observatory and calculated concentrations for the known part ( $[\text{HCHO}]_{\text{biogenic}}^{\text{primary}}$ ,  $[\text{HCHO}]_{\text{biogenic}}^{\text{secondary}}$ ,  $[\text{HCHO}]_{\text{anthropogenic}}^{\text{primary}}$ ) are presented in Figure 7. We calculated these values for 7 April to 19 April. Negative concentrations were not considered in the calculation.

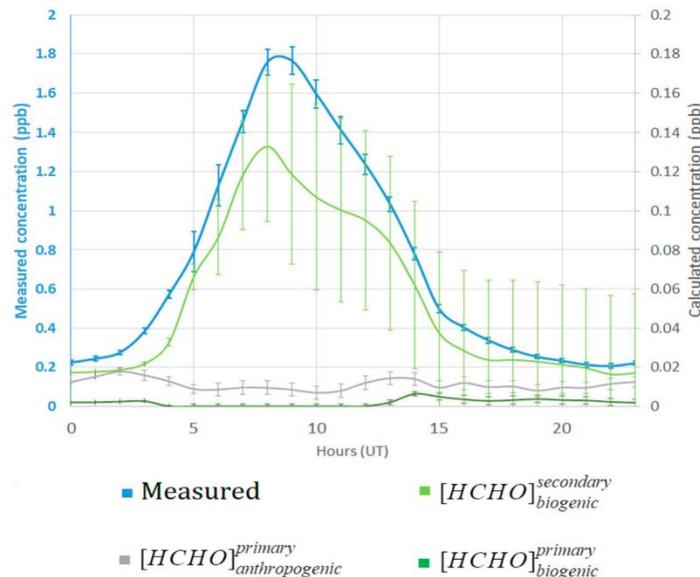
We observe a strong diurnal variation with a maximum mixing ratio of  $1.76 \pm 0.26$  ppb at 8:00 UT (Figure 7, blue line). The calculated concentrations were lower than the measured concentrations. Of all potentially contributing terms,  $[\text{HCHO}]_{\text{biogenic}}^{\text{secondary}}$  contributed the most, but still only  $0.126 \pm 0.04$  ppb, and showed the same diurnal evolution as the measured formaldehyde concentrations. For  $[\text{HCHO}]_{\text{anthropogenic}}^{\text{primary}}$  we found two little peaks: one at 02:00 and the other at approximately at 14:00 UT. Due to the low wind speed conditions ( $3.3 \text{ m s}^{-1}$  on average during the night, Figure 6A), residues of HCHO may remain in the free troposphere at the end of the day and overnight.  $[\text{HCHO}]_{\text{biogenic}}^{\text{primary}}$  contributed little to the measured formaldehyde during the day. During the night, the concentration increased due to the consideration of terpenes in the calculations. Terpenes are mostly oxidized during daytime and less during the night, so the concentration increases at night.

Only  $\sim 9\%$  corresponded to biogenic emissions and  $3\%$  to primary anthropogenic emissions. The calculated contributions accounted for  $89\%$  of the measured values. The large value of the unknown concentration can be explained by the lack of consideration of secondary anthropogenic formation, marine emissions, and long-range transport in this method. The term  $\Psi$  was not estimated in this study. The primary biogenic emission term was not calculated with the value of  $\Psi$  measured at Maïdo observatory for tamarind emissions, so the biogenic part may be under- or overestimated. Sensitivity tests were performed. When increasing  $\Psi$  by a factor 10,  $[\text{HCHO}]_{\text{biogenic}}^{\text{primary}}$  increased by  $6\%$  of the calculation and the unknown part reduces to  $83\%$ .

This first approach is based on some relatively simple kinetics hypotheses. Note that atmospheric dynamics were not considered here, and many reactions are missing (e.g., for secondary anthropogenic formation). A high percentage of formaldehyde (89%) cannot be explained using this method. However, this indicates that the secondary biogenic term contributes more than the primary anthropogenic and biogenic term and has the same pattern as the measured formaldehyde.

PMF analysis was then performed to compare and complement the determination of the sources of formaldehyde.

Figure III-1- 7: Measured formaldehyde at the Maïdo observatory and calculated formaldehyde concentrations.



**Figure 7.** Measured formaldehyde mixing ratio at the Maïdo observatory and mixing ratio of the calculated known sources: primary/secondary biogenic and primary anthropogenic.

### 3.3. Positive Matrix Factorization Analysis

#### 3.3.1. VOCs Specifications in PMF

As explained in Section 2.4, five factors were identified by the PMF. The contribution of each factor and their diurnal average concentrations calculated by PMF software (US Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA) are outlined in Figure 8. As with the CKB method, the PMF analysis was applied to 7 April to 18 April.

Table 3 summarizes the correlation of each factor with other parameters: gas concentrations ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) and meteorological variables (wind speed, wind direction). Wind direction (WD) was divided into two parts: the trade winds ( $90^\circ < \text{WD} < 180^\circ$ ) and the westerly winds ( $200^\circ < \text{WD} < 315^\circ$ ).

In the first step, we identified the components of each factor that contribute most to the factor. Then, correlations between the factors and the other parameters were studied. Finally, the contributions of these factors/sources were considered for formaldehyde.

**Table 3.** Determination coefficients ( $R^2$ ) between gases and meteorological parameters and factors. Red, strong correlation; black, weak correlation; bold, highest correlation for one parameter; n, number of data used for the correlation.

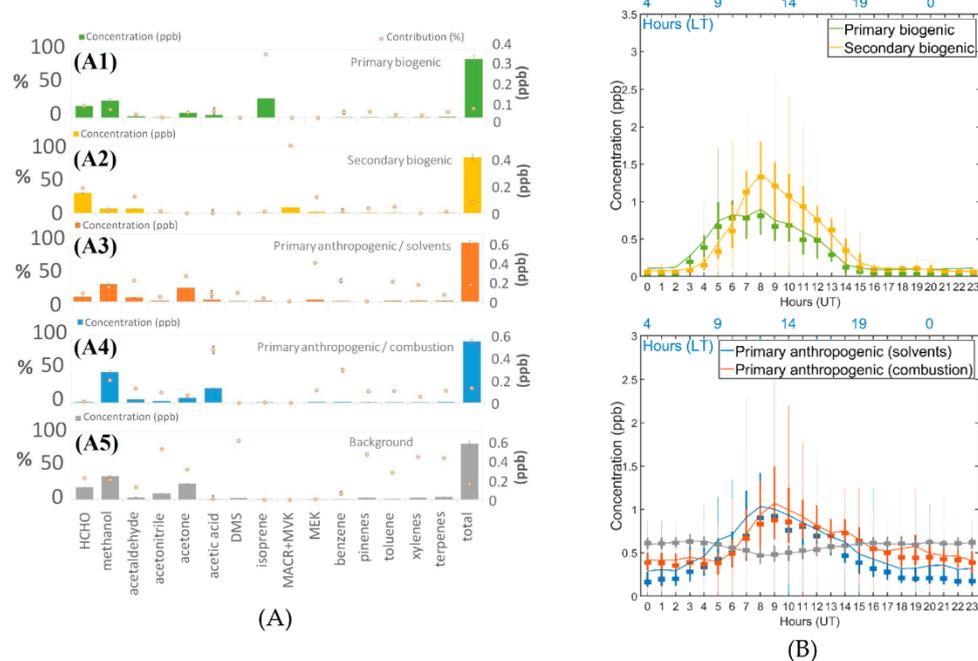
Factors Other Parameters	F1 Primary Biogenic (n = 18,919)	F2 Secondary Biogenic (n = 18,919)	F3 Primary Anthropogenic/ Solvents (n = 18,919)	F4 Primary Anthropogenic/ Combustion (n = 18,919)	F5 Background (n = 18,919)
CO (n = 17,659)	0.27	0.23	0.35	<b>0.52</b>	0.18
NO <sub>x</sub> (n = 18,785)	0.34	<b>0.63</b>	<b>0.50</b>	0.37	0.38
NO <sub>2</sub> (n = 18,812)	0.27	<b>0.58</b>	<b>0.52</b>	0.34	0.38
O <sub>3</sub> (n = 17,294)	0.12	0.04	0.13	<b>0.15</b>	0.04
Wind speed (n = 18,638)	0.12	0.09	<b>0.38</b>	0.34	0.01
Wind direction (n = 18,638)	<b>0.41</b>	0.26	0.07	0.15	0.38
90 < WD < 180 (n = 7956)	0.13	0.04	0.14	<b>0.39</b>	0.19
200 < WD < 315 (n = 6311)	0.14	<b>0.32</b>	0.12	0.04	0.09
Solar radiation (n = 18,638)	<b>0.71</b>	<b>0.62</b>	0.24	0.45	0.28
Temperature (n = 18,919)	<b>0.63</b>	<b>0.64</b>	0.35	<b>0.51</b>	0.14

Tableau III-1- 3 : Determination coefficients ( $R^2$ ) between gases and meteorological parameters and factors.

### 3.3.2. Primary Biogenic Factor

This factor strongly contributed to the biogenic components. Here, isoprene was the main contributor (92.7%, Figure 8), probably due to local emission of isoprene around the observatory because no strong correlation with NO<sub>x</sub> was observed ( $R^2 = 0.34$ ) if we considered that NO<sub>x</sub> concentrations were mixed within the mixing layer and represented the boundary layer height. This factor profile includes methanol, acetone, acetaldehyde, and acetic acid, which are known to have biogenic sources [5,51]. This factor is strongly correlated with solar radiation and temperature [68,69], with  $R^2$  values of 0.71 and 0.63, respectively. The concentration showed a diurnal cycle that increased from 02:00 UT to reach the maximum concentration at 07:00 UT. The concentration decreased with solar radiation and reached the lowest value at 14:00 UT. This factor is named a primary biogenic factor. The contribution of this factor to the sum of data was 13.8%.

Figure III-1- 8 : contribution of factors (A), Recalculated concentrations for each factors (B)



**Figure 8.** (A) Concentrations (bar chart) and percentage (orange dots) of the contribution of the five factors and their standard deviation ( $1\sigma$ ) provided by the PMF. (A1) Primary biogenic factor, (A2) Secondary biogenic factor, (A3) Primary anthropogenic/solvents factor, (A4) Primary anthropogenic/combustion factor, (A5) Background factor. (B) Daily boxplots of modeled sources from the five-factor solution. Solid line, average concentration is the solid line; squares, medians. The bottom and top edges of the box indicate the 25th and 75th percentiles, respectively. The whiskers extend to the most extreme data points.

### 3.3.3. Secondary Biogenic Factor

This factor was characterized by a 100% contribution of MACR/MVK with a concentration of 0.04 ppb (Figure 8). Methacrolein and methyl vinyl ketone are two products of isoprene oxidation [60]. Formaldehyde is also an oxidation product of isoprene and contributed 37.3% (0.15 ppb) to this factor. Two other VOCs were included in this factor: acetaldehyde [70] and methyl ethyl ketone (MEK) [71], which contributed 24.5% and 23.8%, respectively. The term “secondary biogenic” was assigned to this factor. These components present important diurnal variations that follow the rise of the boundary layer at 04:00 UT and have their maximum concentrations at 08:00 UT with variation in OH concentrations with solar radiation. Table 3 shows that  $\text{NO}_x$  is well correlated with this factor ( $R^2 = 0.63$ ). This factor is not affected by trade winds ( $R^2 = 0.04$ ). The air masses were brought by the west of the Maïdo observatory ( $R^2 = 0.32$ ) where a tamarind forest is present. Therefore, influence from local emissions of precursors can be included in this factor, evidenced by the strong correlation with solar radiation ( $R^2 = 0.62$ ).

The sum of all compounds was calculated and considered in the PMF analysis. The contribution of this factor was 16.6% during the selected period to the sum of the data.

### 3.3.4. Primary Anthropogenic/Solvents Factor

The major contributors to this factor were methyl ethyl ketone (MEK) and acetone (57.1% and 37.2%, respectively). These components are known as solvents emitted by industries or paint [70,71]. Acetaldehyde, toluene, and xylenes contributed 31.3%, 29.5%, and 24.7% to this factor, respectively.

These components are also emitted by fuel combustion [72]. The term “primary anthropogenic/solvent” was used to include the specific type of anthropogenic emissions. They are sourced from the mixed boundary layer. The concentration increased from 05:00 UT onward for three hours after sunrise. No correlation with solar radiation was found. The most correlated parameter was  $\text{NO}_x$  ( $was^2 = 0.50$ ) due to the common origin of the anthropogenic plume. This factor is well linked with anthropogenic emissions and more particularly with solvents (due to the major contribution of species mentioned before). This factor was the main contributor (24.5%) of the sum of the data.

### 3.3.5. Primary Anthropogenic/Combustion

This factor is representative of the primary anthropogenic emissions but with a different chemical profile than the preceding factor. Acetic acid and benzene are the components that contributed the most (78.6% and 48.4%, respectively) to this factor. The factor was named “primary anthropogenic/combustion” due to the presence of components that are emitted by combustion: acetic acid [73], benzene (48.4%), methanol (33.2%), acetaldehyde (21.0%), acetonitrile (15.2%) [59,74]. This factor was linked with CO concentration with a strong correlation of 0.52. We hypothesized that combustion from local pollution due to biomass burning, like barbecues and fuel combustion (traffic), produced these emissions.

This factor varied diurnally with a maximum concentration at 08:00 UT of 1 ppb. A slight increase during the night appeared at 21:00 UT. During this period, OVOCs are not oxidized due to lower rate of photochemical reactions and atmospheric dynamics so the concentration rises. This factor contributed 21.9% to the sum of data.

For both primary anthropogenic factors, the main contributors have a long lifetime; consequently, these two factors are differentiated by chemical species that contribute the most in this factor.

### 3.3.6. Background

The highest contributors to this factor were DMS and acetonitrile with 86.9% and 74.6%, respectively. The DMS data were flagged as weak and its levels were close to the detection limit. Caution is necessary with such data to not to assign the same importance as strong data. So, other compounds were considered in this study: toluene (39.9%), xylenes (62.9%), acetone (44.2%), methanol (29.2%), formaldehyde (32.1%), and monoterpenes quantified using  $m/z$  81 (66.6%) and  $m/z$  137 (62.9%) ion signals. No discrepancies were found between  $m/z$  81 and 137. They contributed to the same factor despite the slight difference in the SNR and the percentage of lower values. Some of these compounds have a long atmospheric lifetime, e.g.,  $t_{\text{toluene}} = 1.4$  days [54]. However, the background factor showed a slight decrease in concentration during the day, with a minimum at 08:00 UT (0.5 ppb), and high concentrations during the night (0.6 ppb). This dip can be explained by monoterpenes being highly oxidized during the day [75] and their atmospheric residence time is short (nearly one hour). So, this factor reflected the lifetime of certain species that accumulate in the atmosphere and indicated atmospheric background levels (average concentration about ~0.5 ppb). It also considered the local monoterpene emissions (monoterpenes contributed 62.9% to this factor). This factor was named “background” and contributed 23.3% to the sum of data.

No significant correlation was observed with the other parameters.

### 3.3.7. HCHO Sources by the PMF

Each factor is a potential source of formaldehyde. We deduced that 17% of formaldehyde is formed from primary biogenic emissions, 37.3% from secondary biogenic formation, 11.6% from primary anthropogenic/solvent sources, 1.9% from primary anthropogenic/combustion, and 32.1% from background. At the local scale, the tamarind forest close to the Maïdo observatory emits a large number of biogenic components that are oxidized. These oxidation processes are the main formation path of formaldehyde. However, formaldehyde is present in the background and contributed in the same order of magnitude as the secondary biogenic factor. The background factor represents of

long-range transport in the free troposphere, added with local monoterpenes emissions and marine boundary layer sources. Secondary anthropogenic formation was not considered here and could maybe be included in this factor. The formaldehyde contribution to background measurements can correspond to the "unknown" emissions in the kinetics-based calculations.

The PMF considered the relationship between all measured VOCs and atmospheric dynamics through the correlations with the meteorological parameters (wind direction). It is constrained by the nature of the data provided. So, this method overcomes the deficiency the kinetic-based calculation method and is applicable to the datasets collected during the field campaign.

#### 4. Discussion and Conclusions

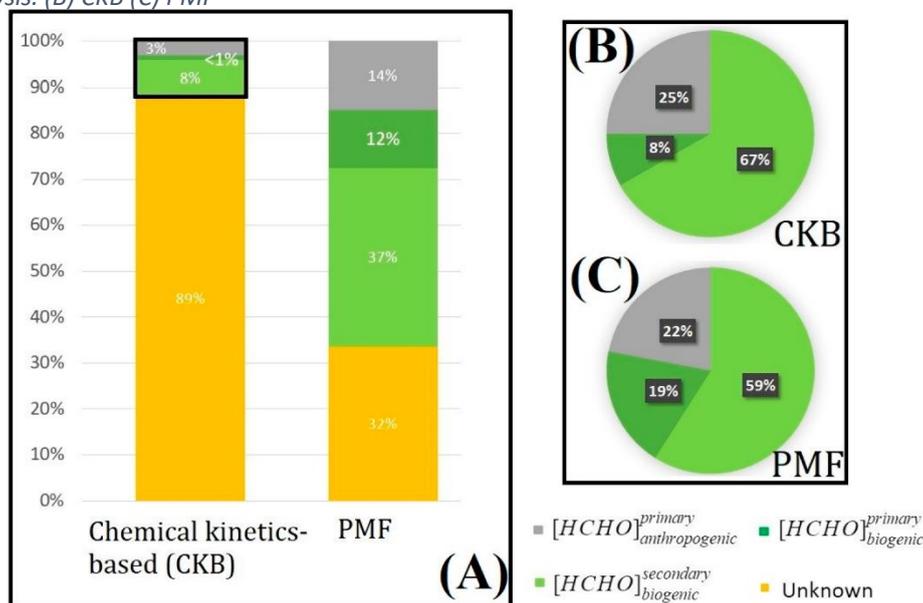
In this study, we present OVOCs measurements at the Maïdo observatory, Le Port, and Bélouve sites (Reunion Island) during the OCTAVE campaign from March to May 2018. The concentrations of OVOCs presented similar diurnal variation at the Maïdo and Bélouve sites, correlated with the solar radiation and temperature. The range of formaldehyde concentrations measured at the Maïdo observatory ( $1.76 \pm 0.26$  ppb) was the same as at Bélouve and Le Port ( $0.74 \pm 0.14$  and  $1.49 \pm 0.24$  ppbv on average, respectively). The discrepancies can be explained by different meteorological conditions (temperature or solar radiation fluctuations) and type of emissions (biogenic or anthropogenic).

We focused on sources and sinks of formaldehyde (HCHO) determined from two independent methods: the chemical-kinetics-based (CKB) calculation and positive matrix factorization (PMF) analysis.

The first method suggested four formaldehyde sources: primary biogenic (emissions of HCHO directly in the atmosphere by biogenic sources), primary anthropogenic (emissions of HCHO directly in the atmosphere from anthropogenic emissions), secondary biogenic (formed by the atmospheric oxidation of biogenic VOCs), and secondary anthropogenic (formed by the atmospheric oxidation of anthropogenic VOCs) sources, the latter being integrated in the unknown term. The calculations indicated that 89% of formaldehyde is emitted from unknown sources (Figure 7). The unknown term includes many compounds resulting from the oxidation of anthropogenic VOCs and other possible sources of HCHO, such as marine emissions in low concentrations. Calculations for the primary biogenic term were only conducted with monoterpenes, isoprene, and MACR + MVK; the oxidation reactions of many other biogenic components [46] were not considered. The factor  $\Psi$  (ratio of formaldehyde to monoterpenes fluxes) produced many uncertainties, implying under- or overestimation of primary biogenic concentrations, even if the primary biogenic emissions are expected to remain low. The correct value of this factor was not determined during the campaign, so we used a literature value, which ranged between 0.02 and 0.2.

Atmospheric dynamics were not considered; we focused on only the known part: primary biogenic/anthropogenic and secondary biogenic sources. We inferred 8% (corresponding to 1% of the total part) for primary biogenic, 67% (corresponding to 8% of the total part) for secondary biogenic and 25% (corresponding to 3% of the total part) for primary anthropogenic sources (Figure 9). The known part is dominated by secondary biogenic formation. Formaldehyde is preferentially formed by oxidation of biogenic VOCs.

Figure III-1- 9 : (A) Estimation of formaldehyde sources at the Maïdo site with CKB and PMF analysis. (B) CKB (C) PMF



**Figure 9.** (A) Estimation of formaldehyde sources at the Maïdo site with CKB and PMF analysis. Percentages in pie chart format for the known part for (B) CKB and (C) PMF.

PMF was used to complement and verify these results. Five factors were found to quantify the different contributions to the total VOC concentrations: primary biogenic (13.8%), providing a major contribution of isoprene; secondary biogenic (16.6%), which represent the emissions due to the oxidation of biogenic VOCs; primary anthropogenic/solvents (24.5%), with a high contribution of solvent (acetone and MEK); primary anthropogenic/combustion (21.9%), which produces a high level of combustion components (acetic acid and benzene); and background (23.3%) factors, which includes no important contributing species and presents no diurnal variation. We then focused on formaldehyde: 37.3% of formaldehyde is formed by secondary biogenic formation. Via oxidation of VOCs such as isoprene, 11.6% from primary anthropogenic/solvent sources, HCHO is emitted in the atmosphere like a solvent, 17% from primary biogenic sources (directly by the leaves of plants), 1.9% from primary anthropogenic/combustion sources. HCHO is formed by biomass burning and anthropogenic combustion and 32.1% was associated with the background factor. The background factor considers long-range emissions, marine components, and maybe secondary anthropogenic formation such as the “unknown” emissions calculated by the CKB calculation method. Formaldehyde emissions are well explained by the PMF, which is constrained by the nature of the components in the analysis. For both methods, regarding the known part, the largest source of formaldehyde is the oxidation of VOCs, and particularly the secondary biogenic part (67% with CKB method and 59% for PMF).

To conclude, the PMF analysis and CKB calculation can be used complementarily to provide information on formaldehyde sources. The CKB method is based on chemical equations and PMF is a mathematical solver that distributes compounds according to different factors without considering chemistry).

In the future, a more precise determination of the factor  $\Psi$  could be considered to more accurately quantify the isoprene emissions of Reunion forest and more particularly by the tamarind species, which is the major tree species around the Maïdo observatory.

This work can be further completed using a more complex and complete chemical model. The Cloud Explicit Physico-chemical Scheme (CLEPS) model could be used to obtain VOCs data to

simulate (with kinetic chemical reactions as used in the calculation method) the chemistry with a box model [76]. This method considers more kinetic chemical reactions and reduces uncertainties. This model will be completed by the development of a future version of LACYTRAJ initialized with high-resolution wind fields (for example, Weather Research Forecasting (WRF) or Meso-NH models). It could provide a more precise estimation of the fluxes and transport processes of gaseous constituents in mountainous environments.

Finally, the BIO-MAIDO campaign in March and April 2019 will provide new VOC measurements from different locations on Reunion Island with online and offline instruments. The aim of this campaign is to study the cloud formation in air masses during transport from the mountain base to the Maïdo site, providing new measurements of formaldehyde under the same conditions as during the OCTAVE campaign. This campaign will permit a better understanding of cloud formation and the multiphase chemistry in the clouds.

**Supplementary Materials:** Available online: VAISALA specificities, <https://www.vaisala.com/sites/default/files/documents/HMP45AD-User-Guide-U274EN.pdf>, (accessed on 19 July 2019). NCAR; <https://www2.acom.ucar.edu/modeling/tropospheric-ultraviolet-and-visible-tuv-radiation-model>, (accessed on 19 July 2019).

**Author Contributions:** Conceptualization, M.R., J.-L.B., and A.C.; formal analysis, M.R.; investigation, M.R.; resources, M.R., C.A., A.C., V.G., R.S.-E., P.T., V.D., J.B., A.B., J.-M.M., J.-M.P., and L.B.; data curation, M.R., C.A., C.G., N.S., and G.P.; writing—original draft preparation, M.R.; writing—review and editing, M.R., J.-L.B., A.C., C.A., and B.V.; visualization, M.R.; supervision, M.R., J.-L.B., and A.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This study was supported by the project OCTAVE of the Belgian Research Action through Interdisciplinary 5 Networks (BRAIN-be) research program (2017–2021) through the Belgian Science Policy Office (BELSPO) under the contract number BR/175/A2/OCTAVE.

**Acknowledgments:** We thank BIRA for sharing the PTR-MS data to perform PMF and VOCs analyses. We thank LSCE for the formation and the loan of PTR-MS. We acknowledge the European Communities, the Région Réunion, CNRS, and Université de la Réunion for their support and contributions in the construction phase of the research infrastructure OPAR (Observatoire de Physique de l'Atmosphère de La Réunion). OPAR is presently funded by CNRS (INSU), Météo France and Université de La Réunion and managed by OSU-R (Observatoire des Sciences de l'Univers de La Réunion, UMS 3365). Thanks to Douard J.B. for designing and adapting the IGN map for Figure 1. Thanks to Maija Peltola for proofreading the English.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## Appendix A Uncertainties Calculation

### Appendix A.1 Estimation of PTR-MS Uncertainties

#### Appendix A.1.1 BIRA PTR-MS

VOC concentrations were obtained by dividing the background-subtracted normalized VOC product ion count rates in normalized counts per second (ncps) by the specific VOC calibration coefficient (ncps/ppbv). Normalized VOC product ion count rates ( $I_{\text{VOC,ncps}}$ ) refer to product ion count rates ( $I_{\text{VOC,ncps}}$ ) that would be obtained for a  $\text{H}_3\text{O}^+$  source ion count rate of  $10^6$ , i.e.,  $I_{\text{VOC,ncps}} = 10^6 \times (I_{\text{VOC,ncps}} / (500 \times I_{\text{m21,cps}}))$ . This normalization allows us to consider variations in the ion source production and is common practice in PTR-MS analysis. Errors on the measured counts (Poisson-distributed) for the individual ion species were included to calculate the statistical uncertainties of the individual VOC concentrations. Systematic errors on the mixing ratios were close to 5% for the compounds that were present in the calibration bottle, and 25% for acetic acid, the quantification of which was based on calculated ion/molecule  $\text{H}_3\text{O}^+$ /acetic acid rate constants and product ion distributions taken from the literature.

VOC detection limits were defined as 3 times the standard error on the background normalized VOC product ion count rates divided by the respective calibration coefficients.

### Appendix A.1.2 LSCE PTR-MS

The uncertainties were estimated similarly to Baudic et al. [74]:

$$\sigma_i = \sqrt{(u \times C_i)^2 + (0.5 \times LOD)^2} \quad (A1)$$

where  $u = \frac{s}{x}$  is the reproducibility calculated from PTR-MS calibration at 2 ppb,  $s$  is the standard deviation calculated with the background signal,  $x$  is the average concentration,  $LOD$  is the limit of detection mentioned previously for each compound, and  $C_i$  is the mixing ratio for a compound  $i$ . The detection limits ( $LOD$ ) were calculated as 3 times the standard error of the background.

### Appendix A.2 Estimation of Aerolaser Uncertainties

The uncertainty was estimated by

$$\sigma_i = \sqrt{\left(\frac{DL}{3} + u \times C_i\right)^2 + (k \times C_i)^2} \quad (A2)$$

where  $LOD = 150$  ppt, the repeatability  $u = 5\%$ , and  $k = 2 \times u_{\text{standard}}$  is the expanded uncertainty.

The term  $u_{\text{standard}}$  is the uncertainty of the standard. The calculations of  $u_{\text{accuracy}}$ ,  $u_{\text{repeatability}}$ , and  $u_{\text{resolution}}$  are based on a standard solution of 30  $\mu\text{g/L}$  within a formaldehyde mass of  $m_{\text{HCHO}} = 7.5 \times 10^{-6}$  g.

$$u_{\text{accuracy}}^2 = \left(\frac{0.01 \times m_{\text{HCHO}}}{\sqrt{3}}\right)^2 = 4.33 \times 10^{-8} \text{ g} \quad (A3)$$

$$u_{\text{repeatability}} = u_{\text{resolution}} = 5\% \times m_{\text{HCHO}} = 3.75 \times 10^{-7} \text{ g} \quad (A4)$$

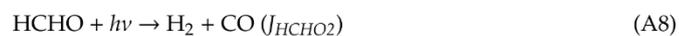
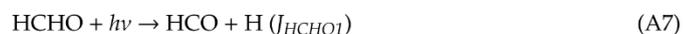
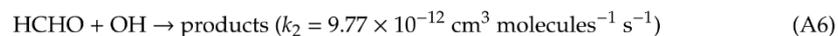
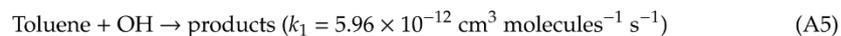
So,  $u_{\text{standard}} = 3.85 \times 10^{-7}$  g and  $k = 7.70 \times 10^{-7}$  g. The expanded uncertainty is 10.3%.

## Appendix B Chemical-Kinetics-Based Calculation for Formaldehyde Sources

### Appendix B.1 Estimation of Primary and Anthropogenic/Biogenic Sources of HCHO

#### Appendix B.1.1 Anthropogenic Emissions

$[\text{HCHO}]_{\text{primary anthropogenic}}$  is the primary anthropogenic contribution of HCHO. This term was deduced using toluene as an anthropogenic tracer. The formula is the result of chemical kinetic equations:



Using the chemical degradation equation, we obtain

$$\frac{d[\text{toluene}]}{dt} = -k_1 \times [\text{toluene}] \times [\text{OH}] \quad (A9)$$

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = -k_2 \times [\text{HCHO}] \times [\text{OH}] - J_{\text{HCHO}} \times [\text{HCHO}]. \quad (A10)$$

Integrating these equations produces

$$[\text{toluene}]_t = [\text{toluene}]_0 \times e^{-k_1[\text{OH}]t} \quad (A11)$$

$$[HCHO]_t = [HCHO]_0 \times e^{-(k_2[OH] - J_{HCHO})t} \quad (A12)$$

We deduced

$$\frac{[HCHO]_t}{[toluene]_t} = \frac{[HCHO]_0}{[toluene]_0} \times e^{((k_1 - k_2)[OH] - J_{HCHO})t} \quad (A13)$$

We obtained

$$[HCHO]_t = [HCHO]_{primary anthropogenic} = \rho \times [toluene]_t \times e^{((k_1 - k_2)[OH] - J_{HCHO})t} \quad (A14)$$

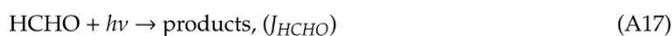
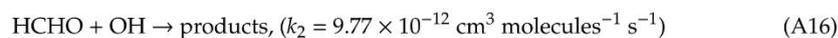
where  $\rho = \frac{[HCHO]_0}{[toluene]_0}$  is 5 molecules  $\text{cm}^{-3}$  as recorded by Zhang et al. [66] in Beijing and  $\rho = 4.5 \pm 0.8$  in this study, which is the ratio of formaldehyde concentration to toluene concentration in urban sites;  $t$  is the biogenic atmospheric transport time in seconds;  $k_1$  and  $k_2$  are formaldehyde and toluene constant reactivity with the OH radical, respectively [66];  $[OH]$  is the concentration of OH radicals, whose principal source is traffic (Section 3.3.3):

$$[OH] \times t = \frac{\ln\left(\frac{[toluene]}{3 \times [benzene]}\right)}{(k_{benzene} - k_1)} \quad (A15)$$

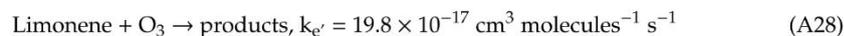
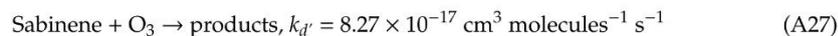
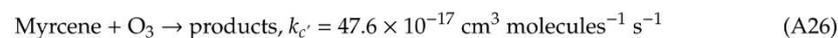
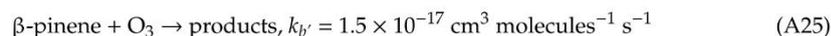
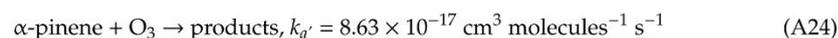
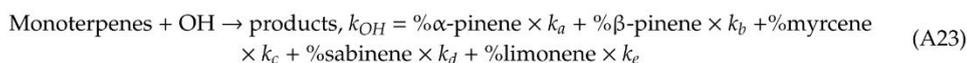
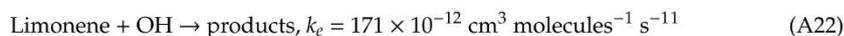
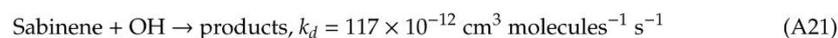
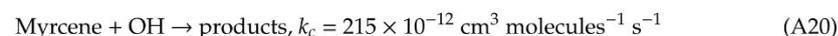
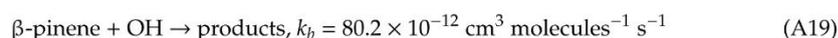
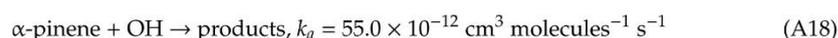
where  $k_1 = 5.96 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{benzene} = 1.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $J_{HCHO}$  ( $= J_{HCHO1} + J_{HCHO2}$ ) is the photolysis rate of formaldehyde deduced by the tropospheric and ultraviolet-visible radiation (TUV) model on the National Center for Atmospheric Research website (NCAR).

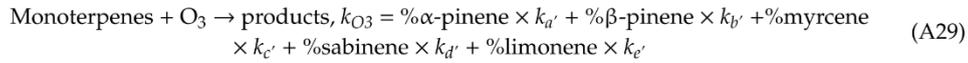
#### Appendix B.1.2 Biogenic Emissions

The primary biogenic term of HCHO was deduced from the constant of photolysis and from the oxidation equations of formaldehyde.



We considered the reaction of monoterpenes with the OH radical and O<sub>3</sub>:





$k_a, k_b, k_c, k_d,$  and  $k_e$  are reported in Table A1 for the calculation of  $k_{\text{OH}}$  and  $k_{\text{O}_3}$ . The percentages of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene, sabinene, and limonene were calculated with the concentration measurements of these compounds.

**Table A1.** Constants of reactivity with OH and O<sub>3</sub> and calculated  $k$  for reaction of monoterpenes with OH radical and O<sub>3</sub>.

Constants (cm <sup>3</sup> ·molecules <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Reaction with OH	Reaction with O <sub>3</sub>
$k_a$	$55.0 \times 10^{-12}$	$8.63 \times 10^{-17}$
$k_b$	$80.2 \times 10^{-12}$	$1.5 \times 10^{-17}$
$k_c$	$215 \times 10^{-12}$	$47.6 \times 10^{-17}$
$k_d$	$117 \times 10^{-12}$	$8.27 \times 10^{-17}$
$k_e$	$171 \times 10^{-12}$	$19.8 \times 10^{-17}$
$k$ (calculated)	$k_{\text{OH}} = 1.625 \times 10^{-12}$	$k_{\text{O}_3} = 2.586 \times 10^{-16}$

Tableau III-1- 4 : Table A1, constant reactivity with OH and OH for  $k$  constants.

With this chemical kinetic equation, we obtained

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = -k_2 \times [\text{HCHO}] \times [\text{OH}] - J_{\text{HCHO}} \times [\text{HCHO}] \quad (\text{A30})$$

$$\frac{d[\text{monoterpenes}]}{dt} = -k_{\text{OH}} \times [\text{monoterpenes}] \times [\text{OH}] - k_{\text{O}_3} \times [\text{monoterpenes}] \times [\text{O}_3] \quad (\text{A31})$$

The integrating of these equations gives

$$[\text{monoterpenes}]_t = [\text{monoterpenes}]_0 \times e^{-(k_{\text{OH}}[\text{OH}] - k_{\text{O}_3}[\text{O}_3])t} \quad (\text{A32})$$

$$[\text{HCHO}]_t = [\text{HCHO}]_0 \times e^{-(k_2[\text{OH}] - J_{\text{HCHO}})t} \quad (\text{A33})$$

Then,

$$\frac{[\text{HCHO}]_t}{[\text{monoterpenes}]_t} = \frac{[\text{HCHO}]_0}{[\text{monoterpenes}]_0} \times e^{((k_{\text{OH}} - k_2)[\text{OH}] - k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] - J_{\text{HCHO}})t} \quad (\text{A34})$$

The primary biogenic HCHO was estimated as follows:

$$[\text{HCHO}]_{\text{primary biogenic}} = \Psi \times [\text{terpenes}]_t \times e^{((k_{\text{OH}} - k_2)[\text{OH}] + k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] - J_{\text{HCHO}})t} \quad (\text{A35})$$

where  $\Psi = \frac{[\text{HCHO}]_0}{[\text{monoterpenes}]_0} = 0.129$  [49], which is the formaldehyde concentration to monoterpenes concentration ratio determined by the plant emissions;  $t$  is biogenic transport time in seconds.

$[\text{OH}]$  is the concentration in molecules cm<sup>-3</sup>. The OH concentration was deduced by considering the biogenic sources:

$$[\text{OH}] = \frac{2 \times J_{\text{HCHO}} \times [\text{HCHO}] + J_{\text{O}_3} \times \frac{k_{\beta}}{k_{\alpha}} \times \frac{[\text{O}_3] \times [\text{H}_2\text{O}]}{M_{\text{air}}}}{k_{\text{NO}_2} \times [\text{NO}_2]} \quad (\text{A36})$$

With HCHO, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> concentrations, OH reactivity being constant with O<sub>3</sub> ( $k_{\alpha}$  and  $k_{\beta}$ ) and NO<sub>2</sub> ( $k_{\text{NO}_2}$ ), the molecules number of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> per cm<sup>-3</sup> of air,  $J_{\text{O}_3}$ , and  $J_{\text{HCHO}}$  constants deduced by TUV model,  $M_{\text{air}}$  is the number of molecules of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> per cm<sup>3</sup> of air.  $k_2$  and  $k_{\text{OH}}$  are the OH reaction rate constants and  $k_{\text{O}_3}$  is the reaction rate constant of terpenes.

## Appendix B.2 Estimation of Secondary and Anthropogenic/Biogenic Sources of HCHO

## Appendix B.2.1 Anthropogenic Emissions

The secondary anthropogenic HCHO could not be quantified because several compounds can form formaldehyde. So, it was deduced with

$$\begin{aligned} [\text{HCHO}]_{\text{secondary anthropogenic}} &= [\text{HCHO}]_{\text{measured}} - [\text{HCHO}]_{\text{primary anthropogenic}} \\ &= -[\text{HCHO}]_{\text{primary biogenic}} - [\text{HCHO}]_{\text{secondary biogenic}} \end{aligned} \quad (\text{A37})$$

## Appendix B.2.2 Biogenic Emissions

The secondary biogenic term of HCHO was estimated from the contribution of isoprene and monoterpenes oxidation. The term is expressed as follows:

$$[\text{HCHO}]_{\text{biogenic secondary}} = [\text{HCHO}]_{\text{isoprene}} + [\text{HCHO}]_{\text{monoterpenes}} \quad (\text{A38})$$

To calculate the term  $[\text{HCHO}]_{\text{isoprene}}$ , we used percentages of isoprene oxidation product from Carter and Atkinson [77] with the isoprene oxidation reaction:

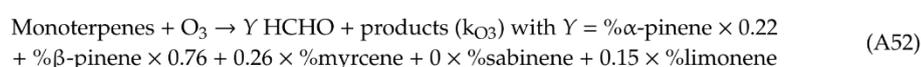
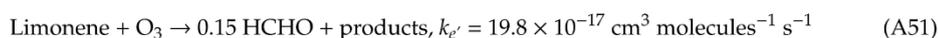
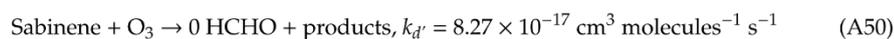
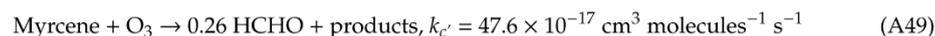
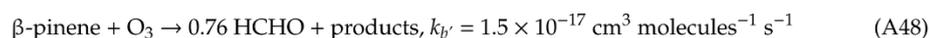
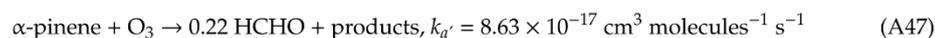
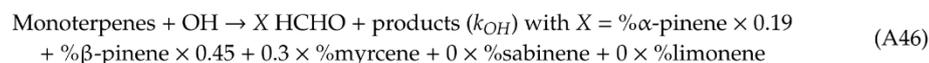
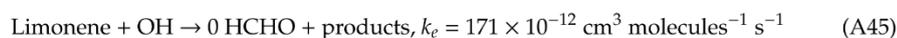
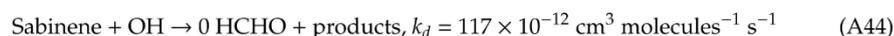
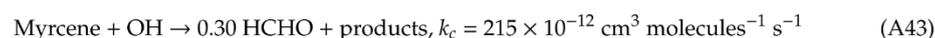
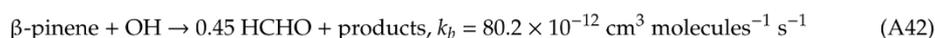
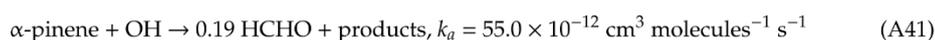
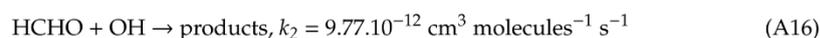


If considering all formaldehyde is formed by the isoprene oxidation, the equation is

$$[\text{HCHO}]_{\text{isoprene}}^{\text{secondary biogenic}} = \frac{Y_{\text{HCHO}}}{Y_{\text{MVK}} + Y_{\text{MACR}}} \times [\text{MVK} + \text{MACR}] = 1.14 \times [\text{MVK} + \text{MACR}] \quad (\text{A40})$$

With  $\frac{\gamma(\text{HCHO})}{\gamma(\text{MVK}) + \gamma(\text{MACR})} = \frac{0.629}{(0.23 + 0.32)} = 1.14$ ,  $\gamma(\text{HCHO})$ ,  $\gamma(\text{MVK})$ , and  $\gamma(\text{MACR})$ , we determined the yields of HCHO, MVK, and MACR.

The second term,  $[\text{HCHO}]_{\text{monoterpenes}}$ , was calculated as follows. The reactions are the same for deducing  $[\text{HCHO}]_{\text{biogenic}}^{\text{primary}}$  but we consider HCHO yields from Atkinson and Arey [46]:



With calculation, we obtained:  $X = 0.56$  and  $Y = 0.84$ .

Equations were obtained:

$$\frac{d[\text{monoterpenes}]}{dt} = -k_{OH} \times [\text{monoterpenes}] \times [\text{OH}] - k_{O_3} \times [\text{monoterpenes}] \times [\text{O}_3] \quad (\text{A53})$$

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = [\text{monoterpenes}] \times (k_{OH} \times X \times [\text{OH}] + Y \times k_{O_3} \times [\text{O}_3]) - k_2 \times [\text{HCHO}] \times [\text{OH}] \quad (\text{A54})$$

Integrating gave

$$[\text{HCHO}] = \frac{[\text{monoterpenes}]_0 \times (k_{OH} \times X \times [\text{OH}] + Y \times k_{O_3} \times [\text{O}_3])}{(k_2 - k_{OH}) \times [\text{OH}] - k_{O_3} \times [\text{O}_3]} \times \left( e^{(k_{OH}[\text{OH}] - k_{O_3}[\text{O}_3])t} - e^{-k_2[\text{OH}]t} \right). \quad (\text{A55})$$

The equation became

$$[\text{HCHO}]_{\text{monoterpenes}} = \frac{(X \times k_{OH}[\text{OH}] + Y \times k_{O_3}[\text{O}_3]) \times [\text{monoterpenes}]_0}{(k_2 - k_{OH})[\text{OH}] - k_{O_3}[\text{O}_3]} \times \left( 1 - e^{((k_{OH} - k_2)[\text{OH}] + k_{O_3}[\text{O}_3])t} \right). \quad (\text{A56})$$

### Appendix B.3 Transport Time Estimation

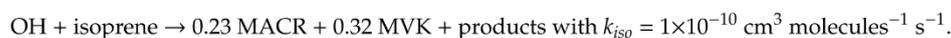
#### Appendix B.3.1 Anthropogenic Transport Time

The transport time of anthropogenic species was estimated from the ratio between the distance of the source and the wind speed.

#### Appendix B.3.2 Biogenic Transport Time

Stroud et al. [78] plotted the kinetic curve of MVK/isoprene and MACR/isoprene to deduce the photochemical age using the  $\frac{[\text{MVK}] + [\text{MACR}]}{[\text{isoprene}]}$  ratio.

With isoprene and products of isoprene oxidation [77]



We obtained

$$\frac{[\text{MVK}] + [\text{MACR}]}{[\text{isoprene}]} = \frac{0,32 \times k_{iso}}{(k_{mvk} - k_{iso})} \times \left( 1 - e^{(k_{iso} - k_{mvk})[\text{OH}]t} \right) + \frac{0,23 \times k_{iso}}{(k_{macr} - k_{iso})} \times \left( 1 - e^{(k_{iso} - k_{macr})[\text{OH}]t} \right). \quad (\text{A57})$$

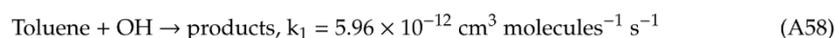
The transport time of biogenic species was deduced from the calculated  $[\text{OH}]_{\text{biog}}$  (Appendix B.4.2). The kinetic curve was plotted and the theoretical ratio was deduced.

### Appendix B.4 OH Radical Concentration

#### Appendix B.4.1 Anthropogenic Emissions

We used measurements of toluene and benzene. With oxidation reactions with the OH radical, we deduced the product  $[\text{OH}] \times t$ . The transport time  $t$  calculation was presented in Section 3.3.2.

Oxidation reactions of benzene and toluene are



We obtained

$$\frac{d[\text{toluene}]}{dt} = -k_1 \times [\text{toluene}] \times [\text{OH}] \quad (\text{A60})$$

$$\frac{d[\text{benzene}]}{dt} = -k_{\text{benzene}} \times [\text{benzene}] \times [\text{OH}] \quad (\text{A61})$$

The integration produces

$$[\text{toluene}]_t = [\text{toluene}]_0 \times e^{-k_1[\text{OH}]t} \quad (\text{A62})$$

$$[\text{benzene}]_t = [\text{benzene}]_0 \times e^{-k_{\text{benzene}}[\text{OH}]t} \quad (\text{A63})$$

The ratio gives

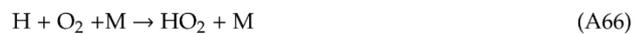
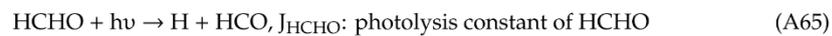
$$\frac{[\text{toluene}]}{[\text{benzene}]} = \frac{[\text{toluene}]_0}{[\text{benzene}]_0} \times e^{(k_{\text{benzene}} - k_1)[\text{OH}]t} \quad (\text{A64})$$

The ratio  $\frac{[\text{toluene}]_0}{[\text{benzene}]_0} = 3$  in urban areas [45], giving

$$[\text{OH}] \times t = \frac{\ln\left(\frac{[\text{toluene}]}{3 \times [\text{benzene}]}\right)}{(k_{\text{benzene}} - k_1)}$$

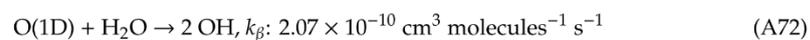
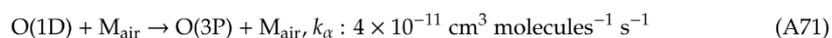
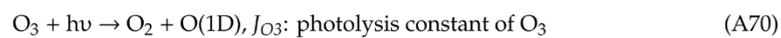
#### Appendix B.4.2 Biogenic Emissions

To estimate OH radical concentration, we used photolysis and oxidation equations:



The OH formation from HCHO is

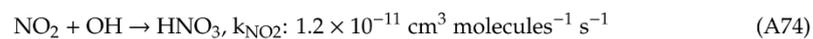
$$\frac{d[\text{OH}]_{\text{HCHO}}}{dt} = 2 \times J_{\text{HCHO}} \times [\text{HCHO}] \quad (\text{A69})$$



The OH formation from O<sub>3</sub> is

$$\frac{d[\text{OH}]_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{k_{\beta}}{k_{\alpha}} \times J_{\text{O}_3} \times \frac{[\text{O}_3] \times [\text{H}_2\text{O}]}{M_{\text{air}}} \quad (\text{A73})$$

where  $M_{\text{air}}$  is the number of molecules of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> per cm<sup>3</sup>.



The consumption of OH by NO<sub>2</sub> is

$$\frac{d[\text{OH}]_{\text{NO}_2}}{dt} = k_{\text{NO}_2} \times [\text{NO}_2] \times [\text{OH}]. \quad (\text{A75})$$

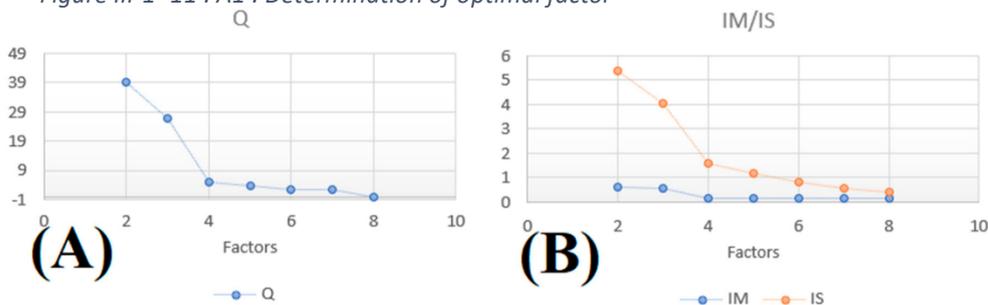
Then, we obtain the following from Equation (5):

$$[OH] = \frac{2 \times J_{HCHO} \times [HCHO] + 2 \times J_{O3} \times \frac{k_{\beta}}{k_{\alpha}} \times \frac{[O_3] \times [H_2O]}{M_{air}}}{k_{NO_2} \times [NO_2]}$$

**Appendix C Determination of the Optimal Factor with the PMF Analysis**

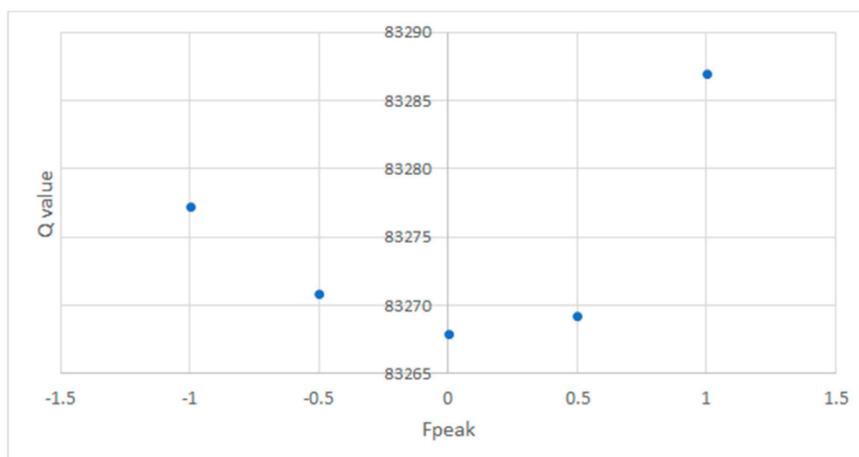
From the  $Q (= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$ ) value with  $i$ -many samples,  $j$  chemical species,  $u$  uncertainties,  $p$  number of factors,  $f$  factor profile of each source, and  $g$  factor contribution, IM and IS are determined for 2 to 8 factors (Figure A1). The optimal factor is determined when the slope is broken. In this study, the step was used for four factors. The correlation between each factor and DISP showed that the optimal solution was five factors.

Figure III-1- 11 : A1 : Determination of optimal factor



**Figure A1.** Determination of optimal factor with the (A) residual sum of squares Q, (B) maximal mean of residual (IM), and maximal standard deviation of residual (IS).

$F_{peak}$  was studied for five factors. The five values used were  $-1, -0.5, 0, 0.5,$  and  $1$  (Figure A2). The best solution is achieved where Q is minimized; here,  $F_{peak}$  was 0.



**Figure A2.** Q value determined for five factors for different  $F_{peak}$ .

Figure III-1- 10 : A2 : Q value determined for five factors for different  $F_{peak}$

## References

1. Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2016; ISBN 9781118947401.
2. Monks, P.S.; Granier, C.; Fuzzi, S.; Stohl, A.; Williams, M.L.; Akimoto, H.; Amann, M.; Baklanov, A.; Baltensperger, U.; Bey, I.; et al. Atmospheric composition change-global and regional air quality. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 5268–5350. [[CrossRef](#)]
3. Matsunaga, S.; Mochida, M.; Kawamura, K. Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 2045–2050. [[CrossRef](#)]
4. Wang, T.; Xue, L.; Brimblecombe, P.; Lam, Y.F.; Li, L.; Zhang, L. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. *Sci. Total Environ.* **2017**, *575*, 1582–1596. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Kesselmeier, J.; Staudt, M. An overview on Emission, Physiology and Ecology. *J. Atmos. Chem.* **1999**, *33*, 23–88. [[CrossRef](#)]
6. Kalogridis, A.-C.; Gros, V.; Bonsang, B.; Sarda-Esteve, R.; Genard, A.-C.; Boissard, C.; Fernandez, C.; Ormeño, E.; Bonnaire, N.; Baisnée, D.; et al. Étude des composés organiques volatils biogéniques émis par une forêt méditerranéenne. *La Météorologie* **2016**, *93*, 42–49. [[CrossRef](#)]
7. Kesselmeier, J.; Kuhn, U.; Wolf, A.; Andreae, M.O.; Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Guenther, A.; Greenberg, J.; De Castro Vasconcellos, P.; et al. Atmospheric volatile organic compound (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4063–4072. [[CrossRef](#)]
8. Wang, J.; Zhang, C.; Zhou, J. Determination and Characteristic Analysis of Atmospheric Non-Methane Hydrocarbons in a Regional Hub City of North China Plain Determination and Characteristic Analysis of Atmospheric Non-Methane Hydrocarbons in a Regional Hub City of North China Plain. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2019**, *223*, 012052. [[CrossRef](#)]
9. Jaars, K.; Beukes, J.P.; Van Zyl, P.G.; Venter, A.D.; Josipovic, M.; Pienaar, J.J.; Vakkari, V.; Aaltonen, H.; Laakso, H.; Kulmala, M.; et al. Ambient aromatic hydrocarbon measurements at Welgegund, South Africa. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 7075–7089. [[CrossRef](#)]
10. Borbon, A.; Gilman, J.B.; Kuster, W.C.; Grand, N.; Chevaillier, S.; Colomb, A.; Dolgorouky, C.; Gros, V.; Lopez, M.; Sarda-Esteve, R.; et al. Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2013**, *118*, 2041–2057. [[CrossRef](#)]
11. Salameh, T.; Afif, C.; Sauvage, S.; Borbon, A.; Locoge, N. Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 10867–10877. [[CrossRef](#)]
12. Keita, S.; Lioussé, C.; Yoboué, V.; Dominutti, P.; Guinot, B.; Assamoi, E.-M.; Borbon, A.; Haslett, S.L.; Bouvier, L.; Colomb, A.; et al. Particle and VOC emission factor measurements for anthropogenic sources in West Africa. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18*, 7691–7708. [[CrossRef](#)]
13. Seco, R.; Peñuelas, J.; Filella, I. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 2477–2499. [[CrossRef](#)]
14. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans & International Agency for Research on Cancer. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*; World Health Organization: Lyon, France, 2006; Volume 88.
15. US Environmental Protection Agency. *2014 National Emissions Inventory, Version 2*; Technical Support Document; US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2018.
16. 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. Impacts of formaldehyde photolysis rates on tropospheric chemistry. *Atmos. Sci. Lett.* **2010**, *11*, 33–38. [[CrossRef](#)]
17. Friedfeld, S.; Fraser, M.; Ensor, K.; Tribble, S.; Rehle, D.; Leleux, D.; Tittel, F. Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 4767–4775. [[CrossRef](#)]
18. Rasmussen, R.; Went, F.W. Volatile organic material of plant origin in the atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1965**, *53*, 215. [[CrossRef](#)]
19. Li, X.; Rohrer, F.; Brauers, T.; Hofzumahaus, A.; Lu, K.; Shao, M.; Zhang, Y.H.; Wahner, A. Modeling of HCHO and CHOCHO at a semi-rural site in southern China during the PRIDE-PRD2006 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 12291–12305. [[CrossRef](#)]

20. Wolfe, G.M.; Kaiser, J.; Hanisco, T.F.; Keutsch, F.N.; De Gouw, J.A.; Gilman, J.B.; Graus, M.; Hatch, C.D.; Holloway, J.; Horowitz, L.W.; et al. Formaldehyde production from isoprene oxidation across NOx regimes. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 2597–2610. [CrossRef]
21. Baray, J.L.; Courcoux, Y.; Keckhut, P.; Portafaix, T.; Tulet, P.; Cammas, J.P.; Hauchecorne, A.; Godin Beekmann, S.; De Mazière, M.; Hermans, C.; et al. Maïdo observatory: A new high-altitude station facility at Reunion Island (21 S, 55 E) for long-term atmospheric remote sensing and in situ measurements. *Atmos. Meas. Tech.* **2013**, *6*, 2865–2877. [CrossRef]
22. Norris, G. *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide*; Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2008. Available online: <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.html> (accessed on 12 December 2018).
23. Yuan, B.; Shao, M.; De Gouw, J.; Parrish, D.D.; Lu, S.; Wang, M.; Zeng, L.; Zhang, Q.; Song, Y.; Zhang, J.; et al. Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2012**, *117*. [CrossRef]
24. Yuan, Z.; Kai, A.; Lau, H.; Shao, M.; Louie, P.K.K.; Liu, S.C.; Zhu, T.; Yuan, C.; Lau, A.K.H.; Shao, M.; et al. Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing. *J. Geophys. Res.* **2009**, *114*. [CrossRef]
25. Vlasenko, A.; Slowik, J.G.; Bottenheim, J.W.; Brickell, P.C.; Chang, R.Y.W.; Maedonald, A.M.; Shantz, N.C.; Sjostedt, S.J.; Wiebe, H.A.; Leaitch, W.R.; et al. Measurements of VOCs by proton transfer reaction mass spectrometry at a rural Ontario site: Sources and correlation to aerosol composition. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2009**, *114*. [CrossRef]
26. Michoud, V.; Sciare, J.; Sauvage, S.; Dusanter, S.; Léonardis, T.; Gros, V.; Kalogridis, C.; Zannoni, N.; Féron, A.; Petit, J.-E.; et al. Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: Sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 8837–8865. [CrossRef]
27. Chan, Y.; Hawas, O.; Hawker, D.; Vowles, P.; Cohen, D.D.; Stelcer, E.; Simpson, R.; Golding, G.; Christensen, E. Using multiple type composition data and wind data in PMF analysis to apportion and locate sources of air pollutants. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 439–449. [CrossRef]
28. Brémaud, P.; Taupin, F. Cloud influence on ozone diurnal cycle in the marine boundary layer at Réunion Island. *Atmos. Res.* **1998**, *47–48*, 285–298.
29. Dufлот, V.; Tulet, P.; Flores, O.; Barthe, C.; Colomb, A.; Deguillaume, L.; Vaïtilingom, M.; Perring, A.; Huffman, A.; Hernandez, M.T.; et al. Preliminary results from the FARCE 2015 campaign: Multidisciplinary study of the forests-gases-aerosols-clouds system on the tropical island of La Réunion. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2019**, *19*, 10591–10618.
30. Lesouëf, D.; Gheusi, F.; Delmas, R.; Escobar, J.; Lesouëf, D.; Delmas, R. Numerical simulations of local circulations and pollution transport over Reunion Island. *Eur. Geosci. Union* **2011**, *29*, 53–69. [CrossRef]
31. Guilpart, E.; Vimeux, F.; Evan, S.; Brioude, J.; Metzger, J.-M.; Barthe, C.; Risi, C.; Cattani, O. The isotopic composition of near-surface water vapor at the Maïdo observatory (Reunion Island, southwestern Indian Ocean) documents the controls of the humidity of the subtropical troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2017**, *122*, 9628–9650. [CrossRef]
32. Clain, G.; Baray, J.-L.; Delmas, R.; Keckhut, P.; Cammas, J.-P. A lagrangian approach to analyse the tropospheric ozone climatology in the tropics: Climatology of stratosphere–troposphere exchange at Reunion Island. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 968–975. [CrossRef]
33. Wang, Y.; Shen, C.; Li, J.; Jiang, H.; Chu, Y. Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS). In *Mass Spectrometry Handbook*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; Volume 109, pp. 605–630. ISBN 9780470536735.
34. Blake, R.S.; Monks, P.S.; Ellis, A.M. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 861–896. [CrossRef]
35. 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.; et al. Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in PTR-MS. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **2019**, *12*, 6193–6208. [CrossRef]
36. Tani, A.; Hayward, S.; Hewitt, C. Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *223–224*, 561–578. [CrossRef]

56. Keller, M.D.; Bellows, W.K.; Guillard, R.R.L. Dimethyl Sulfide Production in Marine Phytoplankton. *ACS Publ.* **1989**, *167*–182. [[CrossRef](#)]
57. Blake, N.J.; Blake, D.R.; Wingenter, O.W.; Sive, B.C.; Kang, C.H.; Thornton, D.C.; Bandy, A.R.; Atlas, E.; Flocke, F.; Harris, J.M.; et al. Aircraft measurements of the latitudinal, vertical, and seasonal variations of NMHCs, methyl nitrate, methyl halides, and DMS during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res. Atmos.* **1999**, *104*, 21803–21817. [[CrossRef](#)]
58. Holzinger, R.; Warneke, C.; Hansel, A.; Jordan, A.; Lindinger, W.; Scharffe, D.H.; Schade, G.; Crutzen, P.J. Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 1161–1164. [[CrossRef](#)]
59. de Gouw, J.A.; Warneke, C.; Parrish, D.D.; Holloway, J.S.; Trainer, M.; Fehsenfeld, F.C. Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN) in the atmosphere. *J. Geophys. Res. D Atmos.* **2003**, *108*, 1–8. [[CrossRef](#)]
60. Tuazon, E.C.; Atkinson, R. 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.* **1990**, *22*, 1221–1236. [[CrossRef](#)]
61. Monson, R.K.; Jaeger, C.H.; Adams, W.W.; Driggers, E.M.; Silver, G.M.; Fall, R. Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature. *Plant Physiol.* **1992**, *98*, 1175–1180. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
62. 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. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625–4055. [[CrossRef](#)]
63. Zhou, X.; Lee, Y.-N.; Newman, L.; Chen, X.; Mopper, K. Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1996**, *101*, 14711–14719. [[CrossRef](#)]
64. Neitzert, V.; Seiler, W. Measurements of formaldehyde in clean air. *Geophys. Res. Lett.* **1981**, *8*, 79–82. [[CrossRef](#)]
65. de Blas, M.; Ibáñez, P.; García, J.A.; Gómez, M.C.; Navazo, M.; Alonso, L.; Durana, N.; Iza, J.; Gangoiti, G.; de Cámara, E.S. Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde and non-methane volatile organic compounds in a rural background area. *Sci. Total Environ.* **2019**, *647*, 862–877. [[CrossRef](#)]
66. Zheng, J.; Zhang, R.; Garzón, J.P.; Huertas, M.E.; Levy, M.; Ma, Y.; Torres-Jardón, R.; Ruiz-Suárez, L.G.; Russell, L.; Takahama, S.; et al. Measurements of formaldehyde at the U.S.–Mexico border during the Cal-Mex 2010 air quality study. *Atmos. Environ.* **2013**, *70*, 513–520. [[CrossRef](#)]
67. Oku, H.; Inafuku, M.; Takamine, T.; Nagamine, M.; Saitoh, S.; Fukuta, M. Temperature threshold of isoprene emission from tropical trees, *Ficus virgata* and *Ficus septica*. *Chemosphere* **2014**, *95*, 268–273. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
68. Kotzias, D.; Konidari, C.; Sparta, C. Volatile carbonyl compounds of biogenic origin. Emission and concentration in the atmosphere. In *Biogenic Volatile Organic Carbon Compounds in the Atmosphere*; SPB Academic Publishing: Amsterdam, The Netherlands, 1997; pp. 67–78.
69. Koppmann, R. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. In *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*; Blackwell Pub.: Oxford, UK, 2007; pp. 1–500. ISBN 9781405131155.
70. Millet, D.B.; Guenther, A.; Siegel, D.A.; Nelson, N.B.; Singh, H.B.; de Gouw, J.A.; Warneke, C.; Williams, J.; Eerdekens, G.; Sinha, V.; et al. Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 3405–3425. [[CrossRef](#)]
71. Yáñez-Serrano, A.M.; Nölscher, A.C.; Bourtsoukidis, E.; Derstroff, B.; Zannoni, N.; Gros, V.; Lanza, M.; Brito, J.; Noe, S.M.; House, E.; et al. Atmospheric mixing ratios of methyl ethyl ketone (2-butanone) in tropical, boreal, temperate and marine environments. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 10965–10984. [[CrossRef](#)]
72. Perry, R.; Gee, I.L. Vehicle emissions in relation to fuel composition. *Sci. Total Environ.* **1995**, *169*, 149–156. [[CrossRef](#)]
73. Lacaux, J.P.; Loemba-Ndembi, J.; Lefeuvre, B.; Cros, B.; Delmas, R. Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the African equatorial forest. *Atmos. Environ. Part A. Gen. Top.* **1992**, *26*, 541–551. [[CrossRef](#)]
74. Baudic, A.; Gros, V.; Sauvage, S.; Locoge, N.; Sanchez, O.; Sarda-Estève, R.; Kalogridis, C.; Petit, J.-E.; Bonnaire, N.; Baisnée, D.; et al. Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France). *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 11961–11989. [[CrossRef](#)]
75. Peters, R. The determination of terpenes in forest air. *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 2413–2419. [[CrossRef](#)]



## **Partie 2:**

*High resolution dynamical analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) measurements during the BIO-MAÏDO field campaign (Réunion Island, Indian Ocean)*

*En révision pour le journal JGR*



High resolution dynamical analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) measurements during the  
BIO-MAÏDO field campaign (Réunion Island, Indian Ocean)

In review to JGR

**M. Rocco<sup>1,\*</sup>, J.L. Baray<sup>1,2</sup>, A. Colomb<sup>1</sup>, A. Borbon<sup>1</sup>, P. Dominutti<sup>1</sup>, P. Tulet<sup>3,6</sup>, C. Amelynck<sup>4,5</sup>, N. Schoon<sup>4</sup>, B. Verreyken<sup>6</sup>, V. Duflot<sup>7</sup>, V. Gros<sup>8</sup>, R. Sarda-Esteve<sup>8</sup>, G. Péris<sup>9</sup>, C. Guadagno<sup>9</sup>, and M. Leriche<sup>1,10</sup>.**

<sup>1</sup> Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), UMR 6016, Université Clermont Auvergne, CNRS, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup> Observatoire de Physique du Globe de Clermont Ferrand (OPGC), UAR 833, Université Clermont Auvergne, CNRS, 63000, Clermont-Ferrand, France

<sup>3</sup> Laboratoire d'Aérodynamique (LAERO), UMR 5560, Université Paul Sabatier, CNRS, Toulouse, France

<sup>4</sup> Royal Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB), B-1180 Brussels, Belgium

<sup>5</sup> Department of chemistry, Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium

<sup>6</sup> National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Chemical Sciences Laboratory (CSL), 80305 Boulder, CO, USA

<sup>7</sup> Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones (LACy), UMR 8105, Université de la Réunion, CNRS, Météo-France, 97715 Saint-Denis, Réunion Island, France

<sup>8</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), UMR 8212, CEA, CNRS, Université Versailles Saint Quentin, 91198 Gif-sur-Yvette, France

<sup>9</sup> ATMO-Réunion, 97438 Sainte-Marie, Réunion Island, France

<sup>10</sup> Centre pour l'étude et la simulation du climat à l'échelle régionale (ESCER), Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada

Corresponding author: Manon Rocco ([manon.rocco@univ-reunion.fr](mailto:manon.rocco@univ-reunion.fr))

**Key Points:**

- Meso-CAT model show dynamical connections between 2 sites of the western slope of Réunion Island
- Coupling of air masses with the Corine Land Cover – 2018 register show that the origin of backward trajectories is biogenic area (3 - 46 %) and cultures areas (1 – 17%)

## Abstract

This study presents a high-resolution dynamical analysis of Volatile Organic Compound (VOC) concentrations measured from 11 March to 4 April 2019 at Réunion Island during the BIO-MAÏDO (Bio-physicochemistry of tropical clouds at Maïdo: processes and impacts on secondary organic aerosols formation) campaign. We detail the dynamical and chemical processes that govern atmospheric VOC concentrations at two targeted sites of the western slope of Réunion Island: Petite France, PF, 950 m above sea level (a.s.l.) and Maïdo Observatory, MO, 2150 m a.s.l. A dynamical connection between PF and MO is found during 4 selected days: 28 and 31 March, 1 and 3 April. Trajectory calculations using the coupling of Meso-CAT (100 m horizontal resolution of Meso-NH high-resolution non-hydrostatic model and the CAT trajectory model) Lagrangian transport model showed that air masses were dynamically linked between the two measurements sites for 19% of the time during the complete campaign. Trajectories from the Meso-CAT model combined with the Corine Land Cover-2018 register shows that backward-trajectories are frequently located above biogenic area (mixed forest, 3 – 46 % of total number trajectory point) and cultures area (e.g. sugar cane plantation, 1 – 17 %). Regarding VOCs concentrations, air masses coming from downhill MO are associated with significant measured concentrations of isoprene, isoprene oxidation products and benzene. Averaged concentration daytime ratios of isoprene and isoprene oxidation products from PF to MO are  $0.73 \pm 1.01$  and  $0.26 \pm 0.26$  respectively illustrating a loss of these VOCs due to deposition, oxidation, or possibility dilution on clouds.

## 1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere are fundamental in atmospheric chemical oxidation processes and are involved in health and climate impacts (Rumchev, Brown and Spickett, 2007; Mellouki, Wallington and Chen, 2015; Seinfeld and Pandis, 2016). These gases have biogenic and anthropogenic sources. They play an important role in atmospheric chemistry in ozone and secondary organic aerosol (SOA) formation (J Kesselmeier and Staudt, 1999; Sillman, 2002; Ahern *et al.*, 2019; Ylisirniö *et al.*, 2020) The SOA can act as cloud condensation nuclei (CCN) leading to cloud formation (VanReken *et al.*, 2005; Andreae and Rosenfeld, 2008) the climatic impact of which is not-well known to date. A better understanding of the chemical processes governing the concentrations of these compounds is fundamental to improve air quality and climate modeling.

The campaign of the BIO-MAÏDO (Bio-physicochemistry of tropical clouds at Maïdo (2150 m a.s.l.): processes and impacts on secondary organic aerosols formation) project took place in March-April 2019 at Réunion Island. The main objective of this project is to better understand the chemical and biological multiphase mechanisms that control the SOA formation. Réunion Island is an ideal site for studying the formation of SOA and their role in the cloud formation. Indeed, the island presents a tropical climate and strong slopes. Multiple studies detailed dynamic local circulations at Réunion Island (Lesouëf *et al.*, 2011, 2013; Foucart *et al.*, 2018). With high temperatures and strong sunlight, tropical climates favor the emission of biogenic VOCs

(BVOCs) such as isoprene, and terpenes which may lead to formation of SOA from low vapor pressure oxidation products (Rinne *et al.*, 2002). Combined with the high-altitude difference conditions, air masses are cooling when they are advected with anabatic winds strengthened by sea breeze phenomenon and play a large role in the formation of clouds. Furthermore, increase of the height of the planetary boundary layer (PBL) is observed during the day (Garratt, 1992) which can bring VOC to the summit of the mountain. It was shown that clouds play a role in the variation of the altitude of the PBL and yield to a reduction of its altitude (Davis *et al.*, 2020). Nighttime, the ground becomes cooler and air masses are going downhill (Monti *et al.*, 2002).

The Maïdo observatory; MO (Baray *et al.*, 2013) is an ideal place to perform coupled dynamical and chemical atmospheric studies in a tropical mountain island context. In 2015, a first field campaign (FARCE, forest–gas–aerosol–cloud system, Duflot *et al.*, 2019) took place with goal to study interactions between the forest and the atmosphere. The analysis of measurements obtained, together with the use of the 3D non hydrostatic high resolution Meso-NH model (Lafore *et al.*, 1998; Lac *et al.*, 2018); showed that BVOCs are transported along the slope to the MO and play a large role in the formation of SOA. In the continuation of this study, the sources of formaldehyde have been characterized during the OCTAVE (oxygenated compounds in the tropical atmosphere: variability and exchanges) campaign in 2018 (Rocco *et al.*, 2020). The impact of meso-scale transport features at Réunion Island has also been studied using an operational numerical weather prediction model, FLEXPART-AROME developed in the framework of the OCTAVE project (Verreyken, Brioude and Evan, 2019). This model has then been used to qualify the impact of meso-scale transport towards MO to study biomass burning plumes, and to discuss temporal variations of VOC concentrations at the observatory (Verreyken *et al.*, 2020, 2021).

Main objectives of the BIO-MAÏDO campaign are to characterize the atmospheric dynamic processes and cloud formation along the slope of the MO, to characterize the chemical composition of the air masses and of cloud water, to identify chemical sources and to determine case studies for OD and 3D modeling. The set up during the BIO-MAÏDO campaign consisted of five measurement sites at different altitudes (Petite France, 950 m a.s.l.; Domaine des Orchidées Sauvages, 1250 m a.s.l.; Maïdo hostel, 1400 m a.s.l.; Piste Oméga, 1750 m a.s.l. and the Maïdo observatory, 2200 m a.s.l.) with the purpose to measure a comprehensive dataset of chemical, physical and biological variables in the atmosphere (<https://lacy.univ-reunion.fr/activites/programmes-de-recherche/bio>). The present study is part of the chemical characterization of air masses and chemical sources identification.

To fulfill these objectives, the concentrations of VOCs obtained during the BIO-MAÏDO campaign are analyzed by proton-transfer-reaction mass-spectrometry (PTR-MS) instruments in two of the five measurement sites: Petite France (PF, 950 m a.s.l.) and the Maïdo observatory (MO, 2200 m a.s.l.) and linked to trajectories of

Meso-CAT model, which is the coupling of Meso-NH and CAT (Computing Atmospheric Trajectory Tool, new version of the Lagrangian LACYTRAJ model (Clain *et al.*, 2010)) models in various spatial domains having different sizes and resolutions (Figure 1). The objective of this study is to explain the variations of VOC concentrations at the two selected sites by characterizing the atmospheric dynamics and the Land Cover Footprint obtained by coupling high resolution forward and backward trajectories and the Corine Land Cover register (Géoportail, <https://www.geoportail.gouv.fr/>, last accessed on 3 June 2021). In the first part of this article, material and methods are presented including the characteristics of Meso-CAT. In the second part, we present a coupled chemical-dynamical analysis of the campaign, focusing on 4 selected days : 28 and 31 March, and 1 and 3 April, when the two sites present a dynamical connection according to the Meso-CAT simulations.

## 2. Materials and Methods

On-line VOC measurements have been performed from 11 March to 4 April 2019 at PF specifically for BIO-MAÏDO. These measurements complement the 2-years long-term measurements performed at MO between October 2017 and November 2019 in the framework of the PCTAVE project. Meso-NH simulations were used to calculate high resolution backward and forward trajectories with the Meso-CAT model on the period from 26 March to 6 April. We provide a short description of the instrumental set-up, which is similar to the one deployed during the OCTAVE campaign (<https://octave.aeronomie.be/index.php>, last accessed on 29 April 2021), and has been described elsewhere (Rocco *et al.*, 2020; Verreyken *et al.*, 2021).

### 2.1 Sampling sites of VOCs

PF is a village located in a mixed rural and urban area located with almost 100 000 inhabitants (distributed on large commune of St-Paul, 2018, INSEE), at almost the top of the mixing boundary layer (MBL) during the night and in the MBL during the day. The mobile laboratory was installed near a meadow uphill from the village alongside the road towards Maïdo. MO is a remote altitude site located in a convergence layer of two distinct regimes: local upslope and downslope winds resulting in thermodynamic processes and complex and variable local air circulation patterns.

Réunion Island is located in a region with strong south-easterly winds. The island represents a great obstacle due to its steep topography and high elevation of the mountains (Piton des Neiges, 3070 m a.s.l.; Piton de la Fournaise, 2632 m a.s.l.). The trade winds facing the South-Eastern part of the island are separated into two flows along the coast of the island and are accelerated (Venturi effect), while in the north-west side of the island, there is a recirculating flow called "return flow" or counter-flow (Lesouëf *et al.*, 2011). During the daytime, the heating of the surface by solar radiation induces upward transport of air masses along the island surface (anabatic winds) which are coupled with the sea-breeze phenomenon. Upslope transport cooled down the air due to the change in altitude. This forced cooling leads to the formation of clouds on a near-

daily basis. During the night, the phenomenon reverses and katabatic winds and land breeze processes become prevalent (Garratt, 1992; Monti *et al.*, 2002; Davis *et al.*, 2020). During the daytime, MO is mostly located in the planetary boundary layer (PBL) while at night, air masses arriving to the observatory originate mostly from the free troposphere.

The meteorological parameters (temperature, humidity, pressure...) have been measured at the two sites. Wind speed and direction have been measured in both sites using a Vaisala sensor (Vaisala, Helsinki, Finland, <https://www.vaisala.com/>). The meteorological parameters have been recorded by an automatic weather system (AWS).

## 2.2 Meso-CAT: A coupling of Meso-NH and CAT models

CAT (Computing Advection-interpolation of atmospheric parameters and Trajectory tool, Baray *et al.*, 2020) is an atmospheric tracer trajectory/advection/interpolation tool, which allows the calculation of a large number of trajectories, using the global analysis ECMWF product ERA-5 coupled with topography matrices on 2 arcmin resolution grid (Bezděk and Sebera, 2013). CAT has already been used to determine statistics of air masses arriving at the Puy de Dôme observatory (Baray *et al.*, 2020) and to classify clouds in association with chemical measurements in cloud water (Renard *et al.*, 2020).

Meso-NH is a non-hydrostatic mesoscale atmospheric model, which has been jointly developed by Laboratoire d'Aérodynamique (LAERO, UMR 5560 UPS/CNRS) and Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM, UMR 3589 CNRS/Météo-France) (Lac *et al.*, 2018; <http://mesonh.aero.obs-mip.fr/mesonh54/Welcome>). Meso-NH simulates small scale (LES type, horizontal resolution of a few meters) to synoptic scale atmospheric parameters (horizontal resolution of several tens of kilometres) and can be run in a two-way nested mode involving up to 8 nesting stages. Surface fluxes are computed by a coupling between Meso-NH and the surface model SURFEX (Masson *et al.*, 2013). Several parameterisations of cloud microphysics are available in Meso-NH. In this study, the ICE-3 module is used (Lafore *et al.*, 1998; Pinty and Jabouille, 1998; Lac *et al.*, 2018). The Meso-NH model has already been used to characterize air masses above Réunion Island at 500 m resolution during the FARCE campaign (Duflot *et al.*, 2019).

The Meso-NH configuration used in the present work includes three nested domains at the horizontal resolutions 100, 500 and 2000 m (Figure 1). The small domain (100 m resolution) covers only a small area of about 5 km around the measurement sites. The two largest domains (500 m and 2 km resolution) cover the entire island. The initial and boundary conditions for meteorology were provided by the AROME operational high-resolution analysis with a horizontal and temporal resolution of 2.5 km and 6 h, respectively.

All the three domains include 72 vertical points, with a vertical stretched resolution decreasing with height, from a few meters (near the ground level) up to 1 km (from 8 km above sea level to the top of the domain).

The temporal resolution of the model for the three domains ranges between 0.5 s and 300 s depending on their size.

For this work, we developed Meso-CAT, a new version of CAT, which assimilates high resolution atmospheric parameters and topography from Meso-NH outputs to compute forward and backward trajectories (Figure III-2- 1).

Two types of trajectories are computed: the first makes use of the domain at 100 m resolution documenting the very local dynamical connection between the measurement sites, and the second is based on the domain at 500 m resolution documenting the dynamics of air masses at a larger scale.

All trajectory sets consist of trajectories, distributed in a cube around the measurement site. The dimensions of the starting domain are about 500 m (or 100 m for precision plots) horizontally and 50 m vertically above ground level. Trajectory points have been calculated with a temporal resolution of 5 minutes (interval for which the position of a parcel is computed) for 12 hours. This time resolution has been estimated as the best compromise to study the origins of air masses. Humidity and cloud mixing ratio (kg/kg) have been interpolated on all trajectory points.

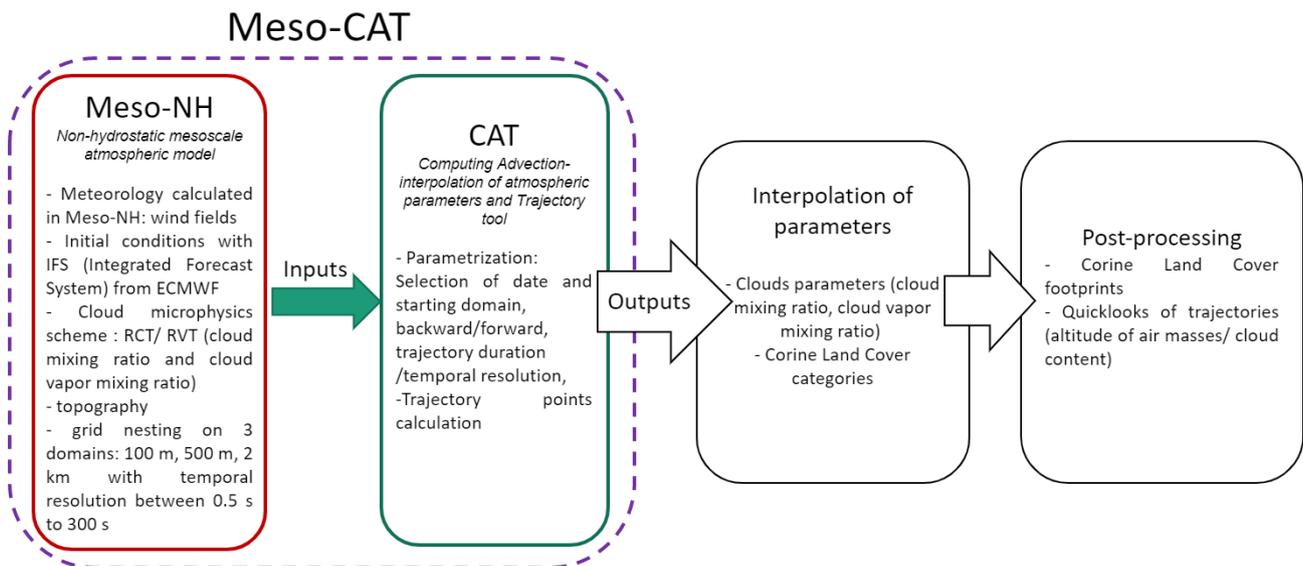


Figure III-2- 1: Flowchart of Meso-CAT model resulting from the coupling of Meso-NH and CAT models.

Land cover footprint (industrial, oceanic, biogenic or urban) is estimated by interpolating the type of ground surface below each trajectory point obtained from the Corine Land Cover-2018 data (Géoportail, <https://www.geoportail.gouv.fr/>). The register spatial resolution is around 70 m. The calculation of the relative land cover footprint is based on trajectory points located below 500 m above ground level since air masses located above this altitude are not very sensitive to surface emissions. This threshold has already been used in Dominutti et al., (2021). Figure III-2- 2 shows the Corine Land Cover-2018 map and land use categories detailed in the register.

In this study, the categories are grouped in five classes and used to analyze the origins of air masses: oceanic, anthropogenic, cultures, natural vegetation and other. The “other” category comprises land cover such as bare rocks, estuaries, beaches or inland marshes. The anthropogenic category groups traffic, urban, industrial and harbor areas. Trajectory points located above 500 m are classified in a 6<sup>th</sup> “upper altitude” category which correspond to points which is considered to be not sensitive to surface emissions. After this interpolation, a percentage of trajectory points associated to the categories is calculated for each trajectory set.

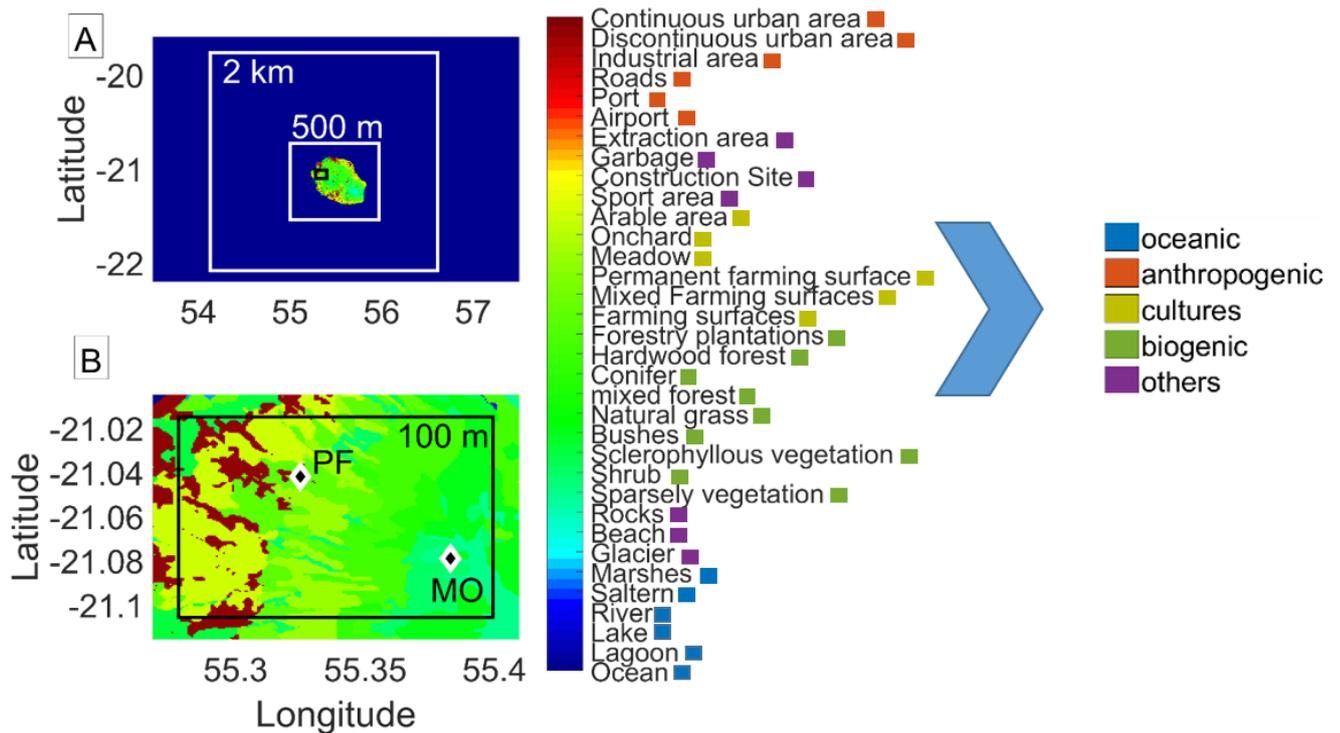
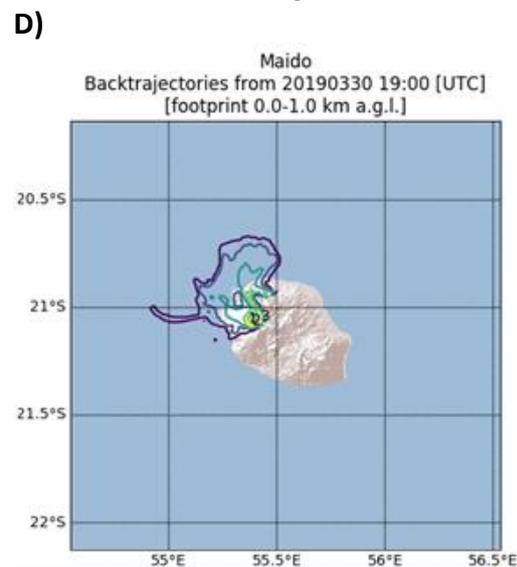
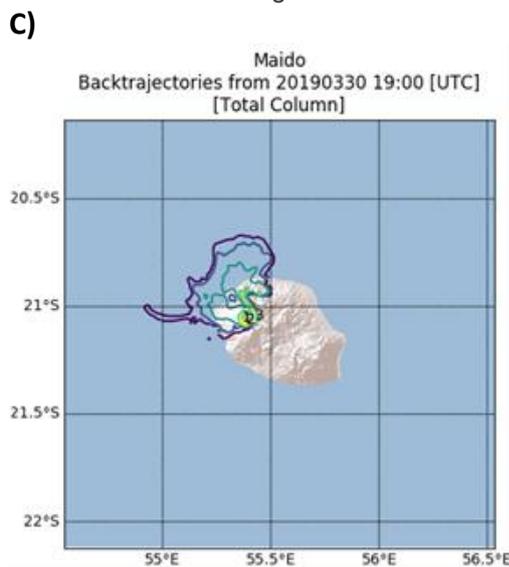
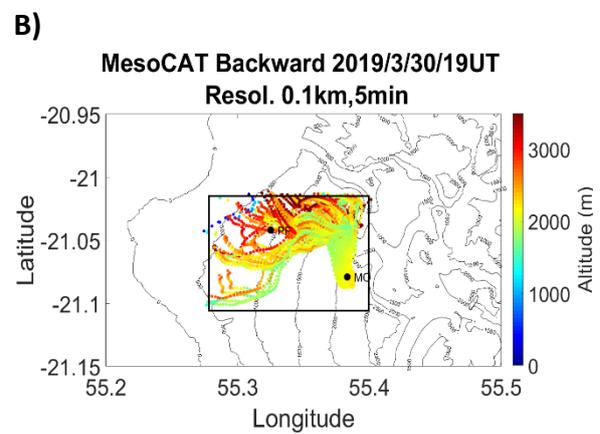
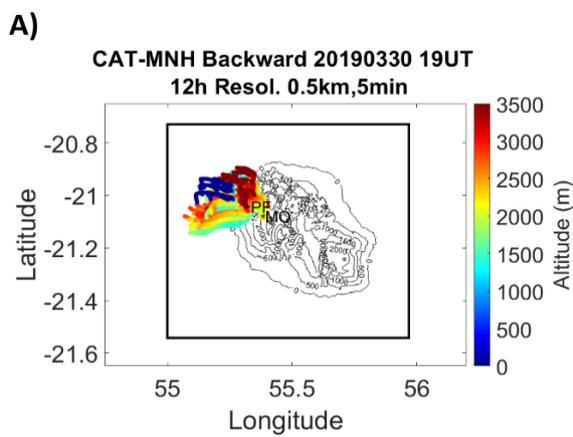


Figure III-2- 2 : A: Corine Land Cover-2018 map of Réunion island. The colormap is based on the Corine category numbers and the white rectangles show the limits of the Meso-NH domains. All categories are grouped in oceanic, anthropogenic, cultures, biogenic and others categories. B: Location of the measurement sites: Petite France (PF, 950 m a.s.l.) and Maïdo observatory (MO, 2200 m a.s.l.). The black rectangle indicates the limits of the high resolution (100 m) Meso-NH domain.

Figure 3 shows 12 hours Meso-CAT backward trajectories compared with FLEXPART-AROME (initialized with AROME at 2.5 km horizontal resolution, Verreyken et al., 2019) and HYSPLIT (user-friendly model to compute air parcel trajectories, here initialized with GDAS at 1° resolution and GFSG at 0.5° resolution, [https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php), Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015) for 30 March at 19h UT. For this example, both FLEXPART-AROME backward trajectories (total column and footprint 0-1 km above ground level Figure 3C and D) agree well with Meso-CAT at 500 m spatial resolution (Figure 3A). The local counter flow (air masses advected from northwest of the island, see section 2.1.) is well reproduced by the two models. The FLEXPART-AROME backward trajectory for total column is almost identical to the one with the footprint between 0 and 1 km indicating that almost all the trajectories are close to the ground. In contrast, Meso-CAT shows some trajectories above 3 km. This difference could be due to the different

resolution of wind field (500 m vs 2.5 km). HYSPLIT (Figures 3E) present different large-scale origin of air masses depending on meteorological data used. Unsurprisingly, because of the low resolution of GDAS, the local dynamical circulations cannot be simulated with HYSPLIT whatever the resolution of wind data. The fact that the starting altitude of the HYSPLIT trajectories is 2200 m above ground level with GDAS at 1° and 1719 m with GFSG at 0.5° implies that, given the spatial resolution of wind input data, the MO (2200 m a.s.l) corresponds to a point of grid at the sea level at 1° and at 656 m above sea level at 0.5°. Furthermore, the origin of the wind is not the same at 0.5° and 1° increasing the uncertainty on the wind origin of these trajectories. This implies that HYSPLIT with GFSG at 0.5° and GDAS at 1° cannot be used to study the variation of winds at small scales. These comparisons show that Meso-CAT is useful to study air masses at small scale but covering the entire island in the domain at 500 m resolution and at very small scale in the domain at 100 m resolution.



**E)**

**F)**

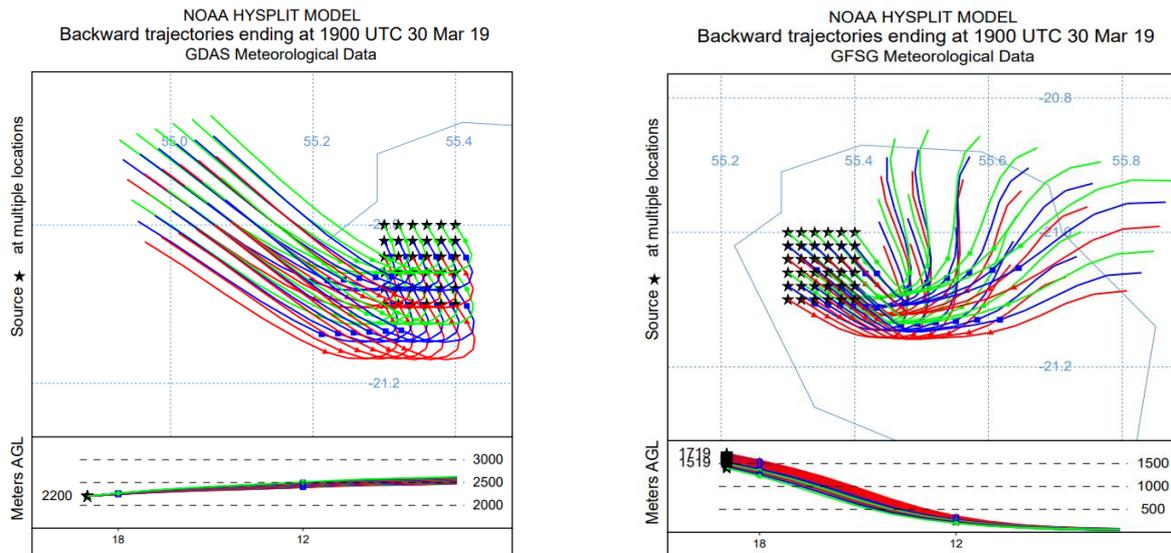


Figure III-2- 3 : Backward trajectories from the Maïdo observatory computed with (A) Meso-CAT at 500 m spatial resolution, (B) Meso-CAT at 100 m spatial resolution, (C) FLEXPART-AROME at 2.5 km horizontal resolution and considering total column (D) FLEXPART-AROME at 2.5 km horizontal resolution and considering 0-1 km above the ground level and (E) Hysplit with GDAS at 1° and (F) Hysplit with GFSG at 0.5°.

### 2.3 Online measurements of VOCs by PTR-MS: proton-transfer-reaction mass-spectrometry

Proton-transfer-reaction mass-spectrometry is a well-known technique used for measuring in-situ VOC concentrations (Blake et al., 2009; Lindinger et al., 1998). The technique is based on the proton transfer reaction of  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions with VOCs in the drift tube reactor of the instrument, resulting in the protonated VOC for VOCs with a proton affinity higher than the one of water vapor. Primary and product ions are mass-separated in a quadrupole mass spectrometer before being detected by a secondary electron multiplier. VOC mixing ratios are obtained by dividing the background-subtracted ion signals by the corresponding calibration coefficients. Data from two high-sensitivity PTR-MS instruments (hs-PTR-MS, Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) were used for the present study. One of them was located at MO and deployed by the Royal Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB) to provide a long-term series of VOC measurements in the framework of the OCTAVE project (<https://octave.aeronomie.be/index.php>). The other PTR-MS instrument was located at PF and provided by the Laboratoire des Sciences, du Climat et de l'Environnement (LSCE).

The methodology for both PTR-MS instruments has been explained and detailed in the following subsections:

#### 2.3.1. BIRA PTR-MS

The following VOCs species were measured continuously by the BIRA PTR-MS: formaldehyde ( $m/z$  31) methanol ( $m/z$  33), acetonitrile ( $m/z$  42), acetaldehyde ( $m/z$  45), formic acid ( $m/z$  47), acetone ( $m/z$  59),

acetic acid ( $m/z$  61), dimethyl sulfide (DMS,  $m/z$  63), isoprene ( $m/z$  69), isoprene oxidation products ( $m/z$  71), benzene ( $m/z$  79), toluene ( $m/z$  93), C8-aromatics ( $m/z$  107), and the sum of monoterpenes (at  $m/z$  81 and  $m/z$  137) with a dwell time of 10 s. Calibrations were performed every 3-4 days with a custom-made calibration unit using an ApelRiemer VOC calibration mixture (ApelRiemer Environmental Inc., USA). Besides the above listed compounds, the calibration bottle contained methyl vinyl ketone (MVK) and methacrolein (MACR) as isoprene oxidation products and limonene to represent the family of monoterpenes. Formic and acetic acid, which were not present in the calibration bottle, were quantified based on first principles and data from the literature (Baasandorj et al., 2015; Verreyken et al., 2021).

During the period of interest, a calibration versus relative humidity was performed on April 2<sup>nd</sup>, 2019 by controlling the humidity of the zero air, in which the calibration gas was diluted, with a dew point generator (LI-COR LI-610, NE, USA). The ion signal at  $m/z$  37 was used as a proxy for air humidity. More details are provided in Verreyken et al. (2021). Detection limits (DL) were calculated as 3 times the standard deviation of the background signals, divided by the calibration factors. The precision of the individual 10s measurements for the different compounds was obtained by taking into account Poisson statistics for the source and product ion counts, as well as statistical errors related to the interpolation of less frequent (every 4 hours) background measurements and calibration factors (every 3-4 days), and the precision of the calibration factors themselves. The error on the compound mixing ratio in the calibration bottle (5% at the  $2\sigma$  level) and the error on the dilution factor of the calibration gas in zero air (1.9%) were considered to determine the systematic error on the mixing ratios.

### 2.3.2. LSCE PTR-MS

For the LSCE PTR-MS, selected VOC species were methanol ( $m/z$  33), acetonitrile ( $m/z$  42), acetaldehyde ( $m/z$  45), acetone ( $m/z$  59), isoprene ( $m/z$  69), isoprene oxidation products ( $m/z$  71), benzene ( $m/z$  79), toluene ( $m/z$  93), C8-aromatics ( $m/z$  107), and monoterpenes ( $m/z$  137) with a dwell time of 5 s per VOC-related mass. Blank measurements were performed every 8 hours. The LSCE PTR-MS was calibrated with a commercial Calibration Gas Unit (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria). This GCU contained an Ionicon VOC mixture containing all monitored VOCs, with the exception of isoprene oxidation products. Calibrations have been performed before and at the end of the campaign. Calibration coefficients from the first calibration have been used to calculate VOC concentration from the start of the campaign to 21 March and the second set of calibration coefficients have been used from 22 March until the end of the campaign. The choice of these two periods have been made because of the re-start of the PTR-MS on March 22 after a measurement interruption due to an electrical power shutdown on March 21. The relative difference between these 2 calibrations is 11.9%, 2.9%, 2.0%, 8.4%, and 3.8% for methanol, acetaldehyde, acetone, isoprene and benzene, respectively. The influence of humidity was not considered in the calibration, as this

instrument was shown to present very similar results with dry and humidified air (Holzinger et al., 2019). Nevertheless, as the calibrations were performed with a standard diluted with ambient (and therefore humid) air, the derived calibration coefficients were representative of local humidity conditions. Error calculations on the mixing ratios were performed in a similar way as for the BIRA PTR-MS.

### 2.3.3. Intercomparison of both PTR-MS

In this study, we focus on five compounds: methanol, acetone, isoprene and its oxidation products and benzene. Their DL, systematic error, precision and combined uncertainty are presented in Table 1. Concentrations of toluene, monoterpenes, and C8-aromatics are not considered due to very large background values which generates a lot of concentrations values under the detection limit. As observed acetonitrile concentrations are quite low at the MO and this compound is mostly emitted during biomass burning events (occurring from August to November and not during March-to April; (Vigouroux et al., 2012; Verreyken et al., 2021), we chose to not include this compound in our set of data for studying the local origin of air masses. Concentrations below the DL were set to half of DL for the normalized concentration of nighttime values (see section 3.3).

These 2 instruments have already participated in a measurement campaign at Réunion Island in 2018, where they have both been calibrated against the two calibration units (the home-made BIRA-IASB unit containing an ApelRiemer standard and the commercial GCU unit containing an Ionicon standard). A good agreement (coefficient of determination  $R^2$  higher than 0.90) for the common compounds in the mixtures was found and this was repeated with the BIRA-IASB PTR-MS prior to the start of the BIO-MAÏDO campaign ( 9 March 2019). In order to assure comparability of VOC measurements with the two PTR-MS instruments. The relative differences between the calibration coefficients obtained with the two calibration units were -17%, -6%, 5%, 36% and 2% for methanol, acetone, isoprene, m/z 71, and benzene, respectively. The large relative difference observed for methanol was due to the relatively short duration of the calibration with the Ionicon GCU during which methanol concentrations did not reach an equilibrium. A large discrepancy was found between the calibrations factors at m/z 71 with the two calibration systems because the ApelRiemer calibration mixture in the BIRA-IASB set-up contained MACR and MVK whereas the LSCE calibration system contained crotonaldehyde. A correction factor of 1.364 (calibration factor of crotonaldehyde / calibration factor of MVK/MACR as determined from this experiment) was therefore applied to the concentrations of m/z 71 compounds obtained with the LSCE PTR-MS which was calibrated with the Ionicon GCU unit during the entire BIO-MAÏDO campaign, to be able to compare concentrations of isoprene oxidation products at both sites.

More details about the instrumental set up can be found in Rocco et al., (2020) and Verreyken et al., (2021).

Compound	PTR-MS	DL (ppb)	Systematic error	Precision	Combined uncertainty
Isoprene	BIRA	0.021	3.1%	12%	13%
	LSCE	0.048	5.6%	22%	23%
Isoprene oxidation products	BIRA	0.009	3.1%	9.6%	10%
	LSCE	0.052	5.6%	25%	26%
Methanol	BIRA	0.170	3.1%	8.0%	8.6%
	LSCE	0.213	5.6%	27%	28%
Acetone	BIRA	0.022	3.1%	3.7%	4.9%
	LSCE	0.057	5.6%	8.6%	10%
Benzene	BIRA	0.009	3.1%	35%	36%
	LSCE	0.021	5.6%	42%	43%

Tableau III-2- 1 : Summary table of detection limits (LD) in ppb, and median relative accuracy, precision and uncertainty (in %) of the compound mixing ratios during the campaign. Whereas the precision reflects the random error on the measurements obtained by applying counting statistics, the systematic error includes errors on the VOC mixing ratios in the standard and on the dilution of the calibration gas in the calibration unit. The total combined uncertainty ( $1\sigma$ ) is given by  $\sqrt{\text{precision}^2 + \text{systematic error}^2}$ .

### 3. Chemical context and emission sources

#### 3.1. Dynamical connection between the two sampling sites and a case study selection

Comparison of observed and computed wind direction and wind speed are shown in Figure 4A and 4B. Wind speed and direction observations are based on Météo France data stations very close to PF and MO BIO-MAÏDO sites and Meso-NH points are the closest points from MO and PF sites in the 100 m resolution domain (for a better comparison). Figure 4A shows a good agreement between observed and computed wind directions at PF and MO. Topography effects (steep mountain slopes around MO for example) can explain some discrepancies in wind speed and direction between model and observations especially for MO which is near steep slopes.

To properly interpret the VOC measurements performed at PF and MO, it is useful to establish whether the sites were dynamically connected, i.e. if an air mass corresponding to a measurement on one site has been advected to (or is coming from) the other site. For this, the dynamical connections have been estimated by compiling forward and backward trajectory calculations in the 100 and 500 m resolution domains. We consider that a dynamical connection exists between the two sites if a part of the cluster of trajectories at one site approaches the other within  $0.02^\circ$  (about 2 km which is a good compromise with the spatial

resolution of the wind fields) in at least one of the two domains and less than 1 km above the ground. On average, from 15 March to 6 April, up to 1.5 % of trajectory points are reaching the other site.

The occurrences of dynamical connection have been calculated every 15 minutes from 15 March to 6 April on the base of forward (PF to MO) and backward (MO from PF) trajectories (Figure 4C). During this period and when measurements of VOC were in operation in both sites, 6 days show a more pronounced dynamical connection occurrence between PF and MO: 15, 16, 28, 30 and 31 March and 1 April. This study focuses now on 28 and 31 March and 1 and 3 April.

The forward and backward connections can be different due to time shifts between the forward and backward trajectories and because of the height differences between the starting and the target volumes (for PF: 1000 m to 2000 m a.s.l. and MO: 2150 m to 3200 m a.s.l.). As is shown in Figure 4C (top), the average daily variation reveals that more connections are occurring from 10h UT to 23h UT (local time = UT + 4h). Some connections are observed during the night (from PF reaching MO), but the maximal occurrence of connections (more than 50%) is obtained during the afternoon, when the anabatic winds and sea breezes are occurring. Figure 4C (bottom) presents the time-series of daily connections from 15 March to 6 April. The maximum percentage of connections is observed from 15 and 16 March and from 28 March to 1 April, reaching at least 82% (Table 2). The highest dynamical connection percentage is observed on 1<sup>st</sup> April. A lower percentage of connection is observed on 21, 26 March, 4 and 5 April for example, and could be related to the high altitude of most of the trajectory points.

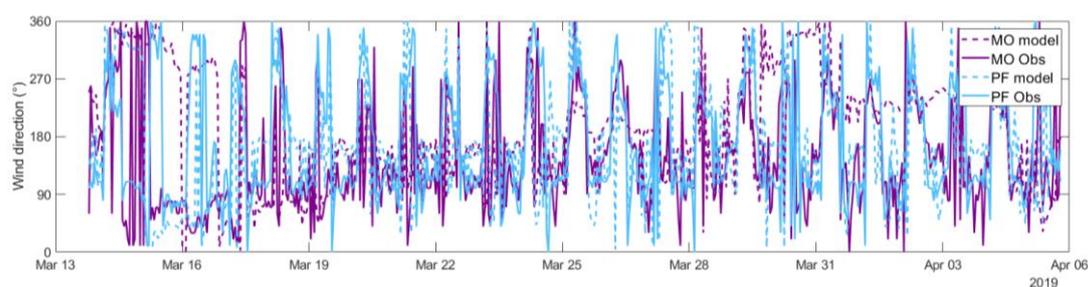
Maxima of connections have been observed for the 4 selected days for both backward and forward trajectories (see Table 1). Globally, the percentage of dynamical connection between the two sites (considering all days, hours and directions) is 19 % (Table 2).

The wind direction measured locally is not always well linked with the larger scale pattern found for the trajectory's connection which depends on the three-dimensional wind patterns, nevertheless this is generally the case during BIO-MAÏDO campaign (Figure 5). Daytime, wind direction (4h - 14h UT) is mainly from north and west in MO and PF, the change of wind is observed markedly by few connections between the two sites. At 4h UT (sunrise), the surface starts heating by absorption of solar radiation, the wind direction changes at PF and comes from the west. Anabatic and sea breeze processes occur, and the air is advected uphill to MO. At 7h UT, the wind regime changes at MO (wind from the north). Between 7h and 10h UT, air masses from PF to MO are less connected and show an only connection for forward trajectories at 8h and 10h UT. This change is complex to explain but this period matches with the cloud formation (Lesouëf et al., 2013) and, therefore, the circulation of air masses changes under cloudy conditions. Moreover, clouds change the radiation and limit the heating of the ground that can reverse the thermal processes (anabatic winds and sea

breeze). Nevertheless, we observed a predominance of subsiding air masses which explains the link between the two sites from 10h and 14h UT.

The main nighttime wind direction is ENE at PF and ESE at MO (Figure 5) and it presents the greatest connection between the two sites. Air masses come from the South-East of the island, reach MO and go down to PF (e.g. with backward trajectories in PF, in Figure S1). Winds at PF are in the same order of magnitude for day and night (average wind of  $2.37 \pm 0.69$  m/s during the day and  $2.94 \pm 0.51$  m/s during the night) but are more variable at MO, especially during the night (average wind of  $1.78 \pm 0.95$  m/s during the day and  $2.71 \pm 1.31$  m/s during the night). Lesouëf et al., (2011) showed that when air masses come from NE with weak wind speed, a “cap” effect cannot be observed, and the air masses pass over MO. The “cap” effect is occurring if the latter is sufficiently weak and allow the development of breezes on the west coast, air pumping from lower layers protects the mountains from NE winds, forced to pass over a “cap”. In contrast, when winds have high intensity, air masses pass over MO and can more easily go down to PF. Since the 100 m trajectories domain is too small to include the whole circulation patterns at the scale of the island, calculations on the 500 m domain are used to provide a better estimation of the main land cover footprint sources (anthropogenic and/or biogenic) leading to the VOC concentrations at MO (section 3.2.3).

A



B

C

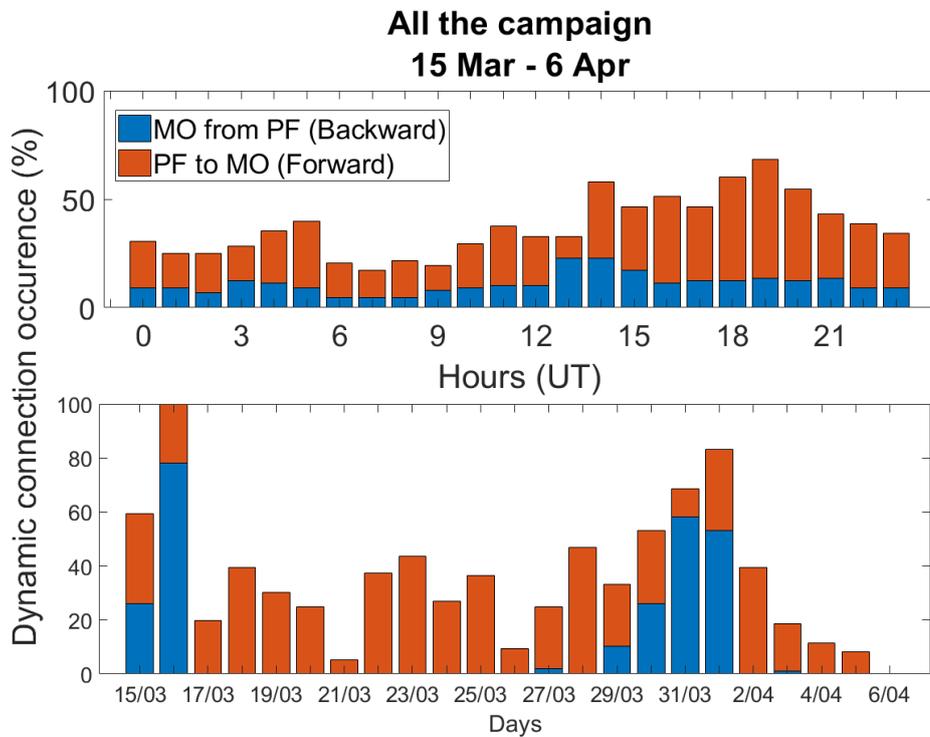
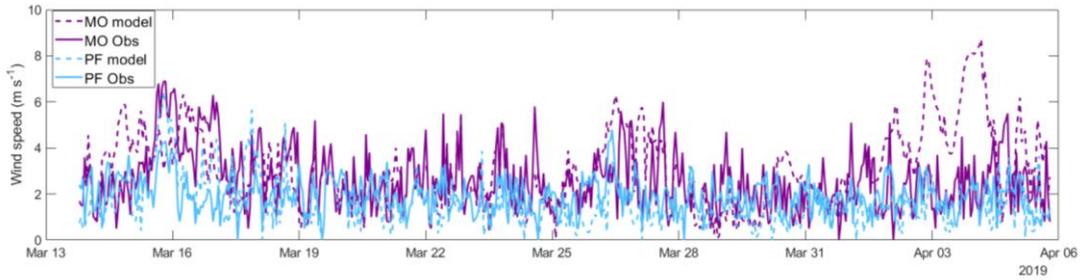


Figure III-2- 4 : (A) Time series comparison of observed and computed wind direction ( $^{\circ}$ ) from 15 March to 6 April 2019 at MO and PF. (B) Time series comparison of observed and computed wind speed ( $m s^{-1}$ ) from 15 March to 6 April 2019 at MO and PF. The solid blue line and purple line represent observed wind direction or speed at PF and MO, respectively. Blue and purple dots: computed wind direction or speed at PF and MO, respectively. (C) Dynamic connection occurrence (%) from 26 March to 6 April considering both 500 m and 100 m domains with 15-minute time resolution trajectories. Top: Daily variation of dynamic connection occurrence from 0h UT to 23h UT. Bottom: Dynamic connection occurrence for each day.

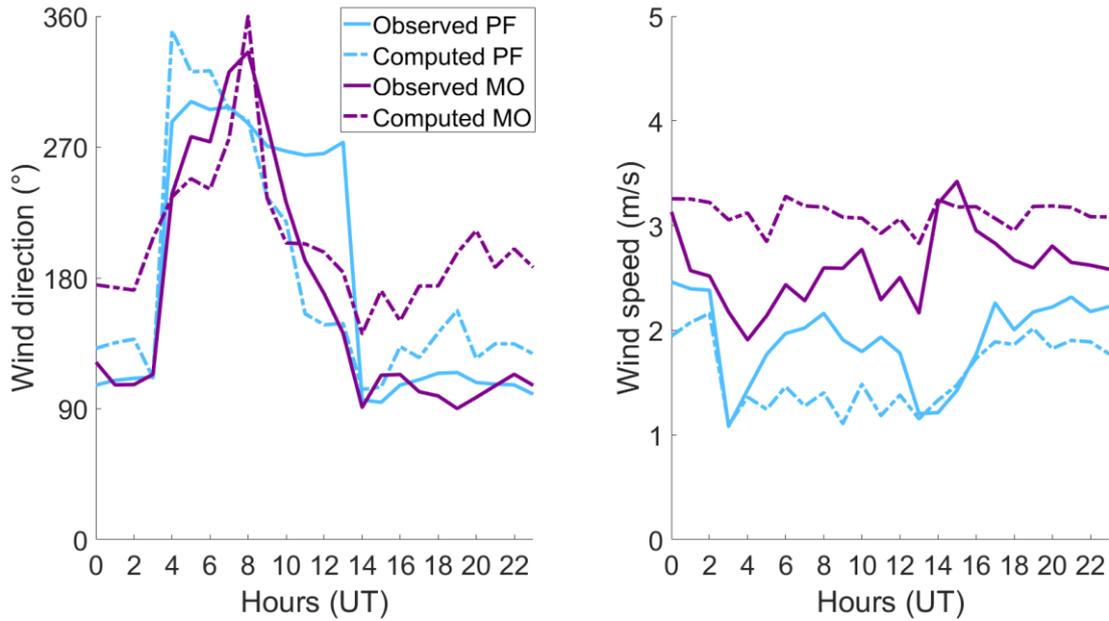


Figure III-2- 5 : Comparison of daily variation of observed and computed wind speed (m s-1) and wind direction (°) at MO and PF (averaged over the entire campaign).

Date (DD/MM/YYYY)	% of dynamical connection calculated with backward trajectories (MO from PF)	% of dynamical connection calculated with forward trajectories (PF to MO)	% of total dynamical connection (all trajectories)
28/03/2019	0	58	58
31/03/2019	58	13	13
01/04/2019	53	29	28
03/04/2019	1	21	21
15/03 to 06/04/2019	13	26	19

Tableau III-2- 2 : Summary table for dynamical connection percentages for the four selected days and from 15 March to 6 April.

### 3.2. Variability of VOCs concentrations and ratios

Diurnal variation of methanol, acetone, benzene, isoprene and its oxidation product concentrations are represented in Figure 5 for the four selected days. For all compounds, residuals concentrations of VOCs can be observed during the night that it is not observed at MO for short lived-compounds (isoprene and its

oxidation products) and particularly for benzene. This fact could be related to the boundary conditions at MO during the night, in general, under free tropospheric conditions.

Concentration of these VOCs at MO are in the same order of magnitude of those reported in previous studies (Rocco *et al.*, 2020; Verreyken *et al.*, 2021). On the other hand, higher concentrations of benzene, methanol and acetone are measured at PF than at MO, indicating that the former site is located closer to emission sources. In comparison with Bélouve measurements from OCTAVE (2018) (in primary forest, Rocco *et al.*, 2020), concentrations of methanol and acetone are 2 times greater at PF suggesting that anthropogenic sources can be a large contribution of these compounds at PF. Furthermore, observed methanol and acetone concentrations in the marine boundary layer over the Indian Ocean from Colomb *et al.*, (2009) showed high concentrations next to the island ( $1.93 \pm 0.28$  ppbv and  $1.08 \pm 0.18$  ppbv, respectively). The residual concentrations of these compounds can be measured during the night and explain the higher concentrations at PF than Bélouve.

Methanol and acetone show significant concentrations for both sites (until 5 ppb at PF and 2 ppb at MO). Strong diurnal variation is observed for these compounds. A shift of 2 hours for methanol concentrations between the two sites show that these compounds are not only formed or emitted at MO but are also advected from downhill. These compounds are emitted by both primary and secondary ways by reaction of methyl peroxy radicals ( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) with other peroxy radicals for methanol (Madronich and Calvert, 1990; Tyndall *et al.*, 2001) and formed by organic precursors such as hydrocarbons for acetone (Jacob *et al.*, 2002).

Benzene is present at PF in higher concentration, probably due to a higher traffic density. As methanol, this compound is advected during the day at MO and show higher concentration during the day and concentration under detection limit during the night. Advection is well visualized on 3 April at MO. Indeed, peak of benzene of 0.1 ppb at PF is visualized at 3h UT and can be visualized 3 hours after at MO (0.05 ppb).

Surprisingly, the concentration of isoprene is in the same order of magnitude in both sites with maximum concentration of 0.06 ppb. Generally, on the diurnal variation, two peaks have been observed. The first peak is present in the morning and show local emissions of this compound at both sites. At 5-6h UT, cloud formation is occurring, and the concentration of isoprene decreases. This depletion can be mostly explained by the decrease of solar radiation and temperature, affecting the biogenic emission of isoprene, and by the oxidation processes of its compound leading to a consumption and decrease. A recent study had shown the presence of low-soluble VOCs, such as isoprene, in cloud water at Réunion Island (Dominutti *et al.*, 2021). Even though the transfer from gas to aqueous phase represent a minor sink due to isoprene's solubility, this mechanism could also affect the depletion observed. Furthermore, difference in  $\text{NO}_x$  concentration (Figure S.2) induces VOCs difference emission or formation and, then in calculated ratios. Isoprene emissions induce formation of its oxidation products during the day. Oxidation seems very strong at PF in comparison to MO.

Indeed, isoprene oxidation products present strong diurnal variation with significant concentration (up to 1 ppb) at PF.

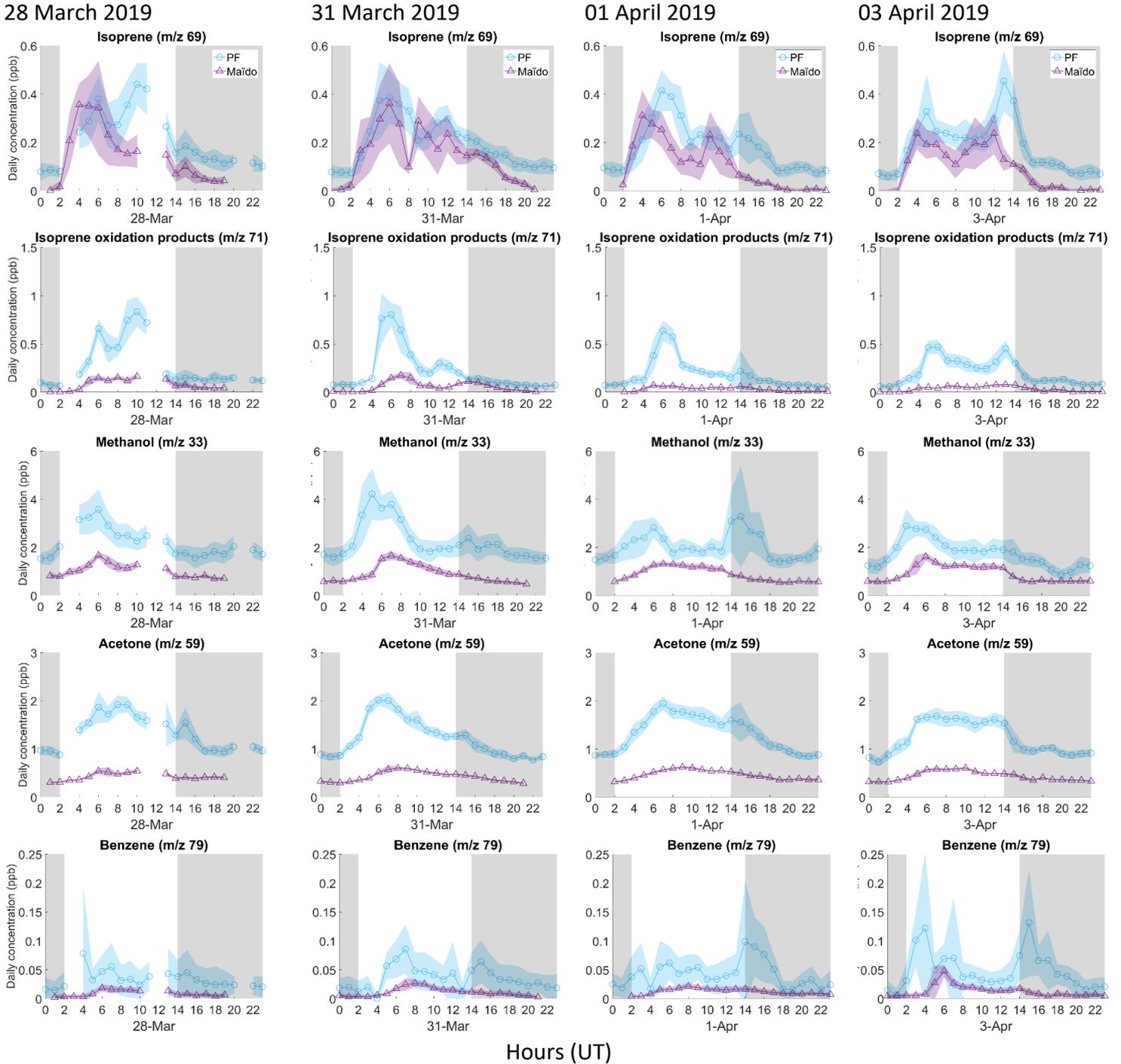


Figure III-2- 6: Concentration of VOC (methanol, acetone, isoprene, MACR+MVK, benzene,) from 31 March 2019 to 1 April 2019, in Petite France (blue) and at the Maïdo observatory (purple).

Table 2 reports daytime and nighttime averaged ratios of VOCs concentrations between sites  $[C_{\text{MAIDO}}]/[C_{\text{PF}}]$ . Daytime ratios have been calculated from 2h to 14h UT and then averaged for each day and nighttime ones from 14h to 2h UT. For this analysis only the days dynamically connected were considered.

The first finding is that the calculated daytime ratio does not vary by more than 6 % for isoprene, 3 % for oxidation products of isoprene, 6 % for methanol, 3 % for acetone and 4 % for benzene. It can be noted that the ratios are lower than 1 for all the days and nights, which indicates that VOC concentrations of studied compounds at PF are higher than those obtained at MO (Table 3). Also, it suggests that VOCs between PF and MO have undergone either deposition-dilution processes or photochemical reactions leading to a decrease of the compounds.

Methanol ratios are almost constant during the 4 days and nights observed. The methanol daytime ratio varies from  $0.45 \pm 0.07$  (28 March) to  $0.56 \pm 0.12$  (3 April) but in view of the standard deviations it remains at the same level. Likewise, the acetone ratio remains constant around 0.3 during this period. Even if these 2 compounds have a long lifetime in the atmosphere (12 days and 61 days, respectively, Atkinson & Arey, 2003), a ratio lower than 1 indicates that dilution and deposition of these compounds occurring during the transport of the air masses. Dry and wet deposition of these compounds have been estimated to 12 % and 30 % of total removal processes in atmosphere for acetone and methanol, respectively (Singh *et al.*, 1994; Heikes *et al.*, 2002).

In the case of benzene ratios, an anthropogenic VOC (lifetime of 9 days, Atkinson, 2000), nighttime and daytime ratios are in the same order for all days ( $\sim 0.3$ ) with higher concentrations at PF than at MO. Benzene and acetone present the same ratio, suggesting same dilution and/or deposition processes, whereas methanol has a larger ratio showing potential local sources from vegetation at MO. Ratio of inert gas such as carbon monoxide (CO) shows median ratio of 0.29 [0.21 – 0.43; 25<sup>th</sup> – 75<sup>th</sup> percentiles] from data sampling of the whole campaign and a median ratio of  $0.29 \pm 0.08$ ,  $0.26 \pm 0.12$ ,  $0.39 \pm 0.24$  and  $0.24 \pm 0.11$ , for the 4 selected days. This indicates that processes of dilution and/or dry deposition are occurring between the two sites and even when air masses are not coming from PF.

Acetone shows a higher ratio at night than daytime, suggesting an additional acetone contribution during the day at PF which can originate from secondary products of VOC photo-oxidation, or brought by a local source. Furthermore, high residual concentrations of acetone have been observed during the night at PF which can explain these ratios.

Tableau III-2- 3 : Estimation of daytime (2h UT - 14h UT) and nighttime (14h UT - 2h UT) ratios [CMAIDO]/[CPF] (mean +/- standard deviation) for each selected day.

Date (DD/MM/YY)	Compounds	Isoprene	Isoprene oxidation products	Methanol	Acetone	Benzene
28/03/2019	Daytime Ratio	0.68 ± 1.13	0.28 ± 0.32	0.44 ± 0.39	0.28 ± 0.26	0.27 ± 0.16
	Nighttime Ratio	0.32 ± 0.83	0.40 ± 0.77	0.44 ± 0.25	0.35 ± 0.20	0.19 ± 0.17
31/03/2019	Daytime Ratio	0.78 ± 1.18	0.29 ± 0.32	0.43 ± 0.40	0.31 ± 0.29	0.34 ± 0.25
	Nighttime Ratio	0.64 ± 1.16	0.73 ± 1.48	0.36 ± 0.28	0.40 ± 0.38	0.25 ± 0.18
01/04/2019	Daytime Ratio	0.77 ± 0.99	0.23 ± 0.18	0.51 ± 0.46	0.33 ± 0.32	0.32 ± 0.22
	Nighttime Ratio	0.17 ± 0.35	0.31 ± 0.29	0.33 ± 0.12	0.38 ± 0.23	0.28 ± 0.11
03/04/2019	Daytime Ratio	0.68 ± 0.72	0.24 ± 0.24	0.55 ± 0.55	0.34 ± 0.31	0.34 ± 0.27
	Nighttime Ratio	0.14 ± 0.38	0.19 ± 0.38	0.47 ± 0.32	0.37 ± 0.24	0.15 ± 0.10

Regarding biogenic VOC, during the daytime, isoprene average ratio is  $0.73 \pm 1.01$  and during nighttime  $0.32 \pm 0.68$  while isoprene oxidation products ratios are  $0.26 \pm 0.26$  (day) and  $0.41 \pm 0.73$  (night). The larger ratio of isoprene, which has a short lifetime (1.4 hours, Atkinson, 2000), indicates that there is an additional source of isoprene (local source) close to MO. Furthermore, the ratios between isoprene oxidation products and isoprene (named  $\sigma$ ) are presented in Table S.1. Higher ratios have been observed at PF than MO, showing that oxidation processes are more significant in PF than MO as already underlined before.

In the next section, normalized concentrations ratios are presented to get an overview of the diurnal variation of the VOC enrichment during the day and their link with air masses trajectories and land cover footprint.

### 3.3. Normalized VOC concentrations at PF and at the MO and their link with air masses trajectory and land cover footprint

Average day and night concentrations (ppbv) for the selected VOC are reported in Table S.1. VOC concentrations are in the same range as those obtained during the same period in 2018 (Rocco et al, 2020), and during a long-term observation campaign (Verreyken *et al.*, 2021) at MO. Overall, higher concentrations of VOCs were observed during the day for both sites. Between the VOC, oxygenated species such as methanol and acetone (and HCHO not shown here) presented the highest mixing ratios (Table S.1).

In order to analyze diurnal variations more precisely, normalized VOC concentration to night concentrations (concentration of compound X / average concentration of compound X from 20h to 23h UT) were calculated. Normalized concentrations have the advantage to better see the contribution of VOCs during daytime for low concentrations as measured at MO and to be enabled to compare with those at PF. Figure 6 displays the diurnal variation of selected VOC at PF and MO. This kind of representation is used to evaluate the sinks or the contribution of VOC concentration during the day. A concentration above 1 indicates that the concentration increases during the day compared to the values during the night. Conversely, a concentration below 1 indicates that concentration during the night is higher than the concentration during the day and there is a depletion of VOCs (dilution, oxidation...).

The backward trajectories have been calculated in the 500 m resolution domain to determine the land cover footprint of air masses and their potential influence on measured VOC concentrations at the island scale (Figure 7). They start from MO every 15 minutes from 15 March to 8 April 2019. Thresholds of 500 m over the ground level are established to consider only the air masses which are most influenced by surface land cover footprint determined with the Corine Land Cover 2018 data interpolated on trajectory points. Indeed, most of the time, points 1000 m above ground level are above the mixed boundary layer and are less affected by the surface emissions. The trajectory points located above the altitude threshold are considered not to be much influenced by the surface and are therefore classified in a "high altitude" category. The daily percentages of category influences are given in Figure 7 for the altitude threshold. Backward and forward trajectories every 3 hours for the four chosen days are presented in supplementary material (Fig. S.3, S.4, S.5 and S.6).

#### 3.3.1. Normalized VOC concentrations at Petite France

During the 4 selected days, most compounds (including isoprene and its oxidation products) show daily normalized to night concentrations higher than 1 at PF (Figure 6). Isoprene is well known to be most emitted

during the day by biogenic sources which depend on temperature and light conditions (Monson *et al.*, 1992). Therefore, isoprene oxidation products are also formed during the day. The high diurnal normalized to night concentrations of isoprene products (e.g. MACR+MVK) show that this oxidation process is very important at PF. Moreover, they are in the same order for the 4 days (Figure 6).

Methanol, and acetone normalized to night concentration show a significant diurnal variation with maximal values between 5h UT and 18h UT. These compounds have anthropogenic, marine and biogenic origins. They can also be formed as secondary compounds (Madronich and Calvert, 1990; Tyndall *et al.*, 2001; Jacob *et al.*, 2002) and notably in biomass burning plumes (Holzinger *et al.*, 2005).

No high normalized concentrations (such as observed for isoprene) have been observed for anthropogenic compounds (here benzene) except on 3 April, with two high peaks at 4h and 15h UT. The emissions of this compound are much localized and occur at specific moments (in morning could be associated to traffic emissions) that explains the concentration spike during the day.

Petite France presents patterns of emissions associated to local sources during the day from biogenic and anthropogenic VOCs, but also by the secondary VOCs produced in the local atmosphere.

### **3.3.2. Normalized VOC concentrations at the Maïdo observatory and link with the Corine Land Cover at the 500 m domain**

Unsurprisingly, higher normalized concentrations have been measured at MO during the day in comparison to PF, which means higher amplitude between day and night at MO than PF. Indeed, PF is always in the boundary layer (see residual concentrations during night, Figure 5) whereas MO is located in the planetary boundary layer (PBL) during the day and in the free troposphere nighttime. Significant normalized to night concentrations are observed of isoprene, isoprene oxidation products, acetone and methanol for the four days. A shift of about 2 hours in the maximum concentrations between measurements at PF and MO (Figure 6) can be observed for methanol and acetone for most of the days. High normalized concentration of methanol and acetone during daytime and nighttime for 28 and 31 March have been observed. These compounds have several origins such as biogenic and anthropogenic origin, and also an oceanic origins (Singh *et al.*, 1994; Heikes *et al.*, 2002; Millet *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2020; Bates *et al.*, 2021). Significant anthropogenic (industrial, urban) influences can explain the notable concentration of benzene. For this compound, the normalized concentration is different at MO compared to PF. Acetone, methanol and benzene normalized concentrations stays in the same order of magnitude for the 4 selected days (Figure 6).

On 28 March, a high normalized concentration has been observed for isoprene and its products (up to 10 and 5, respectively, Figure 6). Isoprene normalized concentration presents a high increase at 3h UT that coincides

with the sunrise and with the increase of temperature. The diurnal variation of isoprene shows the same pattern as mountainous capped diel wind cycle with west wind from Verreyken et al., (2021) (calculated for the marine, urban, mountain and capped mountain categorical emission sources with FLEXPART-AROME 12-hour back-trajectory calculations). The dilution of PBL leads to a decrease in normalized concentration after 13h UT. Furthermore, as suggested previously, the cloud formation induces in a first step a decrease of light and then isoprene emissions. Then, in a second step, it can induce a transfer of gas-phase VOCs into cloud droplets (Dominutti *et al.*, 2021). Indeed, isoprene has been shown to be the major VOC present in cloud droplet (55.4% of total VOC measured). Most of backward trajectories from MO show that air masses come from southeast and high altitude. Regarding forward trajectories from PF, a lot of air trajectories showed that air masses are going to MO (Figure S.3). Thus, VOC measured (not particular case of isoprene which has been emitted locally) at MO have been likely advected from downhill to MO thanks to anabatic winds and sea-breeze phenomenon.

For this day (28 March), numerous masses are coming from altitude and southeast. This day shows no cases of dynamical connection between PF and MO from backward trajectories. Surprisingly, forward trajectories from PF on the same day show connection between sites (Fig. S.3). A lot of trajectory points have been observed above 500 m (high altitude percentage category in Fig. 7a). No clear diurnal variation has been observed but more trajectory points below the threshold have been observed during the night and a part of the day. This day presents a high biogenic influence (30%) due to the high number of biogenic category points around MO. As backward trajectories have been only selected, they do not explain benzene concentrations measured at MO. PF forward trajectories show that air masses are starting from downhill and reach the MO altitude, explaining the variations of concentration measured in MO.

The 31 March presents with several dynamical connections between PF and MO (Figure S.4) but, surprisingly, it does not show greater normalized concentrations of isoprene and its products than the other days. However, methanol and acetone present significant normalized concentration during the day that is in line with the oceanic origin measured with Corine Land Cover (Fig. 7b). At 14h UT, the oceanic origin increases and becomes dominant reaching up to 55 % when wind direction at MO becomes ENE (east-north-east). From 8h to 12h UT, the slope towards MO is under the influence of up-slope winds and the sea-breeze phenomenon. Air masses come from the north and pass-through above Saint-Denis and canyons to join MO, bringing a little percentage of oceanic and anthropogenic origin (2% and 1%, respectively). During this period most air masses at PF are coming from downhill due to strong changes in wind regimes. At 13h UT, air masses come from northwest and are influenced by the "Rivière des Galets" canyon (at the northwest of MO), passing over PF and reaching MO. At 14h UT, it is nighttime and the ground behind cold inducing a change of wind regime with katabatic winds and land-breeze. But the wind system remains and brings oceanic air masses to MO. From 14h to 19h UT, more diversified influences are observed with biogenic, anthropogenic,

and other origins (air masses passed through Le Port, a big industrial city in the northwest of the Réunion Island, along the coast). Traffic, urban, port and industrial areas represent few percentages of the map (under 10%). These areas represent a low surface compared to biogenic or cultivated areas which represent 59 % and 11 % of the map, respectively. Urban areas and roads represent small surface areas while still having an impact on the chemical composition of air masses, depending on the category. The real influence of traffic, urban, port and industrial areas is probably underestimated with our approach. It is therefore not possible to compare quantitatively the influence of one category to another. However, our approach allows to establish temporal evolution of the influence of the air masses origins and to compare from one date to another.

The normalized concentration of benzene is significant with a large peak during this day with a maximum at 8h UT and which starts at 4h UT and reaches its lower level at 19h UT. This result is well linked with the origin of air masses calculated from backward trajectories which show that 3 % of them passed over anthropogenic areas from 12h to 19h UT (Figure 7b). If we follow the evolution of air masses, no concentration should be measured before 12h UT. But the normalized concentration ratio shows an increase at 4h UT that can be explained with mixed boundary layer effects. Indeed, as previously said, the boundary layer increases in altitude during the day and can bring compounds at the MO.

A lot of air masses are coming from the northwest of the mountain (Fig. S.4) during 31 March. MO is under the influence of northerly winds. Between 3 % and 34 % (min% and max%), 0 % and 17 % and 0 % and 14 % of air masses passed over vegetation, cultures and anthropogenic areas, respectively (Figure 7b). Most of the time, air masses passed over vegetation and culture areas. MO is then influenced by highly biogenic areas around this site. Reunion Island is known for its sugar cane culture which covers 54% of the agricultural area. Other category origins ranged between 1 % and 18 % from 14h to 19h UT.

On 1<sup>st</sup> April, air masses are coming from the downhill of MO (Figure S.5). It is consistent with higher normalized ratio of short lifetime VOC, such as isoprene but also for long lifetime such as benzene and methanol. Anthropogenic origin has been observed from 9h to 19h UT, in agreement with backward trajectories origins (up to 3 % of anthropogenic area, Fig. S.5). From 0h to 9h UT, air masses come from high altitudes, with high biogenic, culture and oceanic influences.

As shown in Figure 7c, the number of high-altitude points is significant (93% of total). This induces that trajectory points considered are close to MO where biogenic and cultivated areas are mostly present, and the biogenic influence ranges between 5% and 9%. Despite this, the normalized to night ratio of isoprene is exceeding those measured on other three days (28 and 31 March, and 3 April) partly explained by the low concentration of isoprene measured at night (Table 3). From 9h to 19h UT, air masses provided from the downhill of MO are characterized by a low increase of the percentage of anthropogenic, cultures and other

areas and low percentage of oceanic areas. After 19h UT, air masses are coming from the south-west and altitude, which explains the lack of oceanic and anthropogenic origins.

The 3 April presents the same pattern of normalized VOCs concentration as 1 April, but with higher levels for benzene. On 3 April, the backward trajectories are from the west side of the island passing over urban areas (Figure S.6). For this day, the pattern is well linked with the mountainous uncapped diel wind cycle as described in Verreyken et al., (2021). The concentration of isoprene decreases between 4h to 10h UT due to the cloud formation and the dilution of the boundary layer. But the up-slope phenomenon remains, and the concentration increases again at 10h UT when cloud disappears. At 14h UT, the sun goes down and the phenomenon reverses generating katabatic winds and returning MO in the free troposphere.

Furthermore, this day shows a larger contribution of isoprene oxidation products with 2 significant peaks formed by cloud formation or dilution of boundary layer discussed above.

From 0h to 14h UT, we found the same pattern as on 28 March. Selected categories are around the Maïdo and present higher biogenic and cultures areas. At 14h, the meteorological context changes and brings air masses from low altitude that explained the low percentage of oceanic origin (3 %). At 15h30 UT, air masses come always from the southeast but make a loop over the west coast and the cities on this coast (Figure S.6) as shown in Figure 7d with 3 % of anthropogenic origin. The loop remains until 21 h UT and disappears after this hour with air masses coming from southeast. The loop can be explained by the presence of wind from northeast advected by the anabatic wind (forward trajectories from PF, Figure S.6) that deviate the initial flow from southeast.

To summarize, during the 4 days, air masses origin ranges from 3 % - 46 % for biogenic areas, 1 % - 17 % for cultures areas, 3 % - 14 % for anthropogenic areas, 6 % - 55 % for oceanic origin and 6 % - 18 % for other areas.

The concentrations measured at MO are then well explained by the Meso-CAT plots which show that diurnal variations are due to the contribution of low altitude air masses, with VOCs being advected from below MO.

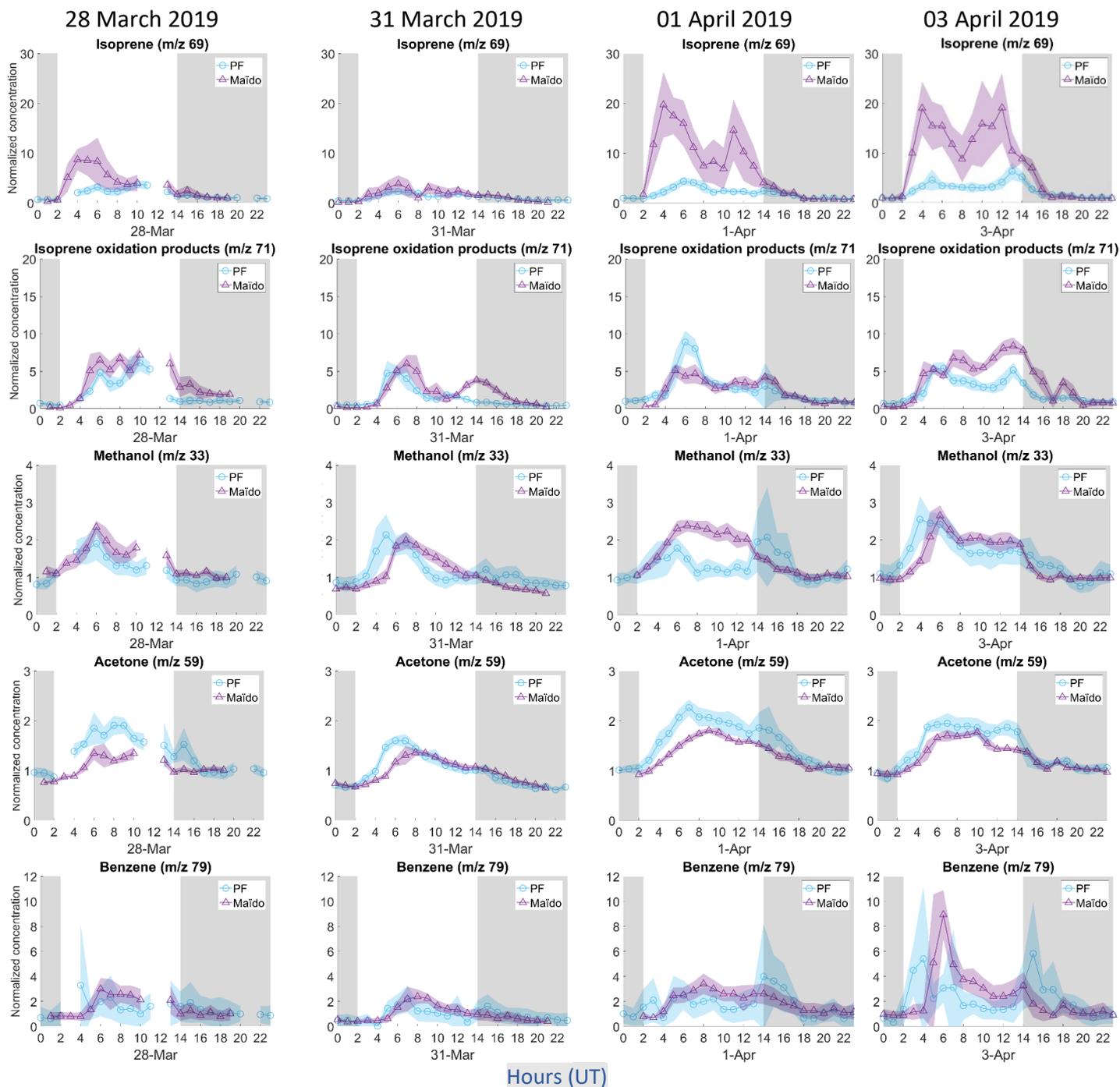
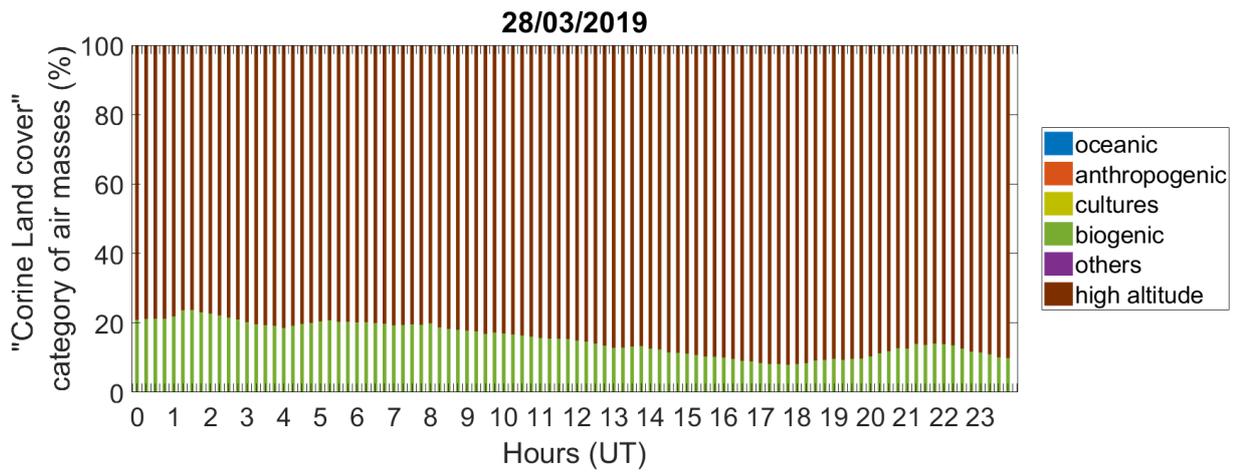
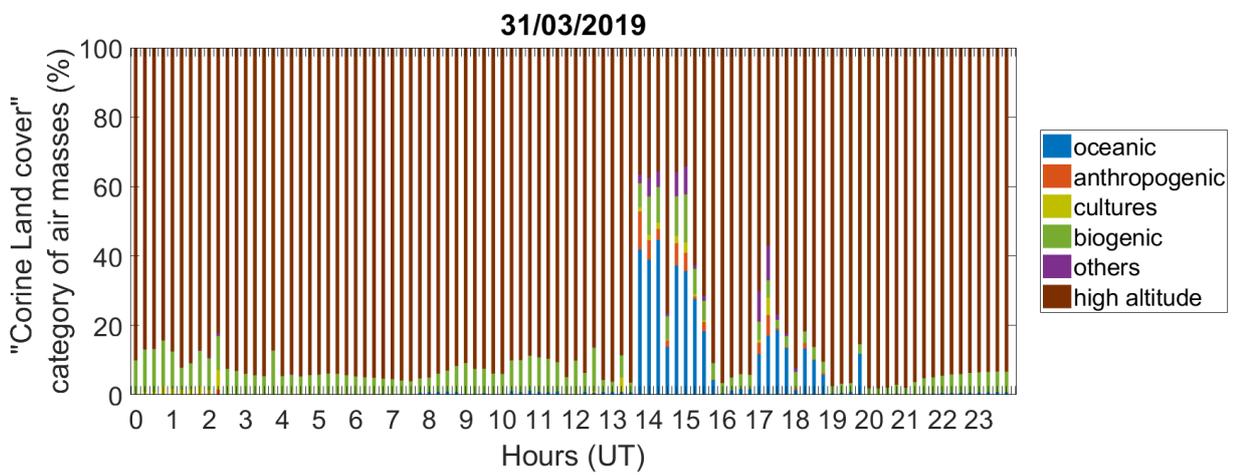


Figure III-2- 7: Normalized concentration of VOC to average night concentration (methanol, acetone, isoprene, MACR+MVK, benzene) for 28 March, 31 March, 1 April and 3 April 2019 at PF (blue) and MO (purple). Average concentration during the night were obtained from 20h to 23h UT. Grey areas represent nighttime.

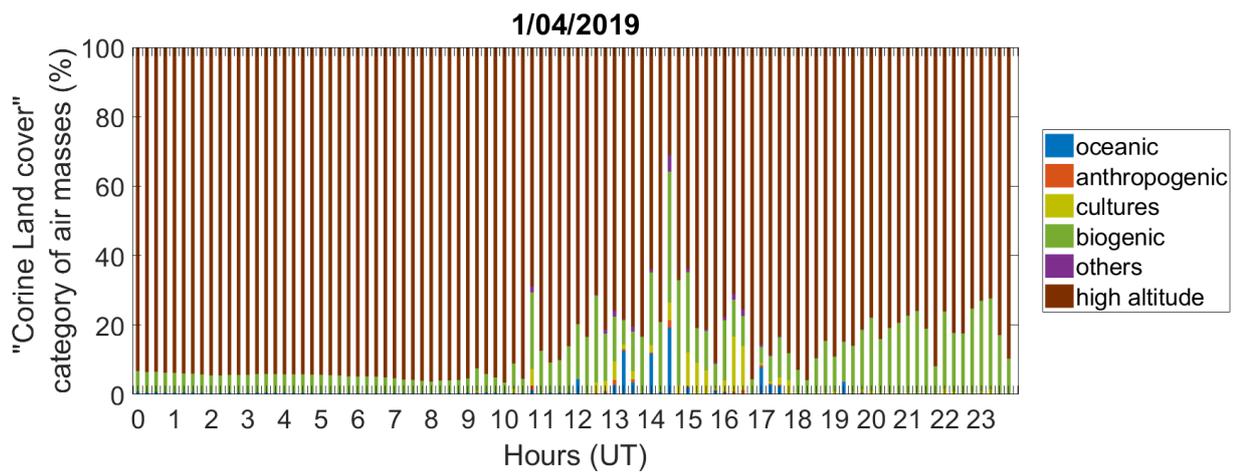
(a)

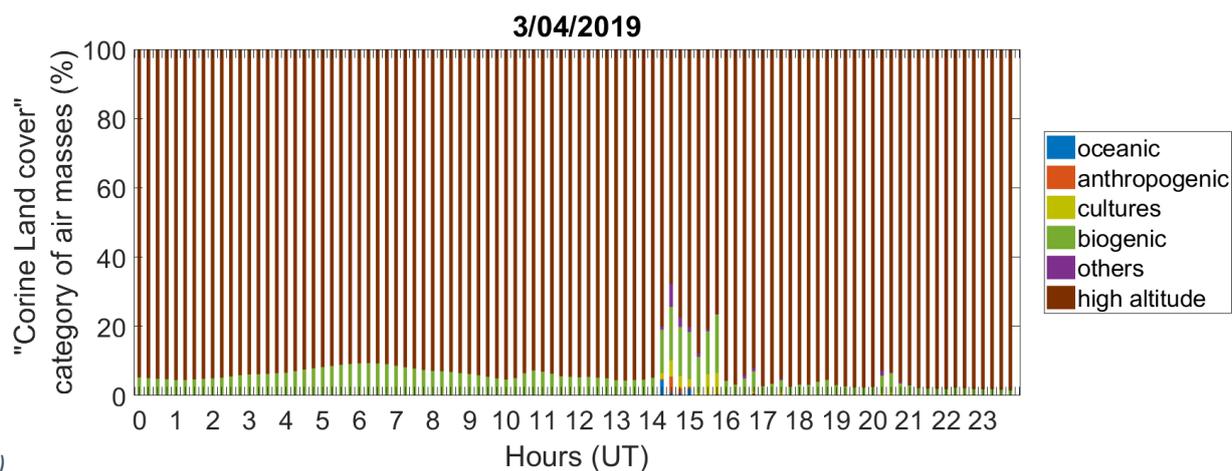


(b)



(c)





(d)

Figure III-2- 8 Corine Land cover categories of air masses (in %) for 31 March 2019 (a), 28 March 2019 (b), 31 March 2019 (c), 1 April 2019 and (d), 3 April 2019 calculated from 500 m backward trajectories every 15 minutes from the Maïdo observatory for points under 500 m. Six categories have been distinguished: oceanic (blue), anthropogenic (orange), cultures (light green), biogenic (dark green), others (purple) and high-altitude trajectories (brown).

#### 4. Conclusion

In this paper we present a new dynamical analysis of VOC concentration measurements at Réunion Island based on backward and forward trajectory calculations initialized with 100 to 500m resolution topography and wind fields. Our results aims to provide a better understanding of chemistry and dynamics along the slope towards the Maïdo Observatory (MO). To fulfill this objective, two sites located at different altitudes on the western coast of the island (MO and Petite France, PF) were targeted for VOC and meteorological parameter measurements. Our analyses were focused on the 4 selected days: 28, 31 March and 1, 3 April 2019. Based on these high spatial resolution simulations we have characterized the breeze processes (sea/land) and the mountain winds (katabatic/anabatic) and their influence on VOC concentrations.

The backward trajectories have been coupled with the “Corine Land Cover” register to provide an estimation of the percentage of points over a different category of the surface. We saw that the major category contributions were the biogenic area (mixed forest) and the cultures area (sugar cane plantation for example) which ranged between 3 % to 46 % and between 1 % to 17 % for each area respectively. Furthermore, when air masses are coming from downhill, we showed a significant oceanic origin with maximal recorded percentage up to 50% between 10h to 20h UT. However, the surface of traffic and industrial areas represent very small surfaces of the island, and the influence of industries and road traffic could be much greater than what is estimated with our approach.

The variability of VOC in concentration along the slope has been analyzed. The origin of air masses depends on the targeted day and the analysis can be very different among days. To summarize:

- On 28 March, backward trajectories show that no air masses are coming from PF to MO. But, regarding the forward trajectories from PF, a lot of air masses are advected to MO showing up-slope winds during the day.
- On 31 March, this day was marked by a high oceanic air masses origin (up to 50%). The main origin of the air masses is from the north and downhill of MO, the air masses are advected by the “Rivière des Galets” canyon.

- On 1 April, air masses were coming from west and southwest. Air masses origins showed also oceanic origin with high concentrations of methanol and acetone. Isoprene and its oxidation products ratio concentration ( $\sigma$ ) from MO to PF are  $0.86 \pm 0.72$  and  $0.98 \pm 0.49$ , respectively showing less oxidation of the air masses between the sites. The lower ratio at MO shows that isoprene emissions are higher and less oxidation is occurring in this site than PF.
- On 3 April, high anthropogenic origin has been highlighted from the south-east that is well linked with the concentration of benzene. Indeed, 3 April shows the highest concentration of benzene in comparison with the other case studies.

This new and first approach combines cover land footprint and backward trajectories. It provides information on the nature of the ground-surface during the few days and hours before the air mass arrives at the sampling sites. More modeling exercises such as 3D chemistry transport, including biogenic and anthropogenic emission inventories, are necessary to better evaluate the processes of oxidation, deposition, occurring on VOCs during the air mass transport.

Also, further investigation on trajectories evolution and their link with chemical measurements is needed to better understand what happened between the two sites and which reactions or dynamics processes are involved in the variation of concentrations with time.

The use of model tools in the future can bring a better understanding of dynamical and chemical processes occurring on the island. For example, chemical models (CLEPS, Mouchel-Vallon et al., 2017) can be used to reproduce the air mass evolution conditions from the bottom of the slope to the Maïdo observatory and can provide a better understanding of multiphase processes and exchanges involved in the cloud formation.

These model approaches are included in the BIO-MAÏDO project are currently in progress.

## Acknowledgements

This research received funding from the Agence Nationale de la Recherche (ANR-18-CE01-0013). The authors are thankful for all BIO-MAÏDO campaign participants and their implications in this project. Meso-NH simulations have been made on Météo-France supercomputer. Météo-France also provided meteorological wind data presented in this study. The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and READY website (<https://www.ready.noaa.gov>) used in this publication, all the developers of the FLEXPART software (<https://www.flexpart.eu>) and the Institut National de l'Information Géographique et Forestière (IGN) for the provision of Corine Land Cover (<https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover>). The deployment of the BIRS-IASB PTR-MS at the Maïdo observatory was supported by the Belgian Federal Science Policy Office (grant no. BR/175/A2/OCTAVE) and extra financial support was received from Horizon 2020 (ACTRIS-2, grant no. 654109). The PTR-MS dataset at Maïdo has been made available publically (Amelynck et al., 2021) .

## Author contributions statement

M. R., J-L. B., A. C.: conceptualization, writing of the original draft of the paper, M. R., J-L. B., A. C., A. B., P. D., M. L., P.T., B.V., C.A., V.G., N.S.: writing, review and editing of the final version of the paper, P. T: Meso-NH simulation calculation., M. R., J-L. B.: Meso-CAT calculations, C. A., N. S., B.V. PTR-MS data at MO, B. V.: FLEXPART-AROME calculations, V. D., V. G., R. S.-E.: PTR-MS data at PF, G. P., C. G.: ATMO Réunion meteorological data.

## References

- Ahern, A. T., Robinson, E. S., Tkacik, D. S., Saleh, R., Hatch, L. E., Barsanti, K. C., et al.** (2019). Production of Secondary Organic Aerosol During Aging of Biomass Burning Smoke From Fresh Fuels and Its Relationship to VOC Precursors. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(6), 3583–3606. <https://doi.org/10.1029/2018JD029068>
- Amelynck, C., Schoon, N., & Verreyken B.** (2021). Long-term in situ (O)VOC measurements at the Maïdo Observatory (Reunion Island). Retrieved from <https://doi.org/10.18758/71021061>
- Andreae, M. O., & Rosenfeld, D.** (2008). Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89(1–2), 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>
- Atkinson, R.** (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2063–2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Atkinson, Roger, & Arey, J.** (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review. *Atmospheric Environment*, 37(SUPPL. 2), 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Baray, J. L., Courcoux, Y., Keckhut, P., Portafaix, T., Tulet, P., Cammas, J. P., et al.** (2013). Maïdo observatory: A new high-altitude station facility at Reunion Island (21 S, 55 E) for long-term atmospheric remote sensing and in situ measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(10), 2865–2877. <https://doi.org/10.5194/amt-6-2865-2013>
- Baray, Jean Luc, Deguillaume, L., Colomb, A., Sellegri, K., Freney, E., Rose, C., et al.** (2020). Cézeaux-Aulnat-Opme-Puy de Dôme: A multi-site for the long-term survey of the tropospheric composition and climate change. *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(6), 3413–3445. <https://doi.org/10.5194/amt-13-3413-2020>
- Bates, K. H., Jacob, D. J., Wang, S., Hornbrook, R. S., Apel, E. C., Kim, M. J., et al.** (2021). The Global Budget of Atmospheric Methanol: New Constraints on Secondary, Oceanic, and Terrestrial Sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(4). <https://doi.org/10.1029/2020JD033439>
- Bezděk, A., & Sebera, J.** (2013). Matlab script for 3D visualizing geodata on a rotating globe. *Computers and Geosciences*, 56, 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2013.03.007>
- Blake, R. S., Monks, P. S., & Ellis, A. M.** (2009). Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chemical Reviews*, 109(3), 861–896. <https://doi.org/10.1021/cr800364q>
- Clain, G., Baray, J.-L., Delmas, R., Keckhut, P., & Cammas, J.-P.** (2010). A lagrangian approach to analyse the tropospheric ozone climatology in the tropics: Climatology of stratosphere–troposphere exchange at Reunion Island. *Atmospheric Environment*, 44(7), 968–975. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.048>
- Colomb, A., Gros, V., Alvain, S., Sarda-Esteve, R., Bonsang, B., Moulin, C., et al.** (2009). Variation of atmospheric volatile organic compounds over the Southern Indian Ocean (3049°S). *Environmental Chemistry*, 6(1), 70–82. <https://doi.org/10.1071/EN08072>
- Davis, E. V., Rajeev, K., Manoj, S., & Mishra, K.** (2020). Effect of Clouds on the Diurnal Evolution of the Atmospheric Boundary-Layer Height Over a Tropical Coastal Station. *Boundary-Layer Meteorology*, 175, 135–152. <https://doi.org/10.1007/s10546-019-00497-6>
- Dominutti, P., Renard, P., Vaitilingom, M., Bianco, A., Baray, J.-L., Borbon, A., et al.** (2021). Insights into tropical cloud chemistry at Reunion Island (Indian Ocean): results from BIO-MAÏDO campaign. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/acp-2021-518>, 2021
- Duflot, V., Tulet, P., Flores, O., Barthe, C., Colomb, A., Deguillaume, L., et al.** (2019). Preliminary results from the FARCE 2015 campaign: Multidisciplinary study of the forest-gas-aerosol-cloud system on the tropical island of la Réunion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(16), 10591–10618. <https://doi.org/10.5194/acp-19-10591-2019>
- Foucart, B., Sellegri, K., Tulet, P., Rose, C., Metzger, J. M., & Picard, D.** (2018). High occurrence of new particle formation events at the Maïdo high-altitude observatory (2150 m), Réunion (Indian Ocean). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(13), 9243–9261. <https://doi.org/10.5194/acp-18-9243-2018>
- Garratt, J. R.** (1992). *The atmospheric boundary layer*. Cambridge University Press (Cambridge). Wiley. <https://doi.org/10.1002/joc.3370140113>
- Heikes, B. G., Chang, W., Pilon, M. E. Q., Swift, E., Singh, H. B., Guenther, A., et al.** (2002). Atmospheric methanol budget and ocean implication. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 80–1–80–13. <https://doi.org/10.1029/2002gb001895>
- Holzinger, R., Williams, J., Salisbury, G., Klüpfel, T., de**

- Reus, M., Traub, M., et al. (2005). Oxygenated compounds in aged biomass burning plumes over the Eastern Mediterranean: Evidence for strong secondary production of methanol and acetone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(1), 39–46. <https://doi.org/10.5194/acp-5-39-2005>
- Jacob, D. J., Field, B. D., Jin, E. M., Bey, I., Li, Q., Logan, J. A., et al. (2002). Atmospheric budget of acetone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(9–10), ACH 5-1. <https://doi.org/10.1029/2001jd000694>
- Kesselmeier, J., & Staudt, M. (1999). An overview on Emission, Physiology and Ecology.pdf. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23–88. <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>
- Lac, C., Chaboureau, J. P., Masson, V., Pinty, J. P., Tulet, P., Escobar, J., et al. (2018). Overview of the Meso-NH model version 5.4 and its applications. *Geoscientific Model Development*, 11(5), 1929–1969. <https://doi.org/10.5194/gmd-11-1929-2018>
- Lafore, J. P., Stein, J., Asencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., et al. (1998). The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I: adiabatic formulation and control simulations. *Annales Geophysicae*, 16(1), 90–109. <https://doi.org/10.1007/s00585-997-0090-6>
- Lesouëf, D., Gheusi, F., Delmas, R., & Escobar, J. (2011). Numerical simulations of local circulations and pollution transport over Reunion Island. *Annales Geophysicae*, 29(1), 53–69. <https://doi.org/10.5194/angeo-29-53-2011>
- Lesouëf, D., Gheusi, F., Chazette, P., Delmas, R., & Sanak, J. (2013). Low Tropospheric Layers Over Reunion Island in Lidar-Derived Observations and a High-Resolution Model. *Boundary-Layer Meteorology*, 149(3), 425–453. <https://doi.org/10.1007/s10546-013-9851-9>
- Lindinger, W., Hansel, A., & 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)
- Madronich, S., & Calvert, J. G. (1990). Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 95(D5), 5697–5715. <https://doi.org/10.1029/JD095iD05p05697>
- Masson, V., Champeaux, J. L., Chauvin, F., Meriguet, C., & Lacaze, R. (2003). A global database of land surface parameters at 1-km resolution in meteorological and climate models. *Journal of Climate*, 16(9), 1261–1282. <https://doi.org/10.1175/1520-0442-16.9.1261>
- Mellouki, A., Wallington, T. J., & Chen, J. (2015). *Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate*. <https://doi.org/10.1021/cr500549n>
- Millet, D. B., Jacob, D. J., Custer, T. G., De Gouw, J. A., Goldstein, A. H., Karl, T., et al. (2008). New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(23), 6887–6905. <https://doi.org/10.5194/acp-8-6887-2008>
- Monson, R. K., Jaeger, C. H., Adams, W. W., Driggers, E. M., Silver, G. M., & Fall, R. (1992). Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature. *Plant Physiology*, 98(3), 1175–1180. <https://doi.org/10.1104/pp.98.3.1175>
- Monti, P., Fernando, H. J. S., Princevac, M., Chan, W. C., Kowalewski, T. A., & Pardyjak, E. R. (2002). Observations of flow and turbulence in the nocturnal boundary layer over a slope. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59(17), 2513–2534. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(2002\)059<2513:OOFATI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(2002)059<2513:OOFATI>2.0.CO;2)
- Mouchel-Vallon, C., Deguillaume, L., Monod, A., Perroux, H., Rose, C., Ghigo, G., et al. (2017). CLEPS 1.0: A new protocol for cloud aqueous phase oxidation of VOC mechanisms. *Geoscientific Model Development*, 10(3), 1339–1362. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-1339-2017>
- Pinty, J.-P., & Jabouille, P. (1998). A mixed-phase cloud parameterization for use in a mesoscale non-hydrostatic model: Simulations of a squall line and of orographic precipitation. In *Proceedings of the AMS Conference on Cloud Physics*, 217–220.
- Renard, P., Bianco, A., Baray, J.-L., Bridoux, M., Delort, A.-M., & Deguillaume, L. (2020). Classification of Clouds Sampled at the Puy de Dôme Station (France) Based on Chemical Measurements and Air Mass History Matrices. *Atmosphere*, 11(7), 732. <https://doi.org/10.3390/atmos11070732>
- Rinne, H. J. I., Guenther, A. B., Greenberg, J. P., & Harley, P. C. (2002). Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. *Atmospheric Environment*, 36(14), 2421–2426. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00523-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00523-4)
- Rocco, M., Colomb, A., Baray, J.-L., Amelynck, C., Verreyken, B., Borbon, A., et al. (2020). Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde

on Reunion Island. *Atmosphere*, 11(2), 140. <https://doi.org/10.3390/atmos11020140>

**Rolph**, G., Stein, A., & Stunder, B. (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. *Environmental Modelling and Software*, 95, 210–228. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>

**Rumchev**, K., Brown, H., & Spickett, J. (2007). Volatile organic compounds: Do they present a risk to our health? *Reviews on Environmental Health*. <https://doi.org/10.1515/REVEH.2007.22.1.39>

**Seinfeld**, J. H., & Pandis, S. N. (2016). Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change.

**Sillman**, S. (2002). Some theoretical results concerning  $O_3$ -NO $_x$ -VOC chemistry and NO $_x$ -VOC indicators. *Journal of Geophysical Research*, 107(D22), 4659. <https://doi.org/10.1029/2001JD001123>

**Singh**, H. B., O'Hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., et al. (1994). Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. *Journal of Geophysical Research*, 99(D1), 1805. <https://doi.org/10.1029/93jd00764>

**Stein**, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015, December 1). NOAA's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*. American Meteorological Society. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>

**Tyndall**, G. S., Cox, R. A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G. K., Pilling, M. J., et al. (2001). Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 106(D11), 12157–12182. <https://doi.org/10.1029/2000JD900746>

**VanReken**, T. M., Ng, N. L., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2005). Cloud condensation nucleus activation properties of biogenic secondary organic aerosol. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 110(7), 1–9. <https://doi.org/10.1029/2004JD005465>

**Verreyken**, B., Brioude, J., & Evan, S. (2019). Development of turbulent scheme in the FLEXPART-AROME v1.2.1 Lagrangian particle dispersion model. *Geoscientific Model Development*, 12(10), 4245–4259. <https://doi.org/10.5194/gmd-12-4245-2019>

**Verreyken**, B., Amelynck, C., Brioude, J., Muller, J. F., Schoon, N., Kumps, N., et al. (2020). Characterisation of African biomass burning plumes and impacts on the atmospheric composition over the south-west Indian Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(23), 14821–14845. <https://doi.org/10.5194/acp-20-14821-2020>

**Verreyken**, B., Amelynck, C., Schoon, N., Müller, J.-F., Brioude, J., Kumps, N., et al. (2021). Measurement report: Source apportionment of volatile organic compounds at the remote high-altitude Maïdo observatory. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1–37. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-124>

**Vigouroux**, C., Stavrakou, T., Whaley, C., Dils, B., Duflot, V., Hermans, C., et al. (2012). Atmospheric Chemistry and Physics FTIR time-series of biomass burning products (HCN, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, and HCOOH) at Reunion Island (21° S, 55° E) and comparisons with model data. *Atmos. Chem. Phys*, 12, 10367–10385. <https://doi.org/10.5194/acp-12-10367-2012>

**Wang**, S., Apel, E. C., Schwantes, R. H., Bates, K. H., Jacob, D. J., Fischer, E. V., et al. (2020). Global Atmospheric Budget of Acetone: Air-Sea Exchange and the Contribution to Hydroxyl Radicals. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125(15), e2020JD032553. <https://doi.org/10.1029/2020JD032553>

**Ylisirniö**, A., Buchholz, A., Mohr, C., Li, Z., Barreira, L., Lambe, A., et al. (2020). Composition and volatility of secondary organic aerosol (SOA) formed from oxidation of real tree emissions compared to simplified volatile organic compound (VOC) systems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(9), 5629–5644. <https://doi.org/10.5194/acp-20-5629-2020>





*JGR Atmospheres*

## Supplementary Materials

### High resolution dynamical analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) measurements during the BIO-MAÏDO field campaign (Réunion Island, Indian Ocean)

M. Rocco<sup>1,\*</sup>, J.L. Baray<sup>1,2</sup>, A. Colomb<sup>1</sup>, A. Borbon<sup>1</sup>, P. Dominutti<sup>1</sup>, P. Tulet<sup>3,6</sup>, C. Amelynck<sup>4,5</sup>, N. Schoon<sup>4</sup>, B. Verreyken<sup>4,5,6</sup>, V. Dufлот<sup>6</sup>, V. Gros<sup>7</sup>, R. Sarda-Esteve<sup>7</sup>, G. Péris<sup>8</sup>, C. Guadagno<sup>8</sup>, and M. Leriche<sup>1,9</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), UMR 6016, Université Clermont Auvergne, CNRS, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup> Observatoire de Physique du Globe de Clermont Ferrand (OPGC), UAR 833, Université Clermont Auvergne, CNRS, 63000, Clermont-Ferrand, France

<sup>3</sup> Laboratoire d'Aérodologie (LA), UMR 5560, Université Paul Sabatier, CNRS, Toulouse, France

<sup>4</sup> Royal Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB), B-1180 Brussels, Belgium

<sup>5</sup> Department of chemistry, Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium

<sup>6</sup> Laboratoire de l'Atmosphère et des Cyclones (LACy), UMR 8105, Université de la Réunion, CNRS, Météo-France, 97715 Saint-Denis, Réunion Island, France

<sup>7</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), UMR 8212, CEA, CNRS, Université Versailles Saint Quentin, 91198 Gif-sur-Yvette, France

<sup>8</sup> ATMO-Réunion, 97438 Sainte-Marie, Réunion Island, France

<sup>9</sup> Centre pour l'étude et la simulation du climat à l'échelle régionale (ESCER), Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada

#### Contents of this file

*Figure S.1. Example of backward trajectories to PF. Air masses passed over MO and go to PF.*

*Figure S.1. Diurnal variation of chemical and meteorological parameters: a) CO (ppb), b) ozone (ppb), c) NO<sub>2</sub> (ppb), d) NO (ppb), e) temperature (°C) and f) relative humidity (RH) (%).*

*Figure S.3. Forward and backward trajectories from PF and MO in the 500 m spatial resolution domain on 28 March 2019 from 0h UT to 22h UT every 2 hours.*

*Figure S.4. Same than Figure S.3 for 31 March 2019.*

*Figure S.5. Same than Figure S.3 for 1 April 2019.*

*Figure S.6. Same than Figure S.3 for 3 April 2019.*

Table S1. Averaged measured concentrations during all day (day and night including) and during the night (from 0h to 3h except for 28 March for which night mean values have been calculated from 23h to 0h LT due to a lack of measurement at MO) and their standard deviation at the MO and at PF sites for 28 and 31 March and 1 and 3 April 2019.  $\sigma$  represents the ratio of isoprene oxidation products and isoprene concentrations.

## Introduction

This supporting information gives the Figures of backward and forward trajectories for each selected day. Furthermore, day and night concentrations are reported in Table S.1.

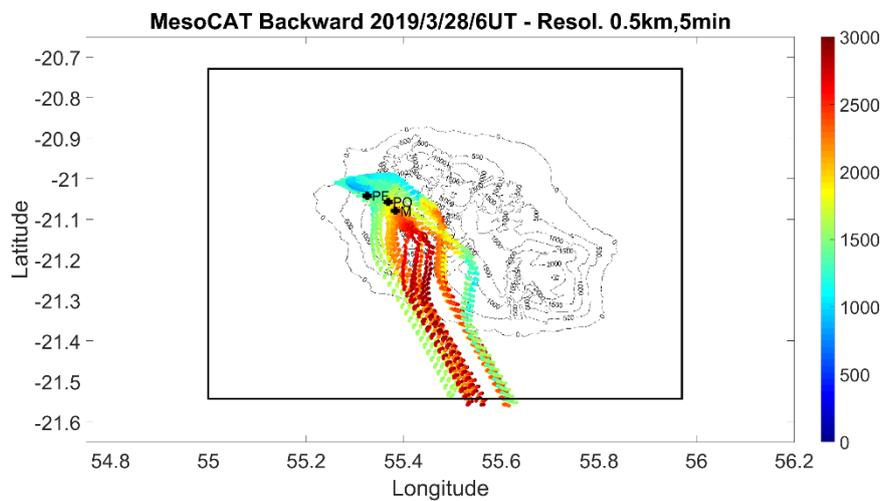


Figure III-2-S. 1 : Example of back-trajectories to PF. Air masses passed over MO and go to PF.

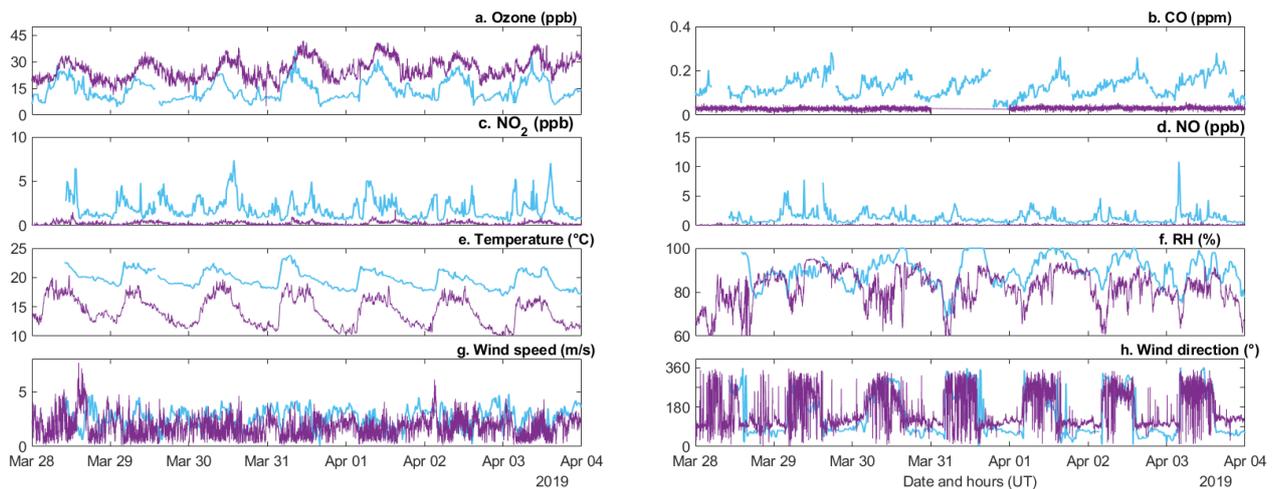


Figure III-2-S. 2 : Diurnal variation of chemical and meteorological parameters: a) Ozone (ppb), b) CO (ppb), c) NO<sub>2</sub> (ppb), d) NO (ppb), e) temperature (°C), f) relative humidity (RH) (%), g) wind speed (m s<sup>-1</sup>) and h) wind direction (°).

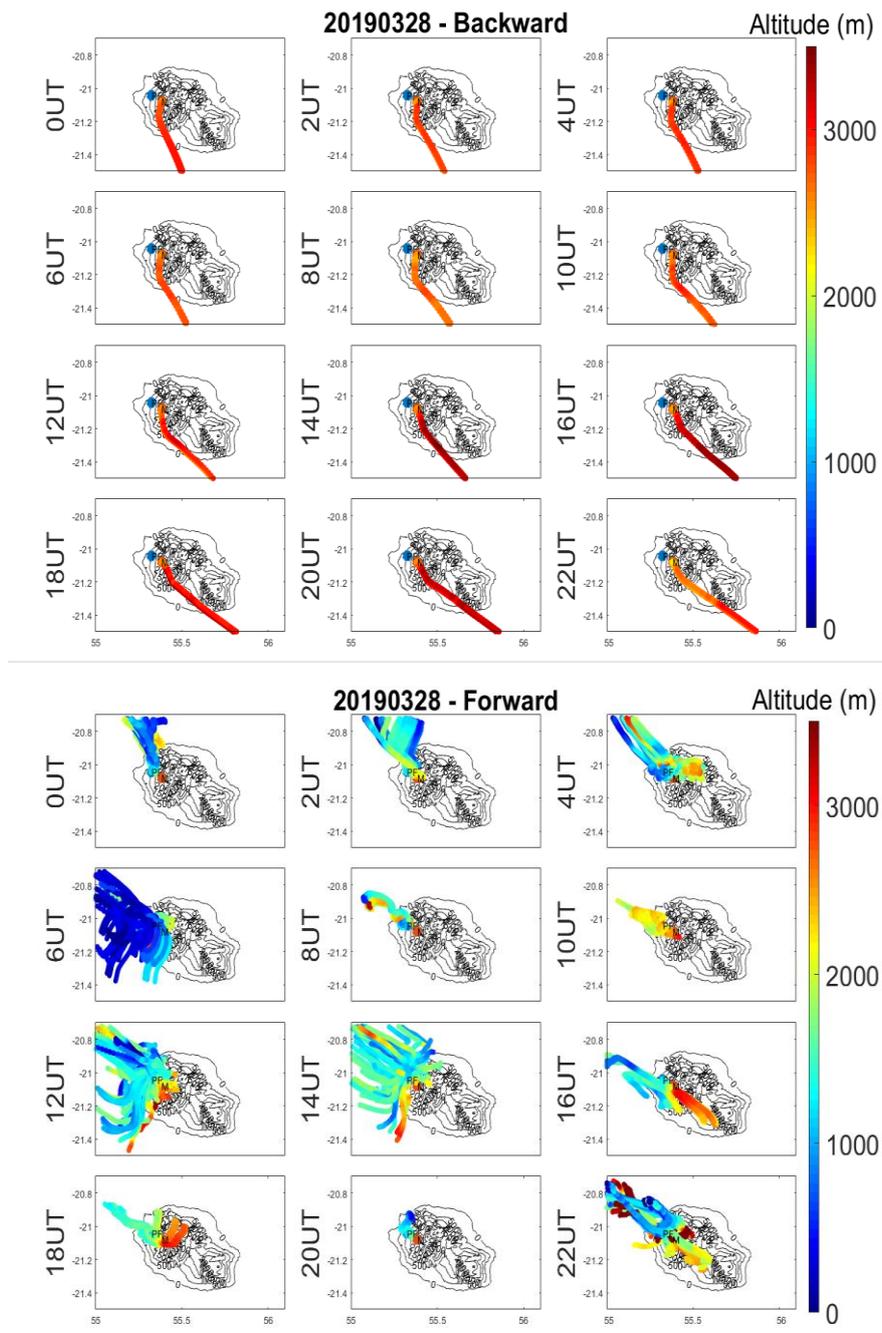


Figure III-2-S. 3 : Forward and backward trajectories from PF and MO in the 500 m spatial resolution domain on 28 March 2019 from 0h UT to 22h UT every 2 hours.

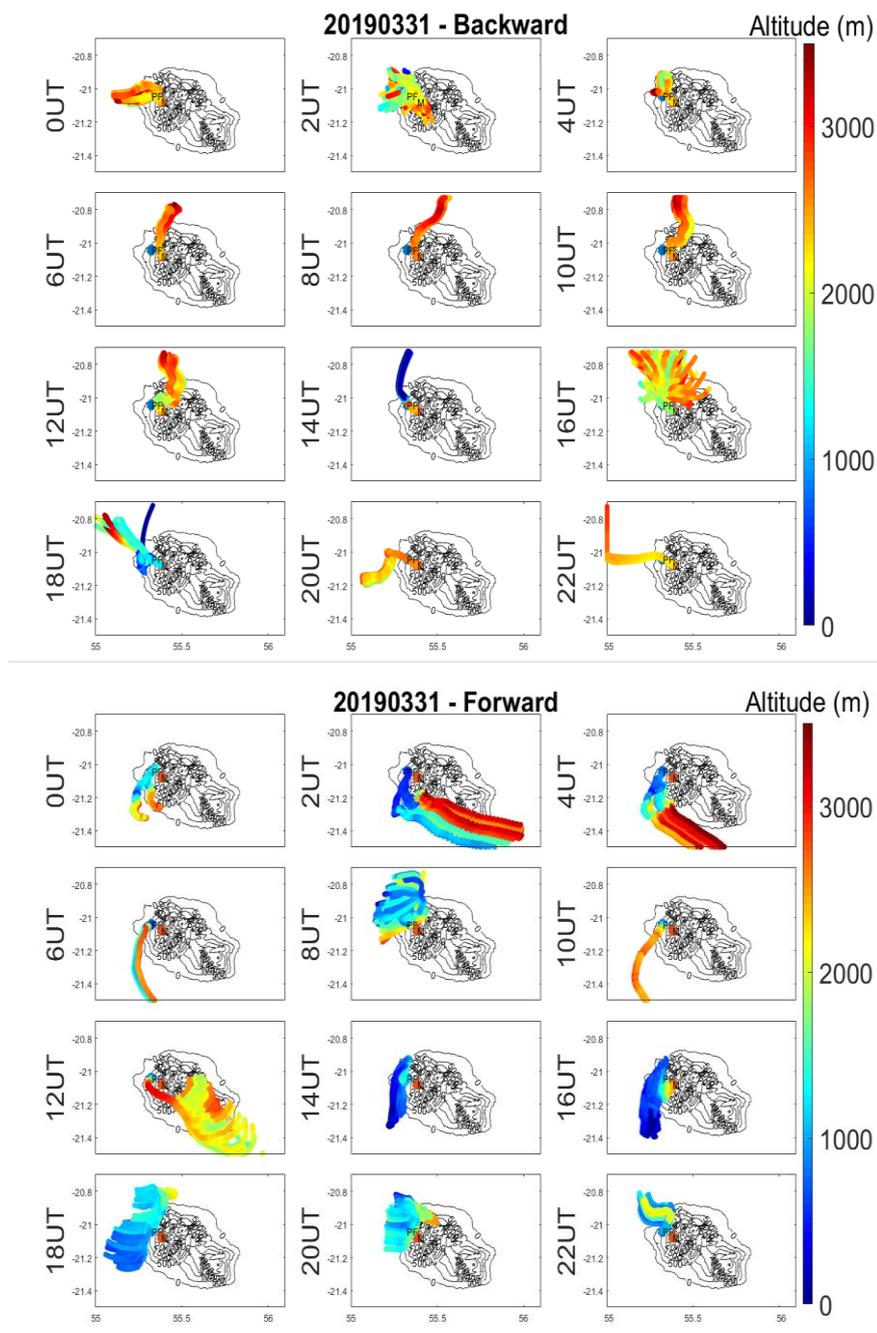


Figure III-2-S. 4 : Same than Figure S.3 for 31 March 2019.

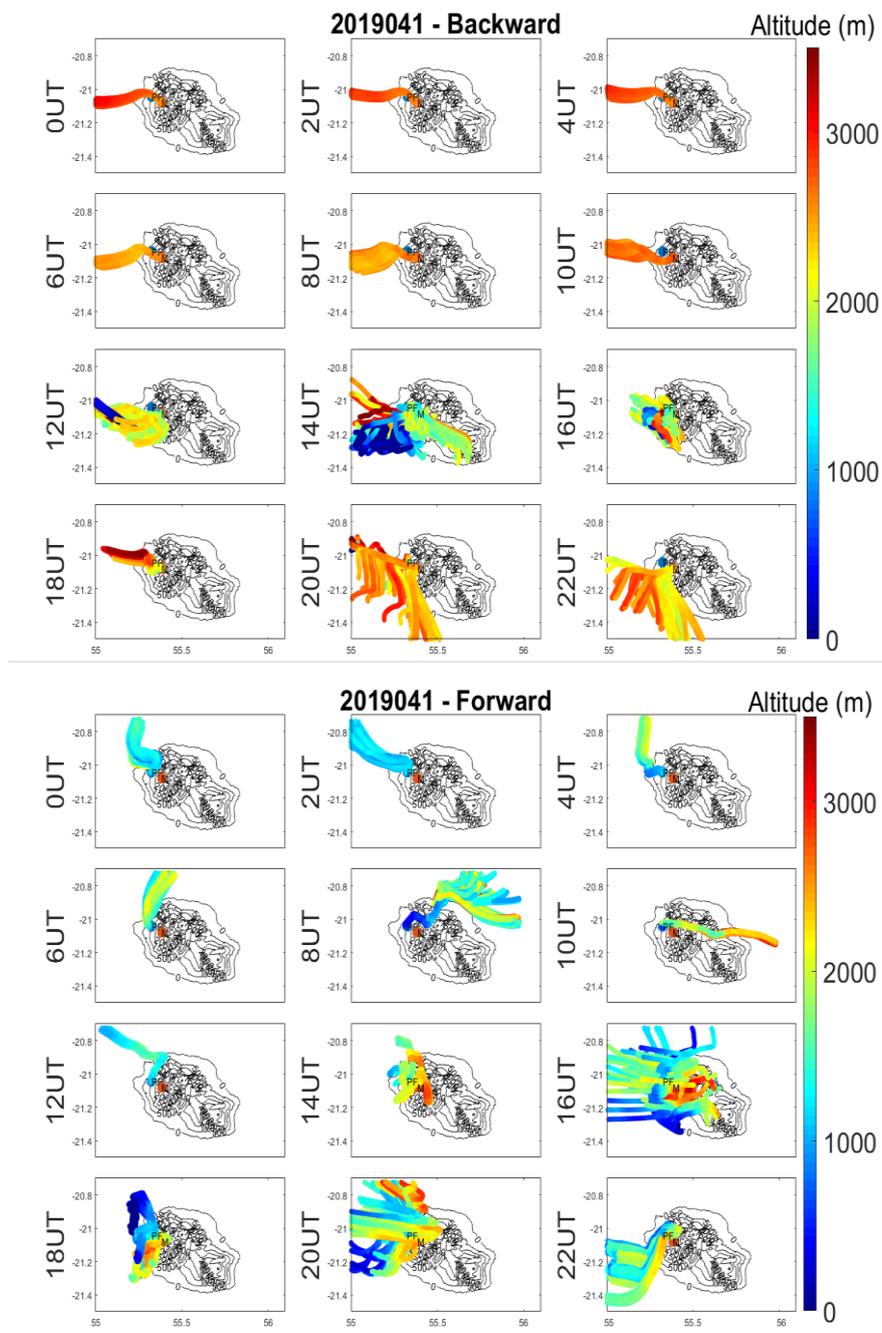


Figure III-2-S. 5 : Same than Figure S.3 for 1 April 2019.

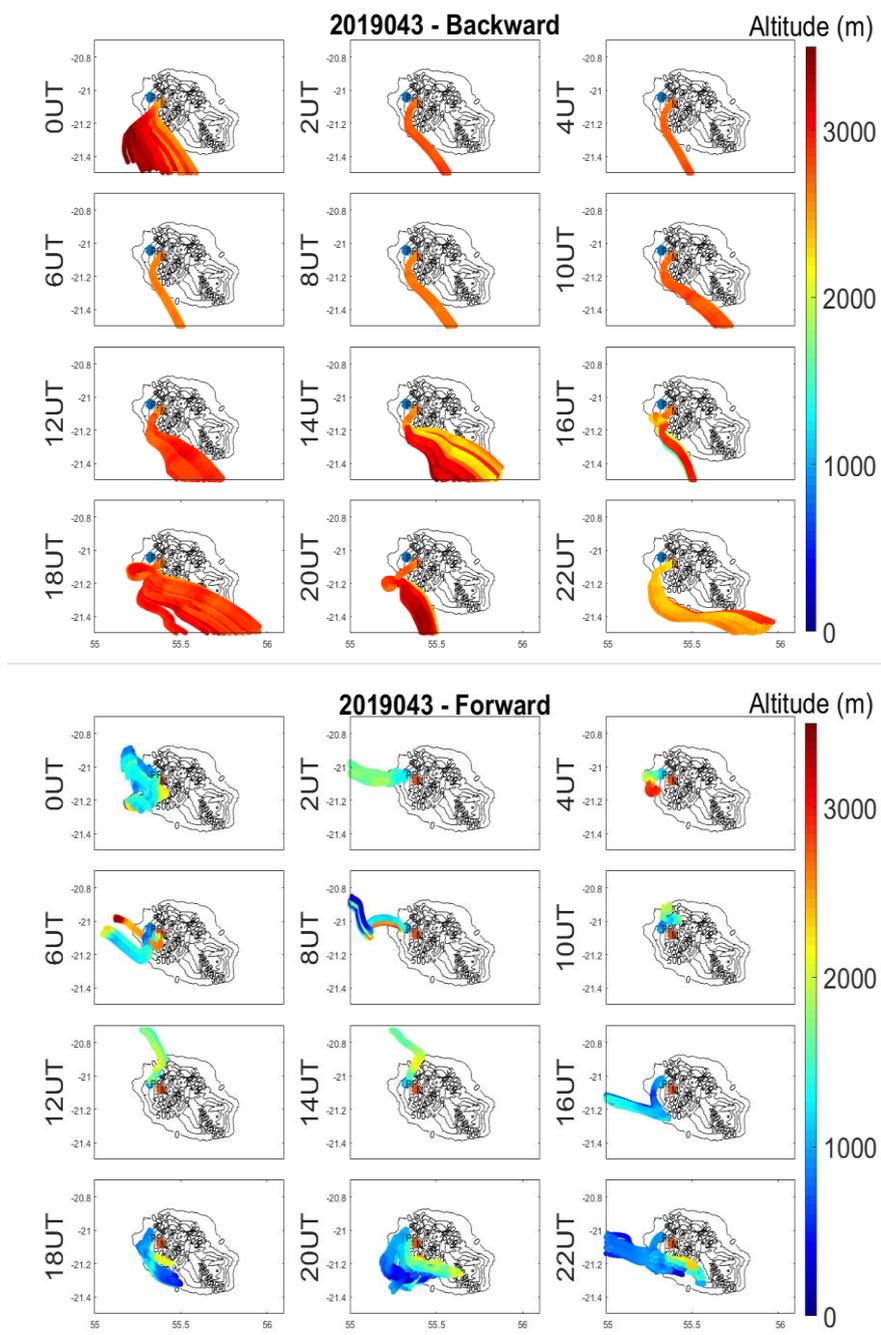


Figure III-2-S. 6 : Same than Figure S.3 for 3 April 2019.

Chapitre III : Sources et origines des COVs sur l'île de la Réunion

Compounds	Site	Isoprene	Isoprene oxidation products	Methanol	Acetone	Benzene	$\sigma$
<b>28/03/2019</b>	PF	0.179 ± 0.114	0.207 ± 0.192	1.965 ± 0.779	1.238 ± 0.385	0.040 ± 0.041	1.15 ± 1.68
	MO	0.221 ± 0.148	0.130 ± 0.107	1.087 ± 0.366	0.452 ± 0.101	0.014 ± 0.009	0.58 ± 0.73
Day concentration ± std (ppb)							
Night concentration ± std (ppb)	PF	0.168 ± 0.103	0.159 ± 0.122	1.798 ± 0.685	1.175 ± 0.318	0.089 ± 0.042	
	MO	0.032 ± 0.064	0.022 ± 0.033	0.651 ± 0.162	0.346 ± 0.066	0.006 ± 0.005	
<b>31/03/2019</b>	PF	0.208 ± 0.115	0.240 ± 0.235	2.307 ± 0.861	1.298 ± 0.410	0.040 ± 0.035	1.15 ± 2.04
	MO	0.203 ± 0.143	0.072 ± 0.062	1.105 ± 0.387	0.471 ± 0.112	0.014 ± 0.009	0.35 ± 0.43
Day concentration ± std (ppb)							
Night concentration ± std (ppb)	PF	0.169 ± 0.105	0.165 ± 0.153	1.969 ± 0.826	1.255 ± 0.398	0.039 ± 0.040	
	MO	0.078 ± 0.061	0.048 ± 0.040	0.652 ± 0.129	0.377 ± 0.066	0.007 ± 0.005	
<b>01/04/2019</b>	PF	0.181 ± 0.107	0.179 ± 0.159	2.033 ± 0.860	1.309 ± 0.397	0.042 ± 0.042	0.98 ± 1.48
	MO	0.178 ± 0.105	0.069 ± 0.021	1.137 ± 0.193	0.594 ± 0.067	0.016 ± 0.005	0.38 ± 0.20

Day concentration ± std (ppb)							
Night concentration ± std (ppb)	PF	0.095 ± 0.028	0.070 ± 0.025	1.583 ± 0.285	0.859 ± 0.093	0.025 ± 0.020	
	MO	0.051 ± 0.080	0.023 ± 0.018	0.638 ± 0.101	0.387 ± 0.054	0.008 ± 0.004	
<b>03/04/2019</b>	PF	0.179 ± 0.121	0.202 ± 0.141	1.723 ± 0.582	1.216 ± 0.371	0.048 ± 0.050	1.13 ± 1.16
	Day concentration ± std (ppb)	MO	0.175 ± 0.070	0.081 ± 0.022	1.211 ± 0.231	0.519 ± 0.070	0.019 ± 0.014
Night concentration ± std (ppb)	PF	0.072 ± 0.025	0.078 ± 0.027	1.134 ± 0.323	0.862 ± 0.091	0.023 ± 0.018	
	MO	0.041 ± 0.054	0.023 ± 0.022	0.641 ± 0.095	0.371 ± 0.044	0.006 ± 0.004	

Tableau III-2-S. 1 : Averaged measured concentrations during all day (day and night including) and during the night (from 20h to 23h UT except for 28 March for which night mean values have been calculated from 2h to 4h UT due to a lack of measurement at MO) and their standard deviation at the MO and at PF sites for 28 and 31 March and 1 and 3 April 2019.  $\sigma$  represents the ratio of isoprene oxidation products and isoprene concentrations.

## CONCLUSION DU CHAPITRE III

Les résultats des campagnes OCTAVE et BIO-MAÏDO ont été présentés dans ce chapitre. Celles-ci ont permis de mieux caractériser la dynamique atmosphérique et les sources de concentrations en COVs sur l'île de la Réunion.

Dans un premier temps, les COVs ont été mesurés à différents sites sur l'île de la Réunion permettant ainsi d'avoir les profils d'émission des COVs mesurables à la Réunion. L'accent a été mis sur le site de l'observatoire du Maïdo afin de caractériser les concentrations mesurées sur ce site d'altitude et de mieux appréhender les processus dynamiques et chimiques dont résultent les concentrations de COVs.

Nous avons vu dans la partie 1, les différentes origines du formaldéhyde à l'observatoire du Maïdo. Nous avons établi à l'aide de l'analyse PMF 5 facteurs : deux biogéniques (primaire et secondaire), deux anthropiques (solvants et combustion) et un facteur de mesure de fond appelé « background » avec pour contributions respectives : 14 %, 17 %, 24 %, 22 % et 23 %. L'étude PMF de [Verreyken et al., \(2021\)](#) basée sur les 2 ans de mesure de COVs au Maïdo a démontré que 4 facteurs étaient à considérer. Comme notre étude, deux facteurs biogéniques (primaire et secondaire) ont été mis en avant dans l'analyse et un facteur anthropique. Cependant, cette étude a choisi de regrouper les facteurs « background » et anthropique (combustion). Les contributions de chaque facteur étaient de 15 % d'origine primaire biogénique, 14 % secondaire biogénique, 33 % « background » et combustion et 38 % anthropique. Les deux analyses montrent des contributions pour chaque facteur assez similaire malgré la différence temporelle des analyses (1 mois vs 2 ans de mesures). Cette similitude peut s'expliquer par la faible variabilité des concentrations sur les deux années de mesures.

Dans la deuxième partie, le contexte de pente permet d'étudier l'évolution des concentrations de COVs le long de la pente et d'analyser l'influence de la dynamique atmosphérique sur ces concentrations. Une étude plus approfondie est nécessaire afin de déterminer l'évolution de la masse d'air d'un point de vue dynamique et chimique. En effet, ces premiers résultats montrent une connexion entre les deux sites mais ne permet pas de décrire complètement les concentrations observées au sommet du Maïdo. Une analyse plus poussée se révèle aussi nécessaire afin de déterminer l'interaction entre la dynamique et la chimie atmosphérique au site de l'observatoire du Maïdo et ainsi à plus long terme de décrire les processus de formation nuageuse.

Dans la continuité de ces travaux, il serait souhaitable de perfectionner le modèle Méso-CAT afin de le rendre flexible au type de domaine qui lui est imposé (passage de 100 m à 500 m automatique ou vice versa) et d'avoir des sorties de trajectoires plus précises. Une meilleure compréhension des processus chimiques des masses d'air qui arrivent à l'observatoire du Maïdo est aussi nécessaire et passe par le biais de mesures

supplémentaires afin de valider et de quantifier l'hypothèse du passage de la phase gaz à la phase aqueuse par transfert des COVs dans la gouttelette du nuage.

Enfin, l'analyse des émissions de COV biogéniques et anthropiques sur toute l'île permettrait de disposer de cadastre d'émissions nécessaires à la modélisation.

Nous verrons dans le prochain chapitre les émissions de COVs cette fois-ci par les phytoplanctons. Nous tenterons de comprendre quelles émissions sont prépondérantes au-dessus des océans et nous essaierons de les quantifier.

# Chapitre IV

## Sources et origines marines des COVs

---

## COMPOSITION DU CHAPITRE IV

---

Introduction chapitre IV .....	192
1.La campagne Sea2Cloud et son instrumentation .....	194
2.Caractéristiques des expériences : composition phytoplanktonique .....	198
3.Emissions de DMS et MeSH au-dessus des océans .....	200
3.1. Emissions de DMS et de MeSH dans l'ASIT de contrôle et influence de l'ozone sur les flux dans l'ASIT-O <sub>3</sub> .....	200
3.2. Paramétrisation des flux de DMS et de MeSH avec l'activité biologique .....	203
4.Emissions COV biogéniques et oxygénés au-dessus des océans .....	210
4.1. Flux de COVs biogéniques .....	211
4.2. Flux de COV oxygénés .....	213
4.3. Relation des flux de COVs avec l'activité biologique .....	216
5.Oceanic phytoplankton are a potentially important source of benzenoids to the remote marine atmosphere .....	219
Supplementary Materials .....	228
Annexes .....	240
Conclusions du chapitre IV .....	248

## INTRODUCTION CHAPITRE IV

**A**près avoir présenté les sources et les émissions de COVs à la Réunion dans le chapitre III, l'objet de ce chapitre est de détailler les différents COVs liés aux émissions marines mesurées pendant la campagne océanique Sea2Cloud (S2C).

L'activité biologique des micro-organismes et des phytoplanctons vivant dans les océans est à l'origine d'émission de COVs au-dessus des océans, en réponse à des processus physiologiques (processus biotiques ou abiotiques) comme le développement du phytoplancton ou la formation de COVs par photolyse des composés en eau de surface. D'autres processus comme l'oxydation de la matière organique dissoute permettent aussi la formation de COVs. Des échanges de gaz existent aussi permettant des transferts à l'interface air-atmosphère. Ces processus et ces émissions ont été présentés dans la section 1.2.2.3 du chapitre 1. Un état de l'art des flux d'émission des COVs marins a été effectué dans la section 2.2 du chapitre 1 duquel nous ferons référence à nouveau dans ce chapitre.

Dans une première partie, la campagne Sea2Cloud ainsi que son instrumentation seront présentées. Nous définirons les objectifs de la campagne et la stratégie expérimentale mise en œuvre afin de répondre à ces objectifs.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux concentrations et aux flux de COVs d'un composé majoritairement émis par les phytoplanctons, le diméthyl sulfide (DMS). Ces flux seront directement calculés à partir des mesures effectuées dans les mésocosmes aussi appelés ASIT (Air Sea Interface Tanks). Nous nous intéresserons par la suite, à deux catégories préalablement définies : les COV oxygénés et biogéniques. Nous regarderons la variation de ces flux en fonction du type de phytoplancton présent dans les ASITs et comment la variation de la concentration en ozone peut influencer les émissions de COVs par la biologie marine. Ces flux seront comparés aux flux mesurés dans la littérature. Ces parties sont en cours de rédaction sous forme d'article qui seront finalisés puis soumis au journal ACP.

Les résultats des émissions de benzénoïdes dans ces expériences seront présentés sous la forme d'article publié dans le journal *Communications Earth & Environment*. Cette publication met en avant la mesure des émissions de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) au-dessus des océans par les émissions de phytoplanctons. Nous avons montré que les phytoplanctons sont une source de BTEX bien que ceux-ci soient réputés pour leur origine anthropique. Leur flux d'émission a été estimé et équivaut ou même dépasse ceux du diméthyl sulfide (DMS), composé majoritairement étudié pour ses émissions par les organismes marins au-dessus des océans et ses potentiels impacts sur le climat. Ces émissions pourront alors être considérés dans les modèles d'émission au-dessus des océans. Nous concluons ce chapitre sur les perspectives et le reste du travail à effectuer dans la continuité de ces travaux.



# 1. LA CAMPAGNE SEA2CLOUD ET SON INSTRUMENTATION

## 1.1. La Nouvelle-Zélande dans l'océan Pacifique sud et son climat

La Nouvelle-Zélande (en maori *Aotearoa*) se situe dans l'océan Pacifique Sud. Sa position est assez isolée des autres continents, en effet le premier continent aux environs de la Nouvelle-Zélande est l'Australie à environ 2000 km. Elle se constitue de deux îles principales : l'île du Nord (*Te Ika-a-Māui*) et l'île du Sud (*Te Wai Pounamu*). Par sa position, la Nouvelle-Zélande est sous l'influence de vents dominants d'ouest et avec une forte influence océanique. Le climat de la Nouvelle-Zélande est donc tempéré et océanique avec des températures douces en été (d'octobre à avril) et plus froides en hiver (de mai à septembre). C'est au large des côtes néo-zélandaises que s'est effectuée la campagne Sea2Cloud (Figure IV- 1).

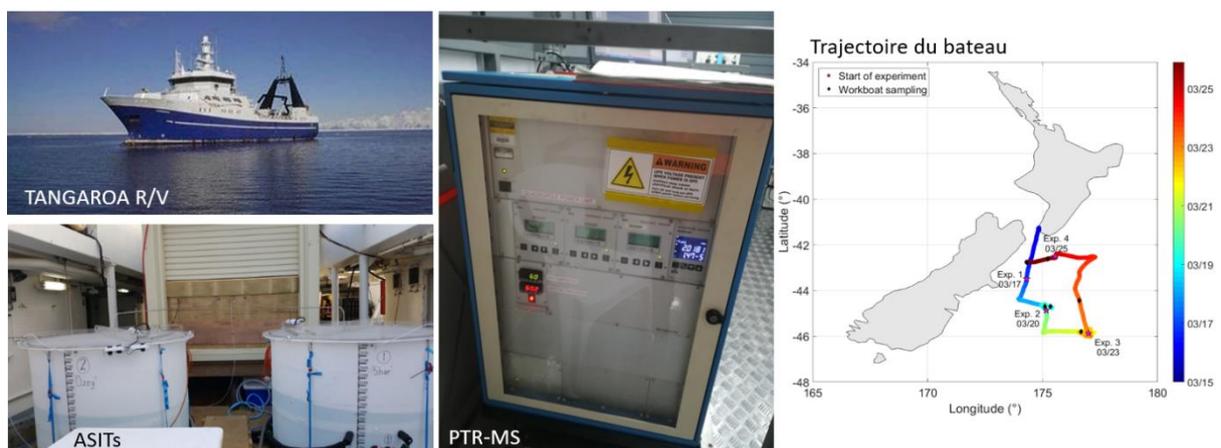


Figure IV- 1 : Instrumentation et trajectoire du bateau (Sellegri et al., 2021) pendant la campagne Sea2Cloud.

## 1.2. Objectifs de la campagne

La campagne s'est déroulée dans le cadre de l'ERC (European Research Council) Sea2Cloud (S2C, <https://www.europeandissemination.eu/sea2cloud-by-karine-sellegri-2/2704>) pendant 10 jours en mars 2020. Le but de ce projet de recherche est de déterminer comment les émissions des micro-organismes marins comme les phytoplanctons influencent les propriétés des nuages dans l'atmosphère. Pour cela, deux campagnes océanographiques ont été organisées : TONGA en novembre 2019 et S2C en mars 2020 sur le R/V *Tangaroa* à laquelle j'ai pu participer et contribuer à la mesure des COVs via un PTR-MS.

La campagne océanographique a duré deux semaines avec une large instrumentation à bord du R/V *Tangaroa*: des mesures du phytoplancton, de sa caractérisation, des mesures de gaz par PTR-MS, à l'aérosol et aux embruns marins, ainsi que la mesure du type de nuages.

### 1.3. Instrumentation pour la mesure des flux de COVs sur le R/V *Tangaroo*

Afin de déterminer les émissions de COV par les océans et notamment les micro-organismes, un système de mésocosme embarqué (ou appelés ASIT pour « Air Sea Interface Tanks » dans le reste du chapitre) a été utilisé pendant S2C (Figure IV- 1). Le principe est de remplir les cuves (1.83 m<sup>3</sup>) à mi-hauteur avec de l'eau de mer directement prélevée dans l'océan et de surveiller des paramètres internes des ASITs comme température de l'eau ou le rayonnement solaire. Les cuves sont remplies après nettoyage et l'eau est renouvelée toutes les 48 à 72h. De l'air est prélevé au niveau du nid de pie dans un tube de 400 mm ECOLO Polyuréthane à 1000 L min<sup>-1</sup>, filtré afin de réduire la concentration en aérosol puis injecté dans les ASITs à haut débit ( $\approx 30$  L/min). Cela permet temps de résidence à l'intérieur des ASITs d'environ 30 minutes. L'apport en air filtré est nécessaire pour mesurer les émissions provenant essentiellement de l'eau de mer et éviter les contaminations extérieures.

Les mesures de COVs par PTR-MS étaient effectuées par alternance toutes les 20 minutes, grâce à une valve, dans l'air ambiant, dans l'espace de tête de deux mésocosmes, l'un de contrôle (ASIT) et l'autre dopé en ozone (ASIT-ozone) et enfin dans le système en amont du mésocosme (pré-ASIT ou bypass).

Les mesures étaient donc effectuées en :

- Ambiant : l'air était échantillonné par une entrée de ligne situé à bâbord, permettant l'échantillonnage directement au-dessus de l'océan.
- Dans deux ASITs : un ASIT de contrôle et un ASIT dans lequel une concentration d'ozone ( $\approx 10$  ppb, appelé par la suite ASIT-O<sub>3</sub>) a été ajoutée afin de voir si l'ajout de ce composé a des répercussions sur la population de phytoplanctons et sur les émissions de COVs. Ces ASITs sont représentés dans la Figure IV- 1 et la concentration d'ozone peut être visualisée dans la Figure IV- 2.
- Pré-ASIT ou bypass : afin de contrôler que la mesure des COVs dans les ASITs n'était pas polluée, des mesures de l'air avant l'entrée dans les ASITs a été effectuée. L'air correspond à de l'air ambiant prélevé sur le haut du bateau (nid de pie) et filtré pour enlever les particules d'aérosols. De plus, cette mesure permet ensuite de calculer les flux de COVs dans les ASITs.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux mesures à l'émission donc aux mesures dans les ASITs.

La campagne comporte 3 expériences distinctes qui permettent l'analyse des COVs émis par différents types de phytoplanctons ; les zones d'échantillonnage étaient ciblées grâce à la mesure satellite de la répartition de la population de phytoplancton. Chaque expérience a duré environ 2 jours.

Chaque jour, les paramètres de fonctionnement du PTR-MS étaient vérifiés afin de maintenir la température d'entrée de l'air à 60°C, le drift tube à une tension de 600 V et la pression à 2 mbar. Ces paramètres

permettaient d'avoir un ratio  $O_2^+/H_3O^+$  inférieur à 3%, permettant ainsi de maintenir le bon fonctionnement des mesures. Une ligne dédiée en PTFE/PFA de 5 mètres et de ¼ de pouces reliait les ASITs au PTR-MS. Le débit de prélèvement du PTR-MS était de 1.5 L/min et les cycles de prélèvement et d'analyse des composés duraient ~3 minutes. Les mesures de blanc étaient effectuées avec un appareil auxiliaire permettant de faire passer de l'air propre à travers un four à 300°C afin de retirer les COVs. Le blanc a été effectué dans chacun des ASITs, moyenné et utilisé afin de corriger les mesures de concentrations des COVs.

Les calibrations ont été effectuées avec ~1 ppm d'un mélange d'acétaldéhyde, méthanol, acétonitrile, acétone, méthacroléine (MACR), méthyl éthyl cétone (MEK), benzène, toluène, m-xylène et  $\alpha$ -pinène dans du dioxyde d'azote ( $N_2$ , ApelRiemer) et de ~1 ppm d'un mélange de isoprene and dimethyl sulfide (DMS) dans du  $N_2$  (ApelRiemer). Pas de bouteille de calibration était fournie pour les mesures de méthyl iodide ( $CH_3I$ ) ou de méthanethiol (MeSH), nous avons donc utilisé la valeur de sensibilité de [Mekić et al., \(2018\)](#), pour une humidité située entre 50% et 100% et la valeur de sensibilité du DMS pour le MeSH sachant que ces composés ont des constantes de collision dans le PTR-MS similaires ([Williams, Adams and Babcock, 1998](#)). La valeur de sensibilité choisie pour le  $CH_3I$  était de 0.15 ncps/ppb (0.16 ncps/ppb mesuré pour 63% d'humidité dans [Mekić et al., \(2018\)](#)). Cette valeur pourra induire des sur ou sous-estimations des valeurs de concentrations de  $CH_3I$  car l'humidité n'a pas été mesurée dans les ASITs pendant la campagne, ne permettant ainsi pas d'appliquer un facteur de correction.

Les masses mesurées par le PTR-MS pendant la campagne étaient donc : m/z 33, m/z 45, m/z 49, m/z 59, m/z 63, m/z 69, m/z 71, m/z 73, m/z79, m/z 93, m/z 107, m/z 137 et m/z 143 (méthanol, acétaldéhyde, méthanethiol (MeSH), acétone, diméthyle sulfide (DMS), isoprene, méthacroleine (MACR) + méthyl vinyl cétone (MVK) + isoprène hydroxy hydroperoxide (ISOPOOH), Méthyl Éthyle Cétone (MEK), benzène, toluène, xylènes, monoterpènes and méthyl iodide, respectivement). Les limites de détection pour ces composés dans cette campagne étaient le 95ème percentile des mesures de blanc et sont reportées dans le Tableau IV-1.

Afin d'éviter les contaminations durant l'échantillonnage par le bateau ou les cuisines, les données ont été filtrées par les concentrations de  $SO_2$  et la masse m/z 57 correspondant au butanol. Lorsque des pics dans ces concentrations, les concentrations dans les ASITs ont été retirées durant la période de mesure et 2h après l'heure de contamination (~4 fois le temps de résidence dans les ASITs). Ces informations sont disponibles dans [Rocco et al., \(2021\)](#) ou partie 5 de ce chapitre.

De plus, l'ozone et le Photosynthetically Active Radiation (PAR) ont été mesurés dans les deux ASITs et peuvent être visualisés dans la Figure IV-2.

	ASIT-control (ppt)	ASIT-O <sub>3</sub> (ppt)
	% au-dessus de la LD	% au-dessus de la LD

Méthanol	637, 100%	949, 99.6%
Acétaldéhyde	1136, 3.7%	299, 72%
Acétone	52, 100%	39, 100%
DMS	78, 100%	107, 100%
MeSH	15, 40%	22, 65%
Isoprène	95, 100%	78, 100%
MACR+MVK	43, 100%	46, 100%
MEK	44, 100%	49, 100%
Monoterpènes	68, 100%	395, 63.1%
CH <sub>3</sub> I	176, 95.9%	166, 100%

Tableau IV- 1 : Limites de détection et % de données au-dessus de la limite de détection pour les COVs mesurés pendant Sea2Cloud dans les ASITs.

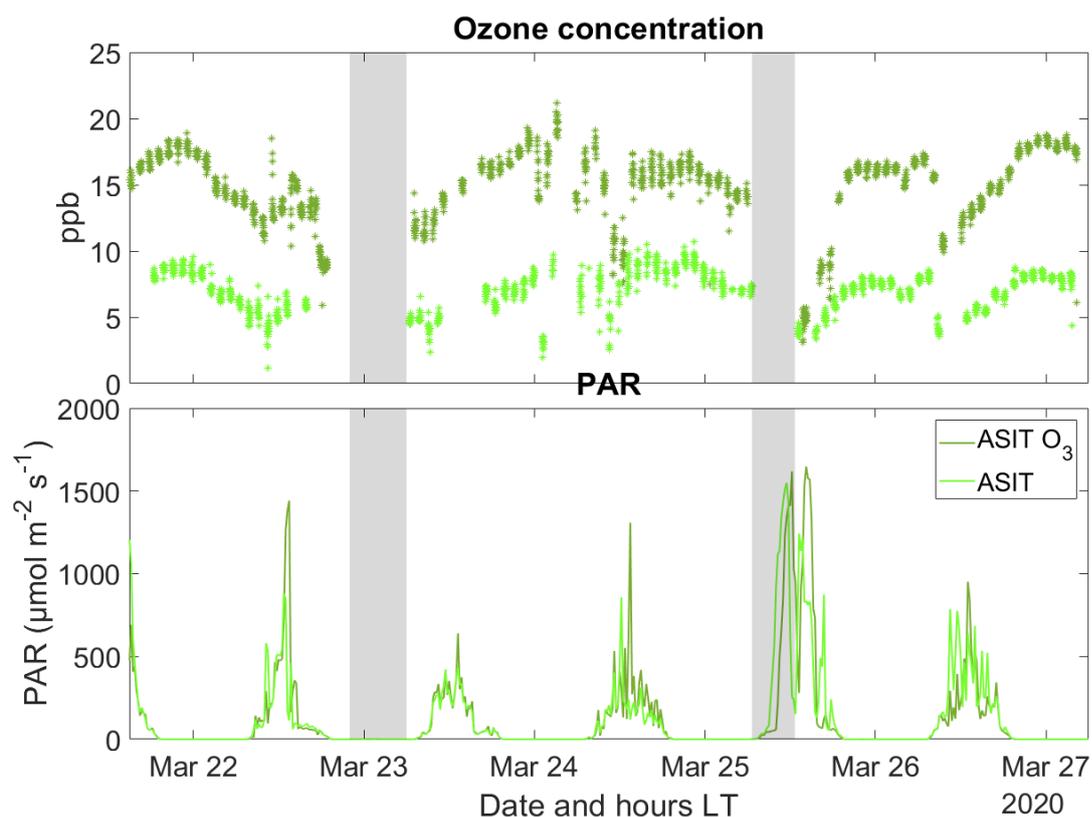


Figure IV- 2: Concentration d'ozone en ppb dans chaque ASIT (vert foncé = ASIT-O<sub>3</sub>, vert clair = ASIT de contrôle). De même pour le Photosynthetically Active Radiation (PAR) en  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

## 2. CARACTERISTIQUES DES EXPERIENCES : COMPOSITION PHYTOPLANCTONIQUE

Comme évoqué dans la partie 1.1.3 de ce chapitre, 3 expériences ont été effectuées pendant la campagne : du 17 au 19 mars 2020 (expérience A), du 23 au 25 mars 2020 (expérience B) et du 25 au 27 mars (expérience C). Le trajet du bateau pendant la campagne ainsi que la date de chaque expérience sont représentés dans la Figure IV- 1.

Le type d'eau étudié dans les ASITs est défini en fonction de sa salinité (Figure IV- 3). En effet, une salinité  $< 34.5$  g/kg est considérée comme une eau subantarctique (subantarctic water, SAW), si celle-ci est comprise entre  $34.5 < S_w < 34.8$  g/kg, l'eau est considérée en provenance du front marin (STF) et  $> 34.8$  g/kg, comme une eau subtropicale (subtropical water, STW).

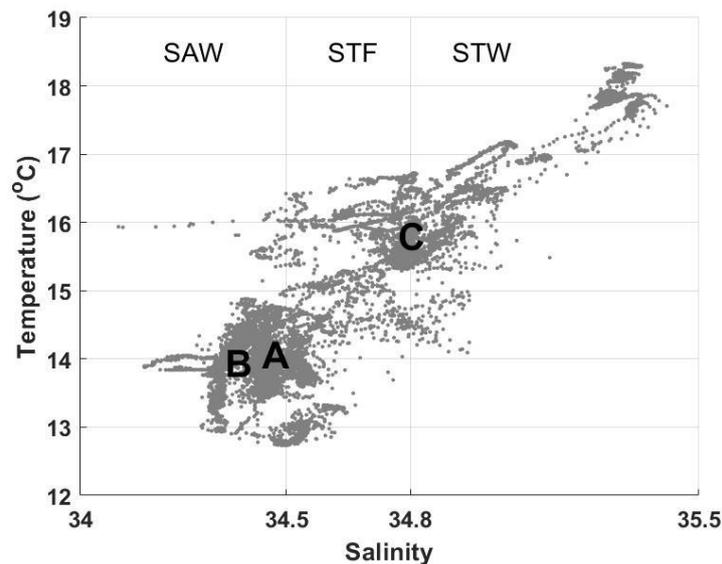


Figure IV- 3: Température vs salinité à partir du système de mesure sous-marin représentant les différentes masses d'eau rencontrées pendant la campagne. Les lettres A, B et C correspondent aux échantillons d'eau effectués dans les ASITs pour chaque expérience. Avec la permission d'Alexia Saint-Macary.

L'expérience A possédait donc une eau avec des origines STF et SAW et était caractérisée par une température de l'eau de 14°C et une salinité de  $\sim 34.5$  g/kg.

Les conditions biogéochimiques initiales dans les ASITs ont été déterminées à  $t_0$ , quand les ASITs ont été remplis à nouveau à 6h00 dans les expériences A et B et 15h00 dans l'expérience C. Les concentrations initiales de chlorophylle-a (Chl-a) dans l'ASIT de contrôle et l'ASIT-O<sub>3</sub> étaient 2.2 -2.3  $\mu\text{g/L}$  dans l'expérience A, avec une température de l'eau environnant les 14°C et une salinité de  $\sim 34.5$  g/kg. Pour l'expérience B, la concentration de Chl-a était la plus faible mesurée : 0.36 – 0.44  $\mu\text{g/L}$ , avec une température de  $\sim 14^\circ\text{C}$  et une

salinité de  $\sim 34.3$  g/kg, correspondant à des origines STF. Enfin, pour l'expérience C, la concentration de Chl-a était de  $1.65 - 1.74$   $\mu\text{g/L}$  avec une température de  $\sim 16^\circ\text{C}$  et une salinité de  $\sim 34.8$  g/kg, correspondant à un mélange des origines STF et STW.

Pour toutes les expériences, la communauté de phytoplanctons était majoritairement dominée par les diatomées (Figure IV- 4). L'expérience A diffère des autres expériences au vu des faibles concentrations des diatomées avec une taille  $> 50$   $\mu\text{m}$  et de taille entre  $10-20$   $\mu\text{m}$ . Les 3 expériences diffèrent aussi par l'abondance des phytoplanctons de type flagellées avec une plus forte abondance dans l'expérience A et une plus faible abondance dans l'expérience C.

Ces caractéristiques sont importantes à prendre en compte dans la suite du manuscrit. En effet, nous allons lier les flux de COVs à la biogéochimie mesurée dans l'eau des ASITs afin de mieux comprendre les déterminants des émissions de COVs océaniques.

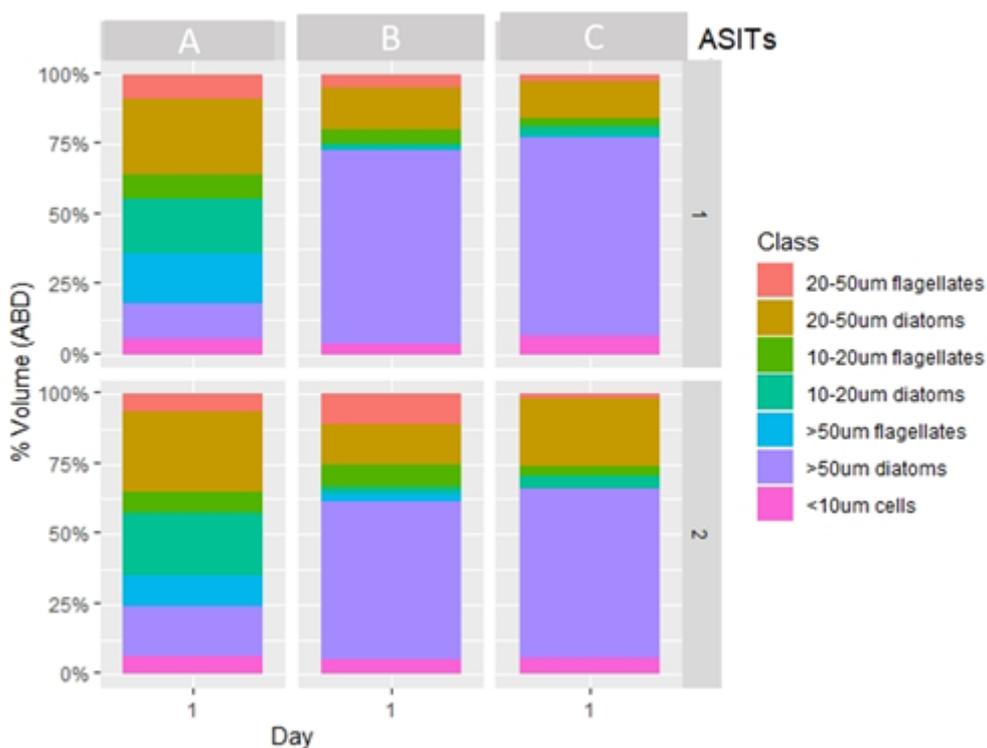


Figure IV- 4: Pourcentage du volume des diatomées et des flagellées dans l'eau de mer pour chaque premier jour d'expérience par fraction de taille dans les expériences A, B et C. Par Alexia Saint-Macary et Stacy Deppeler.

## 3. EMISSIONS DE DMS ET MESH AU-DESSUS DES OCEANS

### 3.1. EMISSIONS DE DMS ET DE MESH DANS L'ASIT DE CONTROLE ET INFLUENCE DE L'OZONE SUR LES FLUX DANS L'ASIT-O<sub>3</sub>

Les flux peuvent être estimés de différentes manières. Le modèle à 2 couches de surface (air/eau) est décrit pour la première fois par (Liss and Slater, 1974). Il suppose que les échanges se font entre 2 films/couches (interface air et eau respectivement) et prend en compte la concentration des composés étudiés dans l'eau et l'air. Une autre méthode est la méthode d'accumulation nocturne est également présentée par Marandino et al., (2007) et utilisée par Lawson et al., (2020) et Rocco et al., (2021). Cette méthode prend en compte la hauteur de la couche limite nocturne et les processus de dilution dans une couche limite marine stable. Dans notre étude, les flux sont calculés à partir de la concentration mesurée dans le mésocosme.

Les calculs de flux dans les mésocosmes proviennent de l'équation suivante (Sinha et al., (2007) et Rocco et al., (2021)):

$$F_{VOC} = \frac{Q}{A} \times \Delta[X]_{ASITS}(ppb) \times \frac{M_{VOC}}{V_m} \quad \text{Eq. IV- 1}$$

Où Q est le débit de l'air dans le bypass, A est la surface de l'eau dans l'ASIT en m<sup>2</sup>, M<sub>COV</sub> est la masse molaire du composé X en g mol<sup>-1</sup>, V<sub>m</sub> est le volume molaire du gaz en m<sup>3</sup> kmol<sup>-1</sup> (=23.233 at 1015.25 hPa et 283 °K). [X]<sub>ASITS</sub>(ppb) = [X]<sub>ASITS</sub>(ppb) - [X]<sub>bypass</sub> (ppb), où [X]<sub>ASITS</sub>(ppb) est la concentration du composé X dans les ASITs et [X]<sub>bypass</sub> (ppb) la concentration dans le bypass.

Dans la Figure IV- 5 sont reportés les flux de DMS et de MeSH ainsi que le nombre de cellules phytoplanctoniques par mL dans les ASITs. Dans le Tableau IV- 2, les flux moyens de DMS et de MeSH mesurés sont notés.

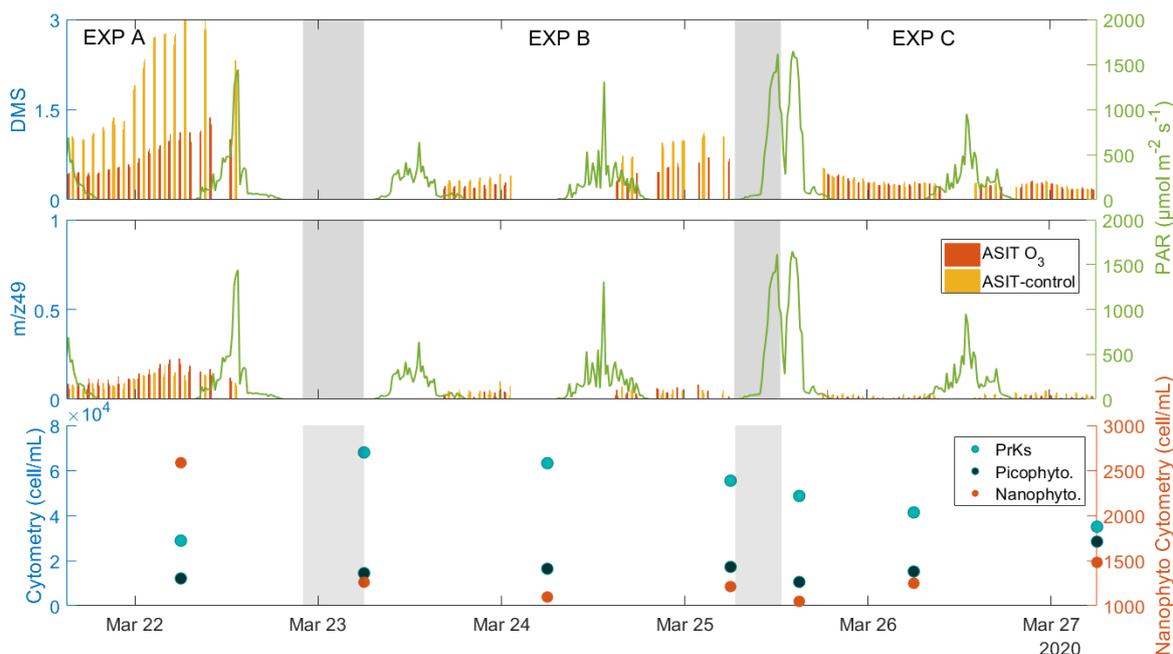


Figure IV- 5: Flux de DMS et méthane thiol en  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  dans l'ASIT de contrôle (orange) et l'ASIT-O<sub>3</sub> (jaune). Photosynthetically Active Radiation (PAR) en  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  est en vert. Les zones grisées représentent les changements entre deux expériences (ouverture et nettoyage des ASITs).

	Cette étude ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )			Valeurs de la littérature ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )		
	EXP	ASIT-control Moy ± écart-type	ASIT-O <sub>3</sub> Moy ± écart-type	Flux reportés	Méthode de détermination des flux	Références
<b>DMS</b>	A	$1.46 \pm 0.93$	$0.69 \pm 0.29$	0.3	Mesocosm	Sinha et al (2007)
	B	$0.61 \pm 0.30$	$0.34 \pm 0.16$	$3.1 \pm 5.3$	2-layer model	Wohl et al (2020)
	C	$0.27 \pm 0.08$	$0.24 \pm 0.06$	$9.1 \pm 5.3$	Nocturnal accumulation method	Lawson et al (2020)
				$3.1 \pm 2.8$	2-layer model	Zhai et al. (2018)
<b>MeSH</b>	A	$0.08 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.05$	2.61	Nocturnal accumulation method	Lawson et al (2020)
	B	$0.04 \pm 0.02$	$0.03 \pm 0.02$	0.66	Model	Kettle et al., (2001)
	C	$0.02 \pm 0.02$	$0.01 \pm 0.01$	$0.44 - 0.88$	2-layer model	Leck and Rodhe, (1991)

Tableau IV- 2: Flux moyens en  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  et leur écart-type dans les deux ASITs pour les 3 expériences et comparaison avec la littérature.

Des flux positifs importants ont été observés pour le DMS et le MeSH, majoritairement dans l'expérience A ( $F_{\text{DMS}} = 1.46 \pm 0.93 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $F_{\text{MeSH}} = 0.08 \pm 0.03 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Les flux de DMS étaient plus élevés dans les

expériences A et B. Les flux de MeSH suivent les mêmes tendances et représentent environ 6 % des flux de DMS en moyenne, bien qu'étant différents selon les expériences. Les causes biologiques de ces tendances seront étudiées dans la section 3.2.1 de ce chapitre.

Nos flux de DMS dépassent d'un facteur 3 ceux rapportés dans la littérature à partir de mesures en mésocosme (Sinha *et al.*, 2007). Mais d'autres études ont montré que les flux de DMS calculés peuvent être plus importants lorsqu'ils sont dérivés des relations entre 2 couches de surface ( $3.1 \pm 5.3 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $3.1 \pm 2.8 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , Zhai *et al.*, 2018; Wohl *et al.*, 2020) et surtout en utilisant la méthode de la couche limite nocturne ( $9.1 \pm 5.3 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , Lawson *et al.*, (2020)).

Lawson *et al.*, (2020) ont trouvé des flux de MeSH de  $2.61 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  dépassant ceux mesurés pendant cette étude par un facteur 30 et Leck and Rodhe, (1991) et Kettle *et al.*, (2001) par un facteur 4. Peu d'études ont rapporté les flux de MeSH, d'où un manque d'estimation de l'émission par le phytoplancton de ce composé au-dessus de l'océan.

L'ajout d'ozone diminue les concentrations de DMS dans le mésocosme d'environ 50 % dans l'expérience A et B (Tableau IV- 2: Flux moyens en  $\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et leur écart-type dans les deux ASITs pour les 3 expériences et comparaison avec la littérature.). Cette diminution n'est pas observée dans l'expérience C pour laquelle les flux dans l'ASIT de contrôle sont faibles.

La diminution de la concentration de DMS et ensuite des flux dans l'ASIT-O<sub>3</sub> par rapport à l'ASIT de contrôle est également observée dans l'eau de mer (Figure IV- 6), et donc, ils ne semblent pas être dus à des réactions chimiques de l'ozone à la surface de la mer. Une des raisons de la diminution du DMS dans l'ASIT-O<sub>3</sub> par rapport à l'ASIT de contrôle pourrait être un stress oxydatif supplémentaire sur la population biologique. Cet impact sera étudié plus en détail dans la section 0 de ce chapitre.

Le méthaneithiol semble être moins affecté par l'ajout d'ozone. Une légère tendance à l'augmentation est apparue au cours de l'expérience A mais n'était pas assez élevée pour être prise en considération.

Comme nous pouvons le voir dans la Figure IV- 6, la concentration de DMSP était plus élevée dans l'ASIT-O<sub>3</sub> pendant l'expérience A et B mais la concentration de DMS dans l'eau de mer et l'espace de tête était plus élevée dans l'ASIT. Ceci suggère que l'ozone semble supprimer la conversion du DMSP en DMS et MeSH. Comme le DMS et le MeSH sont liés à l'activité des bactéries (Carpenter, Archer and Beale, 2012), sous le stress oxydatif, les bactéries peuvent réduire la conversion du DMSP et accumulent ce composé dans l'eau de mer dans l'ASIT-O<sub>3</sub>.

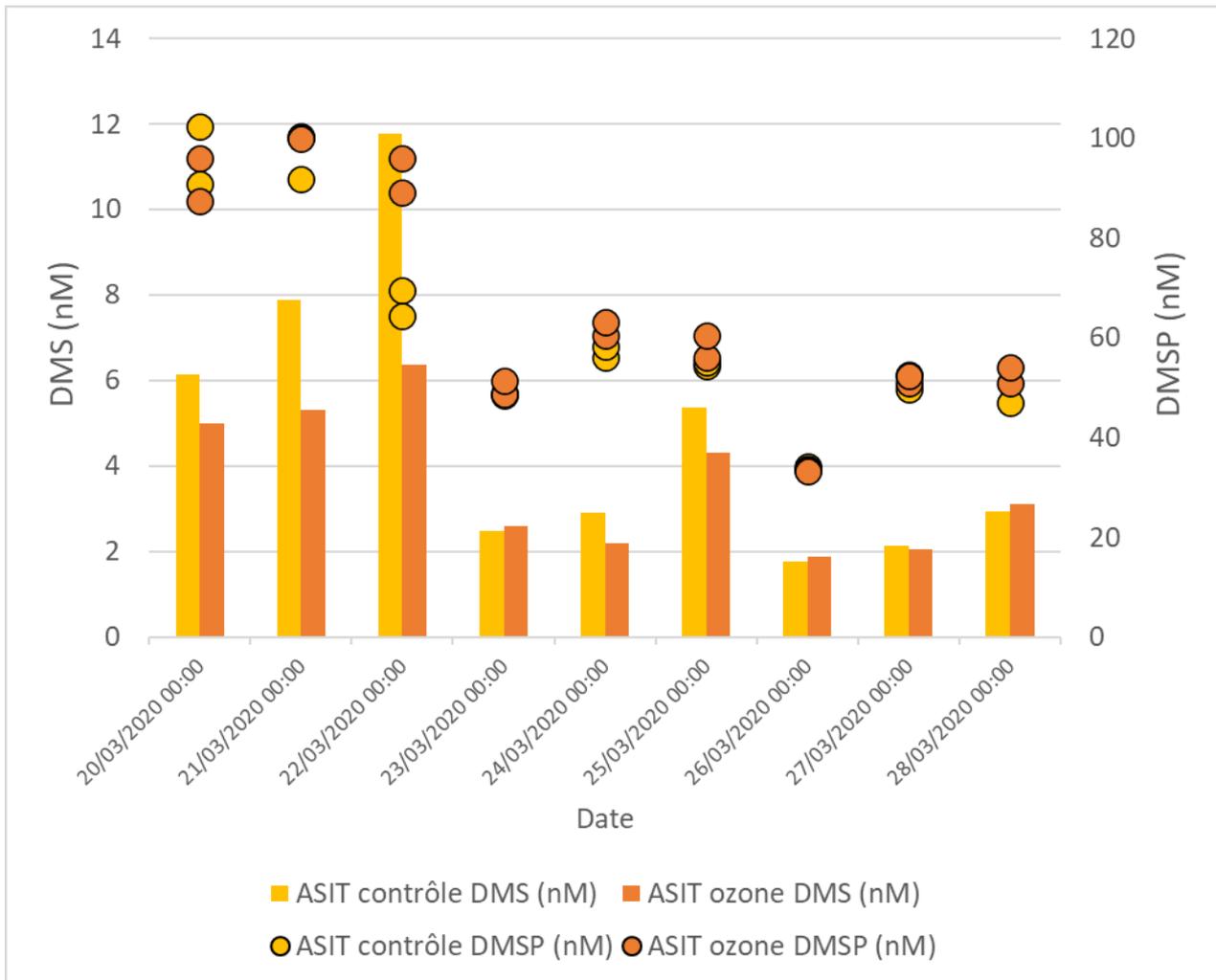


Figure IV- 6: Concentrations de DMS et DMSP dans l'eau en nM. Orange = ASIT-O<sub>3</sub>, jaune = ASIT de contrôle.

## 3.2. PARAMETRISATION DES FLUX DE DMS ET DE MESH AVEC L'ACTIVITE BIOLOGIQUE

### 3.2.1. Lien des émissions de DMS et MeSH avec l'activité biologique

Aucune des classes de phytoplancton analysées (picophytoplanctons, nanophytoplanctons et *Synechococcus*) jusqu'à présent n'est affectée par la présence d'ozone, comme déjà constaté dans [Rocco et al., \(2021\)](#) (partie 5 de ce chapitre). Cependant, il est évident que les flux de DMS et de MeSH sont dépendants de l'activité biologique dans l'eau de mer et la comparaison des flux doit être effectuée en tenant compte de la relation avec l'activité biologique.

La Figure IV- 7 montre la relation entre les flux de DMS et de MeSH et les différents groupes de phytoplancton analysés. Le Tableau IV- 3 montre les corrélations (Pearson) du DMS et du MeSH avec les paramètres biologiques mesurés dans l'eau.

Nous observons que les corrélations les plus élevées ont été rapportées entre le nanophytoplancton et le DMS et le MeSH ( $r = 0,69$  et  $r = 0,85$ ,  $p_{\text{valeur}} < 0,05$ , respectivement). [Kameyama et al., \(2011\)](#) ont montré que la production de DMS et de MeSH augmente avec l'abondance totale de diatomées *T. pseudonana* et que la lumière est un facteur clé de la production d'isoprène et de MeSH. Nos mesures ici se sont effectuées majoritairement de nuit, ne permettant pas de valider cette hypothèse.

Contrairement à nos mesures, des corrélations positives significatives entre DMS et *Synechococcus* et DMS avec les diatomées ont été précédemment observées dans l'océan Atlantique Sud par [Arnold et al., \(2010\)](#) avec des valeurs de  $r = 0,29$  et  $r = 0,50$ , respectivement. En outre, [Sinha et al., \(2007\)](#) ont également trouvé une corrélation positive entre DMS et *Synechococcus* de  $r = 0,55$  et une corrélation négative avec le nanophytoplancton ( $r = -0,34$ ). Contrairement au DMS, le MeSH est également corrélé à l'abondance des cellules bactériennes ( $r = 0,81$ ) et au nombre particulaire d'azote et de carbone (Particulate nitrogen, PN et Particulate carbon, PC) ( $r > 0,70$ ). Une anti-corrélation peut également être observée avec l'iodure et l'iodate ( $r = -0,72$  et  $-0,59$ ).

Comme suggéré dans les études précédentes, aucun lien ne peut être signalé entre la chlorophylle-a et ces composés.

Dans l'ASIT-O<sub>3</sub>, nous avons trouvé une corrélation significative des flux de DMS avec l'abondance des cellules de nanophytoplancton, également observée dans l'ASIT de contrôle ( $r = 0,53$ ). Nous avons vu qu'un ajout d'ozone conduit à une diminution des flux de DMS dans l'ASIT-O<sub>3</sub>. Cet appauvrissement peut être le résultat du stress oxydatif sur les espèces phytoplanctoniques.

Le changement de flux semble dépendre non seulement des abondances cellulaires des espèces phytoplanctoniques analysées ici, mais aussi de leur métabolisme, ou du rôle d'autres microorganismes tels que les bactéries ou les virus. Ceci est confirmé par le fait que la relation avec les acides aminés (AA) et les bactéries est préservée dans l'ASIT-O<sub>3</sub>.

ASITs

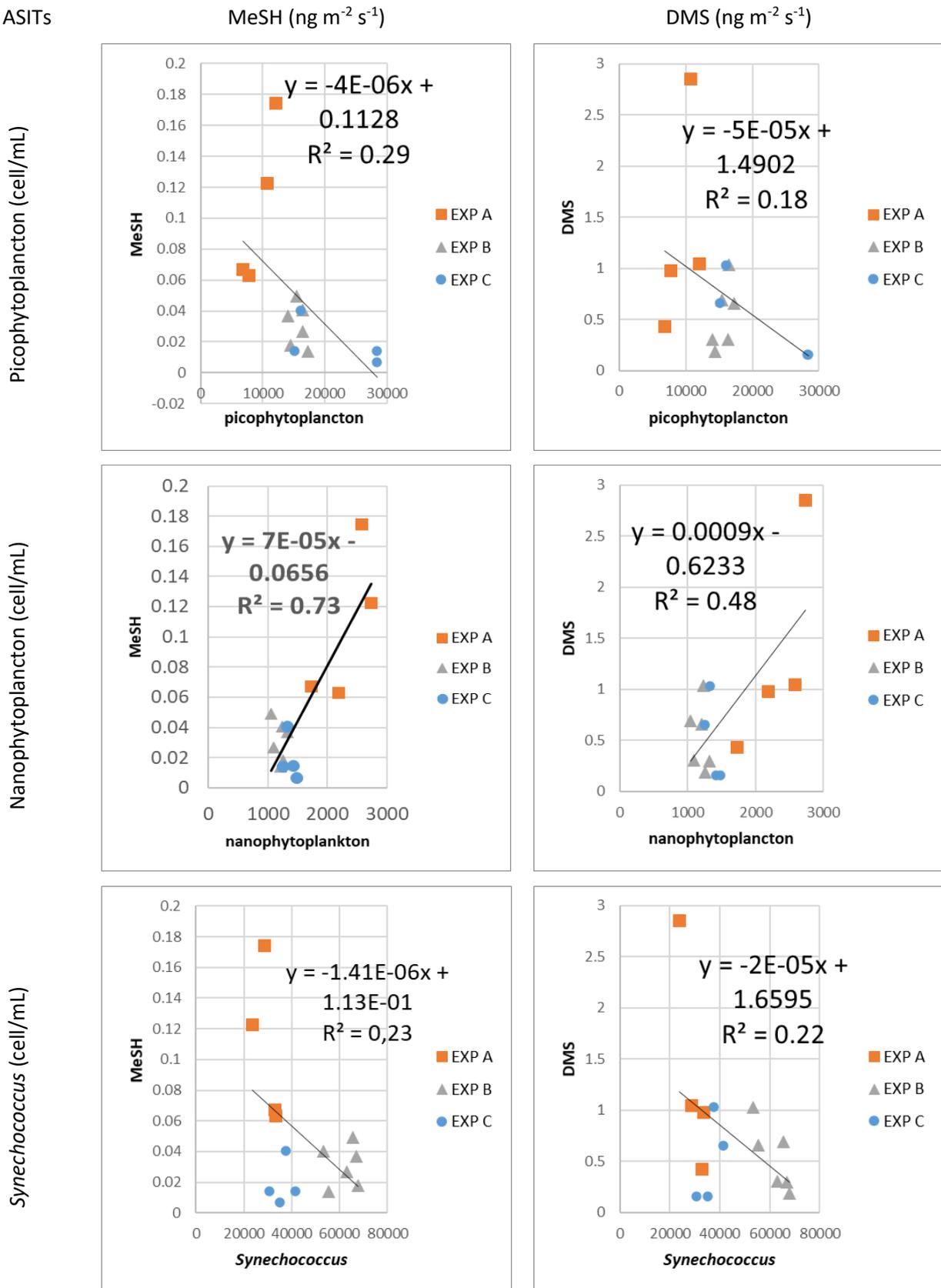


Figure IV- 7: Corrélations entre les flux de DMS et de MeSH et les espèces de phytoplancton mesurées dans les deux ASITs.

	r	DMS <sub>a</sub>	MeSH <sub>a</sub>
all-ASITs	Picophytoplankton (cells/mL)	-0.43	<b>-0.54</b>
	Prokaryotic pico - Syne, PrKS (cells/mL)	-0.46	-0.48
	Nanophytoplankton (cells/mL)	<b>0.69</b>	<b>0.85</b>
	Bacteria (cells/mL)	0.20	<b>0.81</b>
	Chl-a (mg/m <sup>3</sup> )	-0.01	0.04
	DMS <sub>eau</sub> (nM) (n=32)	<b>0.63</b>	0.46
	DMSP <sub>eau</sub> (nM) (n=32)	<0.01	0.27
	TOC (μM)	0.42	-0.38
	DOC (μM)	0.36	-0.28
	PN (μg N/L)	0.43	<b>0.75</b>
	PC (μg C/L)	0.39	<b>0.72</b>
	AA (sum in nmol/L) SUB (n=8)	<b>0.81</b>	<b>-0.76</b>
	AA (sum in nmol/L) SML (n=5)	<b>0.86</b>	<b>0.83</b>
	AA (sum in nmol/L) SUB + SML	<b>0.59</b>	-0.46
Iodide (nM)	-0.37	<b>-0.72</b>	
Iodate (nM)	-0.18	<b>-0.59</b>	

Tableau IV- 3: Corrélations des flux de DMS et de MeSH avec les paramètres mesurés dans l'eau (population de phytoplanctons, bactéries, Total Organic Carbon (TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), Particulate nitrogen (PC), Particulate Carbon (PC), acides aminés (AA), iodide et iodate). Les valeurs en gras sont les corrélations significatives avec en bleu, les anti-corrélations et en rouge les corrélations positives.

Nous avons pu en déduire les relations suivantes entre les flux de DMS et de MeSH et les nanophytoplanctons :

$$[F_{\text{COV of DMS}_{\text{all\_ASITs}}}] = 8.77 \cdot 10^{-4} [\text{nanophyto}] - 0.63 \quad (r=0.69, p_{\text{val}}=0.006) \quad \text{Eq. IV- 2}$$

$$[F_{\text{COV of DMS}_{\text{contrôle}}}] = 1.14 \cdot 10^{-3} [\text{nanophyto}] - 0.83 \quad (r=0.79, p_{\text{val}} = 0.03) \quad \text{Eq. IV- 3}$$

$$[F_{\text{COV of DMS}_{\text{ozone}}}] = 0.41 \cdot 10^{-3} [\text{nanophyto}] - 0.13 \quad (r=0.66, p_{\text{val}}= 0.11) \quad \text{Eq. IV- 4}$$

$$[F_{\text{COV of MeSH}_{\text{all\_ASITs}}}] = 7.34 \cdot 10^{-5} [\text{nanophyto}] - 0.06 \quad (r=0.85, p\_val<0.001) \quad \text{Eq. IV- 5}$$

$$[F_{\text{COV of MeSH}_{\text{contrôle}}}] = 4.71 \cdot 10^{-5} [\text{nanophyto}] - 0.03 \quad (r=0.85, p\_val=0.02) \quad \text{Eq. IV- 6}$$

$$[F_{\text{COV of MeSH}_{\text{ozone}}}] = 1.11 \cdot 10^{-4} [\text{nanophyto}] - 0.12 \quad (r=0.95, p\_val=0.001) \quad \text{Eq. IV- 7}$$

Ces équations pourront servir afin de mieux paramétriser les modèles et d'avoir un taux d'émission de ces COVs en fonction du type de phytoplancton.

Dans l'eau nous avons trouvé les relations suivantes :

$$[DMS_{\text{eau contrôle}}] = 5.01 \cdot 10^{-3} [\text{nanophyto}] - 3.47 \quad (r=0.87, pval<0.001) \quad \text{Eq. IV- 8}$$

$$[DMS_{\text{eau ozone}}] = 2.63 \cdot 10^{-3} [\text{nanophyto}] - 0.58 \quad (r=0.85, pval<0.001) \quad \text{Eq. IV- 9}$$

Les flux peuvent donc être caractérisés par la concentration en eau et la concentration en nanophytoplancton. L'abondance de ce type de phytoplancton peut être récupéré à partir de mesures et de données satellitaires (Uitz *et al.*, 2010) et être utilisé pour prédire les concentrations de DMS dans de futurs exercices de modélisation.

Dans la section suivante, nous nous focaliserons sur les flux de DMS.

### 3.2.2. Focus sur les flux de DMS : calcul des flux à partir des équations du modèle et comparaison avec nos mesures

Nous allons dans cette partie, recalculer les flux dans les ASITs avec les équations utilisées dans les modèles afin de vérifier si nos mesures sont reproductibles par les équations des modèles. Dans un premier temps, nous allons considérer que notre système océan-atmosphère est à l'équilibre et recalculer les concentrations de DMS dans l'air à partir des concentrations de DMS dans l'eau.

Ensuite, nous utiliserons les équations des modèles afin de recalculer les flux dans nos ASITs et de comparer aux flux mesurés.

Les concentrations attendues dans l'air ont été recalculées à partir de la constante de Henry en considérant que le système eau/air est à l'équilibre thermodynamique. En utilisant la constante de Henry  $H_e$  (Sander, 2014):

$$H_e(T) = H_0 \exp\left(4300\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad \text{où } H_0 = 4.2 \times 10^{-3} \quad \text{Eq. IV- 10}$$

Avec  $H_e$  en mol/(m<sup>3</sup> Pa) et  $T_0$  la température de référence de 298.15 K.

Les concentrations dans l'air peuvent donc s'écrire :

$$DMS_{air} = \frac{DMS_{eau}}{f_{sal} \times H_e} \quad \text{Eq. IV- 11}$$

Avec  $f_{sal}$ , facteur permettant de prendre en compte la salinité de l'eau,  $f_{sal}=4.5345$  calculé à partir du coefficient de Sechenov  $k_s$  et de la concentration en sel  $c(\text{salt})$ .

Nous avons ensuite comparé les concentrations mesurées à celles recalculées et nous trouvons que certaines valeurs recalculées sont du même ordre de grandeur que celles de nos mesures (Figure IV- 8).

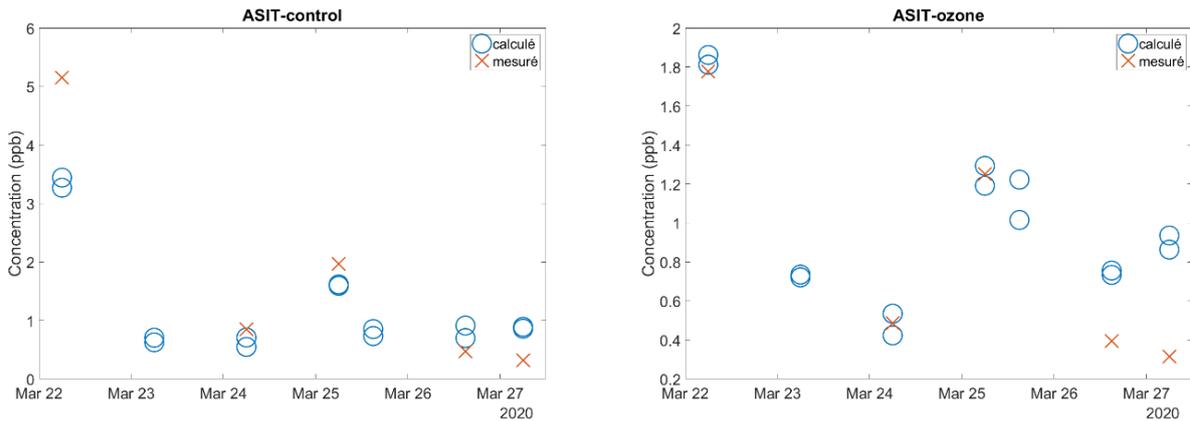


Figure IV- 8: Concentration de DMS dans l'air mesurée et recalculée par la loi de Henry.

Les modèles utilisent des équations et des variables spécifiques pour recalculer les concentrations au-dessus de l'eau. Ces variables peuvent dépendre de la salinité, température de l'eau, peuvent aussi prendre en compte les concentrations de Chl-a et les flux entre eau et air.

Les flux de DMS recalculés dans les modèles s'écrivent :

$$F_c = k_{fix}(-C_g + C_l) \quad \text{Eq. IV- 12}$$

$F_c$  est le flux provenant de l'interface océan-atmosphère en  $g\ cm^{-1}\ h^{-1}$  d'après [Saltzman et al., \(1993\)](#) avec  $k_{fix}$  le coefficient d'échange gazeux,  $C_g$  et  $C_l$ , les concentrations dans la phase gazeuse et liquide, respectivement et  $\alpha$  est un coefficient de dimensionnement de la solubilité du gaz dans l'eau de mer. Le coefficient  $\alpha$  est exprimé par l'équation de [McGillis et al., \(2000\)](#) et  $k_s$  par [Wanninkhof, \(2014\)](#) comme ce qui suit :

$$\alpha = \exp\left(\frac{3525}{T} - 9.464\right) \quad \text{Eq. IV- 13}$$

$$k_{fix} = 0.251 \times \left(\frac{660}{S_{CDMS}}\right)^{1/2} u^2 \quad \text{Eq. IV- 14}$$

T est la température en K,  $S_{cdms}$  est le nombre de Schmidt défini par [Saltzman et al., \(1993\)](#) comme :

$$S_c(DMS) = 2674 - 147.12 SST + 3.726 SST^2 - 0.038 SST^3 \quad \text{Eq. IV- 15}$$

Où SST est la température de la surface de l'eau en °C.

U est la vitesse du vent au-dessus de l'océan, on considère dans les ASITs que cette vitesse est de  $1 \text{ m s}^{-1}$ , on obtient donc :

$$k_{flux} = 0.251 \times \left( \frac{660}{S_{cDMS}} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. IV- 16}$$

En utilisant ces équations, des concentrations significatives ont été observés entre les flux recalculés et les flux mesurés dans les ASITs ( $R^2=0.97$  et  $R^2=0.83$  dans l'ASIT de contrôle et l'ASIT- $O_3$ ). Nous trouvons que les flux calculés sont 2 à 3 fois supérieurs à ceux mesurés (Figure IV- 9). Nous pouvons donc en déduire les équations suivantes :

$$F_{c(\text{contrôle})} = 0.52 F_{VOC} - 0.43 \quad (R^2 = 0.97) \quad \text{Eq. IV- 17}$$

$$F_{c(\text{ozone})} = 0.37 F_{VOC} - 0.27 \quad (R^2 = 0.83) \quad \text{Eq. IV- 18}$$

Nous avons donc pu recalculer la vitesse dans les ASITs. Nous trouvons, que l'air introduit dans les ASITs induit une vitesse de vent de  $0.72 \text{ m s}^{-1}$  dans l'ASIT de contrôle et de  $0.61 \text{ m s}^{-1}$  dans l'ASIT- $O_3$ .

Nous avons donc vu dans cette partie que les flux de DMS sont reproductibles par les équations utilisées dans les modèles. Des tests supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer les flux de DMS au-dessus des océans dans des conditions différentes, pour des vents plus intenses par exemple.

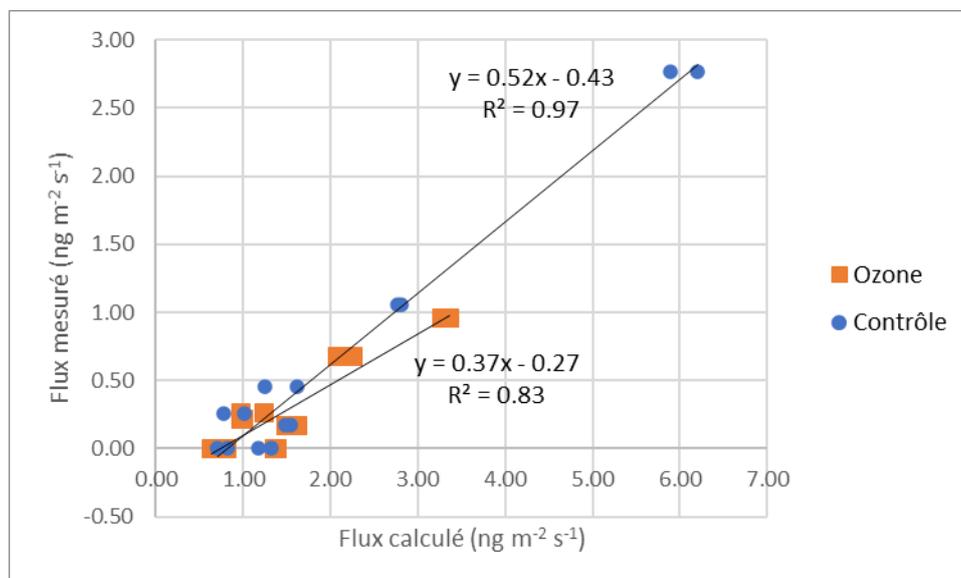


Figure IV- 9: Flux calculé vs. Flux mesuré en  $\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  dans l'ASIT de contrôle et l'ASIT- $O_3$ .

## 4. EMISSIONS COV BIOGENIQUES ET OXYGENES AU-DESSUS DES OCEANS

Afin de faciliter la discussion, nous allons séparer le type de COVs en deux catégories : les COVB et les COVO. Nous intégrerons alors dans les COVB l'isoprène, les monoterpènes, le DMS (voir partie 3.1) et le méthyl iodide ( $\text{CH}_3\text{I}$ ). Nous distinguerons dans les COVO les flux de méthanol, d'acétaldéhyde, d'acétone et de Méthyl Éthyl cétone (MEK). Les flux pour ces composés et leur comparaison à la littérature sont fournis dans le Tableau IV- 4 ci-dessous.

Compounds	Notre étude ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )			Valeurs dans la littérature ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )		
	E X P	ASIT- contrôle Moyenne $\pm$ écart-type	ASIT- $\text{O}_3$ Moyenne $\pm$ écart-type	Flux reportés	Méthode de détermination du flux	Références
Isoprène	A	$0.93 \pm 0.26$	$0.91 \pm 0.25$	0.12	Mésocosme 2-layer model	Sinha et al (2007) Wohl et al (2020) Moore & Wang (2006) Zhai et al (2018)
	B	$0.60 \pm 0.19$	$0.65 \pm 0.25$	$0.022 \pm 0.016$		
	C	$0.42 \pm 0.09$	$0.44 \pm 0.09$	$0.022 - 0.22$	9.7 $\pm$ 5.3 2-layer model	
Monoterpènes	A	$1.49 \pm 0.88$	$1.24 \pm 0.55$	0.003 – 0.009	Déduit à partir des traceurs AOS de monoterpènes	Hu et al (2013)
	B	$0.76 \pm 0.34$	$0.64 \pm 0.33$			
	C	$0.42 \pm 0.19$	$0.44 \pm 0.21$			
$\text{CH}_3\text{I}$	A	$2.73 \pm 1.38$	$2.81 \pm 1.23$	0.026	2-layer model	Moore and Groszko (1999) Cohan et al (2003) Smythe-Wright et al (2006) Zhai et al (2018)
	B	$1.62 \pm 0.76$	$1.94 \pm 0.89$	0.035	3-layer model	
	C	$0.73 \pm 0.45$	$1.03 \pm 0.42$	0.18	2-layer model	
			14 $\pm$ 7.8	2-layer model		
Méthanol	A	$2.15 \pm 0.77$	$2.79 \pm 0.80$	-0.26	Mésocosme 2-layer model	Sinha et al (2007) Wohl et al (2020)
	B	$1.89 \pm 0.19$	$2.61 \pm 0.42$	- 0.8 $\pm$ 1.7		
	C	$4.14 \pm 0.79$	$3.30 \pm 0.48$			
Acétaldéhyde	A	$0.52 \pm 1.10$	$0.11 \pm 0.10$	0.23	Mésocosme 2-layer model	Sinha et al (2007) Wohl et al (2020)
	B	$0.18 \pm 0.03$	$0.15 \pm 0.04$	- 0.14 $\pm$ 0.6		
	C	$0.24 \pm 0.07$	$0.16 \pm 0.05$			

Acétone	A	$0.35 \pm 0.15$	$0.41 \pm 0.10$	0.21	Mésocosme 2-layer model	Sinha et al (2007) Wohl et al (2020)
	B	$0.23 \pm 0.03$	$0.27 \pm 0.04$	$-0.4 \pm 0.7$		
	C	$0.29 \pm 0.09$	$0.34 \pm 0.07$			
MEK	A	$0.16 \pm 0.07$	$0.23 \pm 0.08$	-280 - 1.6	2-layer model	Schlungt et al (2017)
	B	$0.12 \pm 0.03$	$0.17 \pm 0.03$			
	C	$0.14 \pm 0.04$	$0.21 \pm 0.05$			

Tableau IV- 4: Flux moyens et leur écart-type en  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  des COVB et COVO pour les 3 expériences dans chaque ASIT et leur comparaison avec la littérature.

## 4.1. FLUX DE COVS BIOGÉNIQUES

### 4.1.1. Flux de COVs biogéniques dans l'ASIT de contrôle

Des flux positifs ont été observés pour tous les COVB mesurés. Des flux similaires sont observés pour les différentes espèces de COVB étudiées, mais les flux de  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $1.69 \pm 0.86 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) dépassent ceux du DMS, de l'isoprène et des monoterpènes ( $0.61 \pm 0.3 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $0.60 \pm 0.30 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , et  $0.76 \pm 0.34 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , pour le DMS, l'isoprène et les monoterpènes respectivement).

Ce résultat est d'une importance particulière, car comme nous avons vu précédemment, le DMS est souvent la seule espèce marine de COVB incluse dans la plupart des exercices de modélisation (Uitz *et al.*, 2010; Galí *et al.*, 2018; Bell *et al.*, 2021) et les équations sont adaptées pour ce composé et non pour les autres COVs. Les flux de  $\text{CH}_3\text{I}$  sont difficiles à comparer avec la littérature, car aucune des études référencées jusqu'à présent n'a comparé ces flux avec les flux de DMS, d'isoprène ou de monoterpènes. Les flux de  $\text{CH}_3\text{I}$  présentent de fortes divergences dans la littérature. Moore and Groszko, (1999) et Cohan *et al.*, (2003) ont rapporté des flux de  $\text{CH}_3\text{I}$  compris entre  $0.011$  et  $0.035 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , ce qui est inférieur de deux ordres de grandeur à nos mesures (en moyenne :  $1.69 \pm 0.86 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) tandis que les flux rapportés par Zhai *et al.*, (2018) sont supérieurs d'un ordre de grandeur ( $14 \pm 7.8 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Nous rappelons qu'un équivalent de la sensibilité a été utilisé pour déterminer la concentration de  $\text{CH}_3\text{I}$ , ce qui peut conduire à une surestimation dans le calcul de la concentration et du flux de ce composé en raison de la faible sensibilité de ce composé par le PTR-MS en cas de forte humidité.

Les flux d'isoprène observés à partir d'autres études montrent de grandes divergences dans l'estimation de ces flux. En comparaison avec les mesures du mésocosme, notre estimation du flux d'isoprène dépasse d'un facteur 5 celle rapportée par Sinha *et al.*, (2007) ( $0,12 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

Les mesures des flux de monoterpènes au-dessus de l'océan sont rares, et ne sont pas des mesures directes mais déduites des traceurs AOS de monoterpènes (Hu *et al.*, 2013). Des études en laboratoire font état d'émissions de monoterpènes par le phytoplancton (Shaw, Gantt and Meskhidze, 2010) et estiment qu'elles varient entre  $0.3$  et  $225.9 \text{ nmol g[chlorophylle-a]}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Yassaa *et al.*, 2006) pour différentes espèces de

phytoplancton (non rapportées dans le Tableau IV- 4, en raison des différentes unités utilisées). À titre de comparaison, le flux d'émission moyen que nous avons calculé est de  $1\,440.2 \text{ nmol g[chlorophylle-a]}^{-1} \text{ d}^{-1}$  pour les monoterpènes.

Le DMS, l'isoprène, les monoterpènes et le  $\text{CH}_3\text{I}$  semblent co-émis par les mêmes espèces phytoplanctoniques. En effet, de forts coefficients de corrélation relient le DMS à l'isoprène, aux monoterpènes et au  $\text{CH}_3\text{I}$  (dans le Tableau IV- S. 5:  $r^2=0.86$ ,  $r^2=0.84$  et  $r^2=0.82$ ,  $p\text{-value}<0.001$ , respectivement). Les flux de COVB les plus élevés sont rapportés pour l'expérience A (Tableau IV- 4) où les flux de DMS et de monoterpènes sont deux fois plus importants que lors des 2 autres expériences ( $1.46 \pm 0.93 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $1.49 \pm 0.88 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectivement). Il est important de noter que cette expérience présente la plus grande diversité de phytoplancton (Figure IV- 4), ce qui peut avoir une forte influence sur les flux de COVs. Les flux nets positifs pour l'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) et l'isoprène étaient également plus élevés pendant l'expérience A que pendant les expériences B et C, mais avec moins de contraste que pour le DMS et les monoterpènes. Les différences de flux entre les expériences peuvent être dues à un type différent de phytoplancton présent dans les deux ASITs et seront étudiées dans la section 4.3.

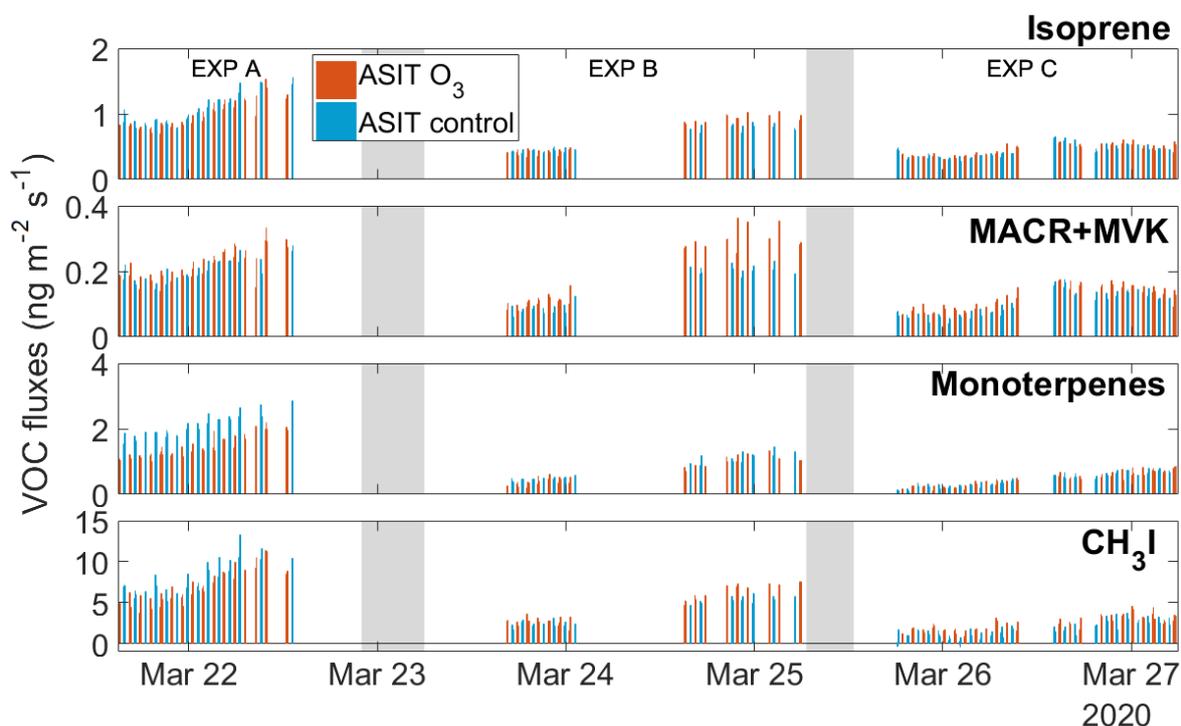


Figure IV- 10: Flux de COVB en  $\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour l'isoprène, monoterpènes,  $\text{CH}_3\text{I}$ . Bleu : ASIT de contrôle, orange : ASIT- $\text{O}_3$ . Les zones grisées représentent les changements entre deux expériences (ouverture et nettoyage des ASITs).

#### 4.1.2. Influence de la concentration d'ozone sur les flux de COVB

Les flux de  $\text{CH}_3\text{I}$  sont plus élevés dans l'ASIT- $\text{O}_3$  que dans l'ASIT de contrôle (Tableau IV- 4 ; Tableau IV- S. 6 ; Figure IV- 10). Les halogènes tels que le  $\text{CH}_3\text{I}$  sont émis par le phytoplancton via la production d'enzymes pour

débarrasser les cellules des oxydants nocifs tels que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$  ; Manley, 2002). Plus l'ozone est présent dans l'ASIT- $O_3$ , plus la formation de radicaux hydroxyles (OH) et ensuite de peroxyde d'hydrogène augmente (Vione *et al.*, 2003), ce qui pourrait expliquer l'augmentation des flux de ce composé. Le  $CH_3I$  n'est pas corrélé avec les concentrations d'iodure ou d'iodate dans l'eau de mer ( $r = -0.15$  et  $r = 0.01$ , respectivement). En effet, ces composés font partie du cycle d'émission de l'iode dans l'atmosphère et l'on pourrait s'attendre à voir une formation de l'iode à partir du  $CH_3I$  (Saiz-Lopez *et al.*, 2012). Cette décorrélation peut signifier que la présence d'iodure ou d'iodate n'est pas l'étape limitant la vitesse de formation de  $CH_3I$ . La réduction de  $H_2O_2$  par les haloperoxydases<sup>7</sup> conduit à la formation de HOI, qui réagit ensuite avec la matière organique dissoute (DOM, dissolved organic matter) pour former le  $CH_3I$ . Si ce mécanisme est le mécanisme de formation dominant, alors la vitesse de formation de  $CH_3I$  sera limitée par la disponibilité de DOM (Saiz-Lopez *et al.*, 2011).

Une autre façon de former de l'HOI est l'absorption de l'ozone par l'eau de mer, suivie d'une réaction d'oxydation de l'iodure marin (Carpenter *et al.*, 2013). L'HOI résultant réagirait à nouveau avec la DOM pour former du  $CH_3I$ . Ce mécanisme dépendrait directement de la concentration d'ozone, l'iodure n'étant probablement pas l'étape limitante.

Dans ces expériences, nous considérons qu'une combinaison des deux mécanismes entre en jeu dans la formation du  $CH_3I$ .

Les flux d'isoprène et de monoterpènes ne sont pas sensibles au changement de la concentration d'ozone et leurs flux moyens restent égaux à ceux mesurés dans l'ASIT de contrôle. Cependant, une légère diminution des flux de monoterpènes est distinguée dans l'expérience A pour l'ASIT- $O_3$ , qui a aussi pu être observée pour le DMS dans la partie précédente (Figure IV- 5). Un changement dans l'activité biologique pourrait expliquer la diminution des flux dans cette expérience au même titre que les flux de DMS.

Les flux d'isoprène pourraient être influencés par la présence d'oxydants dans l'atmosphère pour d'autres types d'espèces comme les macro-algues et produits par des processus photochimiques à la surface de la mer (Ciuraru *et al.*, 2015).

## 4.2. FLUX DE COV OXYGÉNÉS

### 4.2.1 Flux de COVs oxygénés dans l'ASIT de contrôle

Les flux de méthanol, d'acétaldéhyde, d'acétone et de MEK ont également été mesurés pendant la campagne. Des flux positifs ont été observés pour ces composés et sont, en moyenne, de  $2.73 \pm 0.58 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $0.32 \pm 0.41 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $0.29 \pm 0.09 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $0.14 \pm 0.05 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectivement. Les flux de méthanol

<sup>7</sup> Classe d'enzymes oxydant les composés halogénés.

sont les plus élevés par rapport à tous les autres COVs mesurés pendant la campagne. Les flux observés dans la littérature montrent généralement pour ces 4 composés (méthanol, acétaldéhyde, acétone et MEK) des flux négatifs, lorsqu'ils sont calculés par un modèle de 2 couches de surface (2 layers model) (Wohl *et al.*, 2020). Cela signifie que dans ces études, l'océan était principalement un puits pour ces COVs plutôt qu'une source. Notre mesure de flux n'affiche que des flux positifs montrant que la concentration de COVs dépasse toujours la concentration mesurée dans le bypass et qu'il y a une émission constante de COVs dans les ASITs.

Les flux d'acétaldéhyde et d'acétone sont plus en accord avec les flux mesurés par des flux mesurés en mésocosme. En effet, Sinha *et al.*, (2007) ont mesuré des flux nets de  $0.23 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $0.21 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectivement. Des études récentes mettent en évidence l'émission de MEK depuis l'océan à partir de mesures in situ (mesures avions, observations de gaz) et de modèles (Yáñez-Serrano *et al.*, 2016; Brewer *et al.*, 2020) avec des sources annuelles estimées entre 0.06 et 0.5 Tg/an sur l'océan Austral. Nous n'avons trouvé qu'une seule étude quantifiant les flux de MEK (Schlundt *et al.*, 2017) avec une large gamme de flux allant de  $-280 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  à  $1.6 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Nos mesures se situent évidemment dans une gamme d'estimation aussi large.

Dans l'ensemble, des flux plus élevés ont été mesurés au cours de l'expérience A, à l'exception des flux de méthanol qui étaient plus élevés au cours de l'expérience C ( $4.14 \pm 0.80 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Des corrélations significatives ont été observées entre le MEK et l'acétone au cours des trois expériences ( $R^2=0.93$ ). Cette corrélation a déjà été observée par Brewer *et al.*, (2020) dans l'océan Austral ( $r^2 > 0.76$ ), ce qui suggère que l'acétone et le MEK ont une origine océanique commune. Les flux d'acétaldéhyde ne montrent pas de relations entre les autres composés comme dans l'ASIT de contrôle où une forte corrélation avec l'acétone, l'isoprène et le MEK a été observée dans l'expérience C (Tableau IV- S. 5 ;  $R^2=0.89$ ,  $R^2=0.61$  et  $R^2=0.72$ ,  $p\_value < 0.001$ , respectivement). On a observé que l'acétaldéhyde était produit par la photodégradation de la matière organique dissoute colorée (CDOM, Zhou & Mopper, 1997). Cependant, les corrélations de ce composé avec la CDOM mesurée ne montrent pas de corrélation significative ( $R^2 < 0,01$ ). Apel, (2003) et Northway *et al.*, (2004) ont suspecté d'autres émissions d'acétaldéhyde provenant des tubes en Téflon qui peuvent perturber les mesures. Cependant, aucune émission constante de ce composé n'a été observée. L'acétaldéhyde aurait alors une autre origine (par exemple, échanges directs air/océan d'acétaldéhyde).

Les sources supplémentaires de méthanol comprennent la production secondaire par la réaction des radicaux méthylperoxy ( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) avec le  $\text{CH}_3\text{O}_2$  ou d'autres radicaux peroxy (Madronich and Calvert, 1990; Tyndall *et al.*, 2001), estimée à une source globale entre 24 et 33 Tg/a dans l'atmosphère océanique lointaine (Bates *et al.*, 2021). La production secondaire d'acétone est également rapportée à partir de précurseurs organiques tels que les hydrocarbures avec l'isostructure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$ , les monoterpènes et le méthylbuténol. Les monoterpènes et le méthylbuténol sont émis par la végétation et ont une faible durée de vie dans

l'atmosphère (de l'ordre de quelques heures) (Jacob et al., (2002) et références qui y figurent). Les flux annuels mondiaux d'acétone produits par ces composés ont été estimés entre 10 et 27 Tg/an pour les sources océaniques. Comme l'estimation des flux de monoterpènes et de méthylbuténol a été faite à partir d'une extrapolation des valeurs de la végétation, ces flux peuvent être considérés comme surestimés et pourraient être moins importants au-dessus de l'océan. On pense que la plus grande source d'acétaldéhyde atmosphérique est la dégradation photochimique des composés organiques volatils (COV) tels que les alcanes >C1 et les alcènes >C2 (Atkinson et al., 2006).

La production d'acétaldéhyde a été estimée comme un flux global annuel de 77 - 96 Tg/a dont 23 Tg/a provenant de la dégradation de l'éthanol (Millet et al., 2010). Comme mentionné précédemment pour l'acétone, les émissions d'éthanol ont été estimées à partir des émissions directes de la végétation, ce qui peut conduire à une surestimation compte tenu des processus chimiques qui se produisent dans les ASITs.

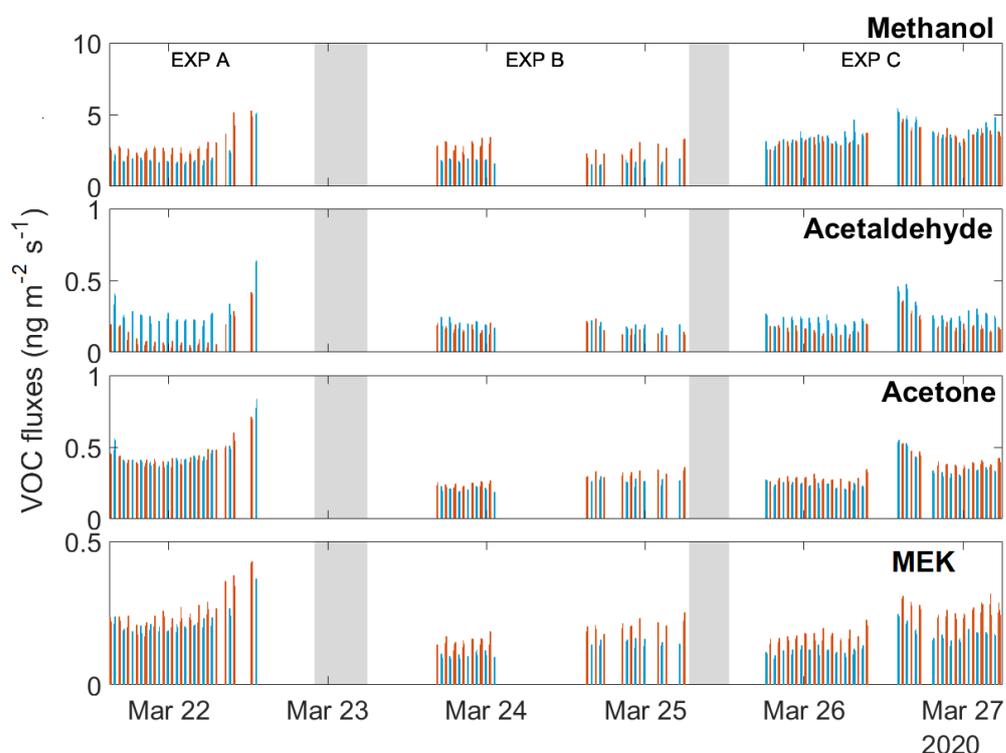


Figure IV- 11: Flux des COVO en  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  : méthanol, acétaldéhyde, acétone et MEK. Bleu : ASIT de contrôle, orange : ASIT- $\text{O}_3$ . Les zones grisées représentent les changements entre deux expériences (ouverture et nettoyage des ASITs).

#### 4.2.2. Influence de l'ozone sur les flux de COVs oxygénés

L'expérience C enregistre le flux de méthanol le plus élevé de toutes les expériences dans l'ASIT- $\text{O}_3$  ( $3.30 \pm 0.48 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Pour les 3 expériences et tous les COVO, les flux de production nets sont plus élevés dans l'ASIT- $\text{O}_3$  que dans ASIT de contrôle sauf pour l'acétaldéhyde. La présence d'ozone induit des processus d'oxydation plus élevés pour ces composés résultant en des flux d'émission plus élevés. De plus grandes investigations sont nécessaires afin d'expliquer la diminution de la concentration d'acétaldéhyde dans l'ASIT-

O<sub>3</sub>. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, il est nécessaire pour ce composé d'effectuer des tests complémentaires afin de vérifier qu'il n'existe pas de contamination pour ce composé. Malgré un nombre de mesures plus important durant la nuit qu'en journée, on peut constater une légère augmentation des concentrations lorsque l'on a des mesures de jour. Cette variation diurne at augmentation a déjà été observée pour les COVO dans [Sinha et al., \(2007\)](#).

## 4.3. RELATION DES FLUX DE COVS AVEC L'ACTIVITE BIOLOGIQUE

### 4.3.1 Evolution de la biologie et lien avec les flux de COVs dans l'ASIT de contrôle

Il est évident que les flux de COVB dépendent de l'activité biologique de l'eau de mer, et la comparaison de différents flux doit être effectuée en fonction de cette activité biologique. Les corrélations avec la biologie ont été estimées pour chaque COVB et COVO et dans les deux ASITs (Tableau II-S.7)

Aucune corrélation n'a été observée pour les COVBs et COVOs avec la matière organique dissoute (DOC) malgré le fait que les monoterpènes, l'acétone et le MEK sont bien corrélés avec le carbone organique total (TOC) ( $r = 0.57$ ,  $r = 0.61$  et  $r = 0.61$ , respectivement).

Des corrélations positives significatives ont été observées entre le nanophytoplancton et les flux de COVB (DMS, isoprène, monoterpènes et CH<sub>3</sub>I) et d'acétone ( $r = 0,69$ ,  $r = 0,61$ ,  $r = 0,69$ ,  $r = 0,70$ ,  $r = 0,76$  dans les deux ASITs, respectivement), et anti-corrélées avec les pico-eucaryotes et les pico-procaryotes (PrKS dans la Figure IV- 5). Ceci suggère que le nanophytoplancton est probablement une classe émettant des COVB. [Bonsang et al., \(2010\)](#) ont montré que les émissions d'isoprène dépendent du volume cellulaire du phytoplancton ( $r^2 = 0,97$ ). Cependant, une anti-corrélation de ce composé a été observée dans notre étude pour les plus grandes cellules comme le picophytoplancton ( $r = -0.61$ ) et plus particulièrement le *Synechococcus* ( $r = -0.51$ ). Des corrélations négatives entre les flux d'acétone et de MEK et *Synechococcus* sont également observées ( $r = -0.77$ ,  $r = -0.63$ ).

Les abondances cellulaires des pico-eucaryotes et pico-procaryotes augmentent lorsque le nanophytoplancton diminue, comme cela est souvent observé dans les expériences limitées en nutriments ([Domingues et al., 2011](#)). L'anticorrélation de l'émission de COVB avec le picophytoplancton ne pourrait être que le résultat de ce phénomène en considérant que les corrélations sont pilotées par l'évolution de chaque expérience. Parmi les COVO, l'acétone est également corrélé au nanophytoplancton, mais le méthanol présente une corrélation positive élevée avec le picophytoplancton dans les deux ASITs ( $r = 0,80$  dans l'ASIT-contrôle et  $r = 0,58$  dans l'ASIT-O<sub>3</sub>). Ce n'est pas le cas dans l'étude de [Sinha et al., \(2007\)](#) où le méthanol est

anti-corrélé au picophytoplancton ( $r = -0.86$ ) suggérant la consommation de méthanol par le picophytoplancton.

De meilleures corrélations des flux de COV avec les acides aminés (AA) ont été observées dans la microcouche de surface de la mer (SML, Tableau IV- S. 8), ce qui indique sans surprise que les processus biologiques sont plus liés aux flux de COV dans cette couche que dans la microcouche de subsurface (SUB), plus profonde. En effet, les corrélations de l'acide gamma-aminobutyrique (GABA) sont significativement supérieures à 0,56, à l'exception du CH<sub>3</sub>I pour lequel le composé présente des corrélations plus élevées dans la SUB. Cet acide aminé est bien connu pour être un marqueur de la décomposition bactérienne (Davis et al., 2009). Les flux d'isoprène, d'acétone et de MEK montrent des corrélations significatives avec les bactéries. Nous pouvons supposer qu'une partie de ces flux est fournie par l'activité des bactéries.

Comme le GABA, la Serine (Ser) est bien connue pour être un biomarqueur de la consommation microbienne. De fortes corrélations avec cet acide aminé ont été observées, indiquant que l'activité microbienne peut également influencer la concentration de COV dans les ASITs.

	r	Isoprene	Monoterpenes	DMS	CH <sub>3</sub> I	Methanol	Acetaldehyde	Acetone	MEK
all-ASITs	Picophytoplankton (cells/mL)	<b>-0.54</b>	-0.46	-0.43	-0.48	<b>0.67</b>	-0.11	-0.27	-0.01
	Prokaryotic pico - Syne, PrKS (cells/mL)	-0.45	<b>-0.68</b>	-0.46	-0.46	-0.36	0.06	<b>-0.77</b>	<b>-0.63</b>
	Nanophytoplankton (cells/mL)	<b>0.61</b>	<b>0.80</b>	<b>0.69</b>	<b>0.61</b>	-0.06	-0.01	<b>0.76</b>	0.46
	Bacteria (cells/mL)	<b>0.55</b>	0.49	0.20	0.47	0.00	-0.38	<b>0.69</b>	<b>0.54</b>
	Chl-a (mg/m <sup>3</sup> )	0.00	0.01	-0.01	-0.12	0.41	-0.14	0.27	0.11
	TOC (µM)	0.40	<b>0.57</b>	0.42	0.40	0.48	0.42	<b>0.61</b>	<b>0.61</b>
	DOC (µM)	0.30	0.43	0.36	0.28	0.31	0.32	0.44	0.43
	PN (µg N/L)	0.48	0.41	0.43	0.30	-0.03	-0.15	<b>0.55</b>	0.20
	PC (µg C/L)	0.44	0.39	0.39	0.26	0.05	-0.15	<b>0.56</b>	0.21
	AA (sum in nmol/L) SUB (n=8)	<b>0.93</b>	<b>0.64</b>	<b>0.81</b>	0.29	<b>0.73</b>	<b>0.82</b>	<b>0.88</b>	<b>0.77</b>
AA (sum in nmol/L) SML (n=5)	<b>0.81</b>	<b>0.94</b>	<b>0.86</b>	<b>0.62</b>	<b>0.70</b>	<b>1.00</b>	<b>0.94</b>	<b>0.75</b>	
AA (sum in nmol/L) SUB + SML	<b>0.56</b>	<b>0.65</b>	<b>0.59</b>	0.29	<b>0.50</b>	0.48	<b>0.62</b>	<b>0.57</b>	
iodide (nM)	-0.34	-0.34	-0.37	-0.15	0.19	-0.17	-0.29	0.09	
iodate (nM)	-0.17	-0.10	-0.18	0.01	0.30	-0.14	-0.11	0.22	

Tableau IV-5: Corrélations avec les paramètres de l' eau (population phytoplanctonique, Total Organic Carbon (TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), Particulate Nitrogen (PN), Particulate Carbon (PC), acides aminés (AA), iodide and iodate.

### 4.3.2 Evolution de la biologie dans l'ASIT-O<sub>3</sub>

Dans l'ASIT-O<sub>3</sub>, les corrélations des flux de COVBs avec la biologie de l'eau de mer sont différentes de celles observées dans l'ASIT de contrôle. Aucune corrélation significative n'est observée pour l'isoprène, les monoterpènes et CH<sub>3</sub>I avec le pico-, nanophytoplancton ou avec les *Synechococcus*. Cependant, nous avons trouvé une corrélation significative des flux de DMS avec l'abondance des cellules du nanophytoplancton, même si elle est inférieure à celle de l'ASIT de contrôle ( $r = 0.53$ ). Nous avons vu qu'un ajout d'ozone conduit à une diminution de la concentration et des flux de DMS dans l'ASIT-O<sub>3</sub>. Cet appauvrissement peut être le résultat du stress oxydatif sur les espèces de phytoplancton.

Cependant, [Schneider et al., \(2019\)](#) ont montré que les émissions de carbonyles C2-C4 et C6 (respectivement,  $m/z$  45, 59, 73 et 101) de *T. pseudonana* ne changent pas avec la concentration d'ozone. Globalement, les carbonyles C1, C5 et C7-C10 ( $m/z$  31, 87, 115, 129, 143 et 157) augmentent avec l'ajout d'ozone. Ils suggèrent que les acides gras polyinsaturés responsables de la production de produits oxydés ne sont pas disponibles.

Le changement de flux semble dépendre non seulement des abondances cellulaires des espèces de phytoplancton analysées ici, mais aussi de leur métabolisme et du rôle d'autres microorganismes comme les bactéries ou les virus. Ceci est aussi confirmé par le fait que la relation avec les AA et les bactéries est préservée dans l'ASIT-O<sub>3</sub>.

Les émissions de COVB sont probablement le résultat d'émissions directes, tandis que les COVO peuvent être produits en phase gazeuse à la suite de processus d'oxydation à la surface de l'eau de mer.

Comme notre jeu de données n'est pas assez important (peu de mesure des phytoplanctons), des mesures supplémentaires sont nécessaires pour relier l'activité biologique et les flux de ces COVs.

## 5. OCEANIC PHYTOPLANKTON ARE A POTENTIALLY IMPORTANT SOURCE OF BENZENOIDS TO THE REMOTE MARINE ATMOSPHERE

Dans cette section, une analyse plus ciblée soulignant l'importance des sources de benzénoïdes par les phytoplanctons est proposée sous forme d'article publié dans le journal *Communications Earth&Environment*.

# communications earth & environment

ARTICLE



<https://doi.org/10.1038/s43247-021-00253-0>

OPEN

## Oceanic phytoplankton are a potentially important source of benzenoids to the remote marine atmosphere

Manon Rocco<sup>1</sup>, Erin Dunne<sup>2</sup>, Maija Peltola<sup>1</sup>, Neill Barr<sup>3</sup>, Jonathan Williams<sup>4</sup>, Aurélie Colomb<sup>1</sup>, Karl Safi<sup>3</sup>, Alexia Saint-Macary<sup>3,5</sup>, Andrew Marriner<sup>3</sup>, Stacy Deppeler<sup>3</sup>, James Harnwell<sup>2</sup>, Cliff Law<sup>3,5</sup> & Karine Sellegri<sup>1</sup>✉

Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes can contribute to hydroxyl reactivity and secondary aerosol formation in the atmosphere. These aromatic hydrocarbons are typically classified as anthropogenic air pollutants, but there is growing evidence of biogenic sources, such as emissions from plants and phytoplankton. Here we use a series of shipborne measurements of the remote marine atmosphere, seawater mesocosm incubation experiments and phytoplankton laboratory cultures to investigate potential marine biogenic sources of these compounds in the oceanic atmosphere. Laboratory culture experiments confirmed marine phytoplankton are a source of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and in mesocosm experiments their sea-air fluxes varied between seawater samples containing differing phytoplankton communities. These fluxes were of a similar magnitude or greater than the fluxes of dimethyl sulfide, which is considered to be the key reactive organic species in the marine atmosphere. Benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes fluxes were observed to increase under elevated headspace ozone concentration in the mesocosm incubation experiments, indicating that phytoplankton produce these compounds in response to oxidative stress. Our findings suggest that biogenic sources of these gases may be sufficiently strong to influence atmospheric chemistry in some remote ocean regions.

<sup>1</sup>Université Clermont Auvergne, CNRS, Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), Clermont-Ferrand, France. <sup>2</sup>CSIRO, Oceans and Atmosphere, Climate Science Centre, Aspendale, Australia. <sup>3</sup>National Institute of Water and Atmospheric Research, Wellington, New Zealand. <sup>4</sup>Department of Atmospheric Chemistry, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany. <sup>5</sup>Department of Marine Science, University of Otago, Dunedin, New Zealand. ✉email: [K.Sellegri@opgc.cnrs.fr](mailto:K.Sellegri@opgc.cnrs.fr)

Current global and regional trace gas emission inventories and chemistry-climate models generally include a limited number of marine volatile organic compounds (VOCs) emissions that are known to be important to particle formation, remote OH reactivity and halogen-ozone chemistry. These include dimethyl sulfide (DMS)<sup>1–4</sup>, isoprene<sup>5,6</sup>, C2–C3 hydrocarbons<sup>7</sup>, amines<sup>8</sup>, organohalogens, and monoterpenes<sup>6,9</sup>. However, many known VOCs emissions from phytoplankton are not taken into account, either to economize computational resources, because quantitative information on fluxes from the ocean are lacking or because of a perceived lack of impact.

For instance, Colomb et al.<sup>10</sup> observed phytoplankton emissions of organochlorines including chlorobenzene, typically associated with anthropogenic emissions such as shipping and offshore gas exploitation. More recently, previously unexplored biological sources of benzenoid compounds were reported the emission of which have previously been almost solely attributed to anthropogenic and biomass burning emissions. Indeed, in addition to emissions from terrestrial plants, Misztal et al.<sup>11</sup> reported benzenoids emissions from marine phytoplankton from a series of laboratory, mesocosm, and ship-borne experiments.

Importantly for their relevance to climate, marine emissions of such aromatic compounds in remote ocean regions, may contribute to local ozone photochemistry, OH reactivity, and secondary organic aerosol formation<sup>12</sup>. For instance, yields of SOA from benzenoid compounds have been observed to be higher in cleaner (low NO<sub>x</sub>) air masses, typical of remote marine atmospheres, compared to polluted environments.

The composition and sources of marine organic compounds, the processes that mediate their air-sea exchange, and their atmospheric chemical transformations are complex and not currently well understood<sup>13,14</sup>. To unravel some of these complex systems requires multiscale studies from the laboratory to the open ocean in order to understand their biological production pathways and the drivers of their seasonal and spatial variations for use in regional and global ocean-atmosphere models.

Here we report on a series of experiments measuring the fluxes of the volatile monoaromatic compounds benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) across scales, from a series of controlled laboratory studies of marine phytoplankton monocultures to ship-borne mesocosm experiments, as well as measurements of the marine atmosphere of the South Pacific, South Atlantic, and Southern Indian Oceans.

## Results

**Air-sea fluxes of BTEX in mesocosm studies of natural seawaters from the Southwest Pacific Ocean.** As part of the 2020 Sea2Cloud campaign aboard the R/V Tangaroa<sup>15</sup>, experiments were undertaken in which ~1 m<sup>3</sup> samples of surface seawaters were collected in three distinct locations in the Southwest Pacific east of New Zealand and studied in situ in two Air-Sea Interaction Tanks (ASIT). Key elements of seawater biogeochemistry and the headspace composition in the ASITs were continuously monitored (Figure S.1) over the proceeding 1.5–3.5 days. Here we report on measurements of the net sea-to-air fluxes of BTEX, determined from the headspace concentrations using the method described by Sinha et al.<sup>16</sup>—see Methods. Times series of BTEX and DMS fluxes are shown in Fig. 1, the absence of bars indicates a gap in the data due to instrument calibrations, instrument failures, and data removed due to ship exhaust contamination.

In the open ocean, multiple complex physical parameters influence the air-sea exchange of a given chemical species including, light, temperature, wind speed, and turbulence. Due to atmospheric transport, mixing, and chemistry, the mixing ratios of trace gases at a given location in the atmosphere over the

open ocean are typically dislocated from their marine sources, which limits our ability to directly observe air-sea interactions via in situ shipborne observations of ambient air and seawater.

Thus while there are enclosure artefacts, which are not representative of open ocean conditions (i.e., very low wind and turbulence)<sup>17</sup>, the ASIT conditions were well suited to monitor the changes in seawater biogeochemistry and plankton community dynamics under natural light and temperature conditions, and to explore their link with the air-sea fluxes of trace gases and subsequent role in new particle formation<sup>16</sup>.

Air was continuously flushed through the ASITs (23 L min<sup>-1</sup>) and the reported fluxes can be considered representative of emission fluxes at very low winds (<1 m s<sup>-1</sup>).

The estimated lifetimes of benzene, toluene, and xylenes in ambient air were 9 days, 2 days and 6 h, respectively (OH ~2.0 × 10<sup>6</sup> molecules cm<sup>-3</sup>)<sup>18</sup>, and it was assumed the net fluxes of BTEX were not substantially affected by photochemistry within the ~40 min residence time within the ASIT headspace but instead were dominated by their production in seawater and sea-air gas transfer rates.

The median fluxes [interquartile range] of benzene, toluene, and the sum of ethylbenzene + xylenes over the three experiments were 0.09 [0.06–0.26], 0.19 [0.13–0.83], and 0.18 [0.09–0.47] ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, respectively, with a median total BTEX flux of 0.46 [0.28–1.56] ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (Table S.1). These BTEX fluxes were of a similar magnitude or greater than the fluxes of DMS considered the key reactive organic species in the marine atmosphere (0.36 [0.26–1.02] ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>). Analysis of water samples from the ASITs with gas chromatography (see Methods) confirms the presence of BTEX compounds in the sampled seawater, that were in close agreement to levels measured via workboat sampling in the surrounding ocean.

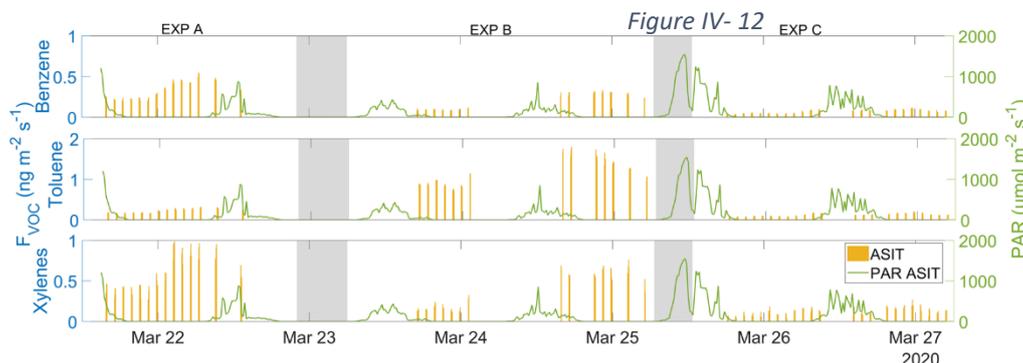
Although relatively few data points (18.5% of data points) were obtained during daytime, there were no significant difference between daytime (0.18 ± 0.13 ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> e.g., benzene flux) and nighttime (0.17 ± 0.14 ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> for benzene flux) emission fluxes.

There was a consistent, strong linear relationship between the fluxes of B and the sum of E + X across the three experiments (Slope = 0.67, r<sup>2</sup> = 0.94) and both B and E + X were correlated with the fluxes of the known biogenic compounds DMS (r<sup>2</sup> = 0.86 and 0.81, n = 444, p < 0.001) and monoterpenes (r<sup>2</sup> = 0.84 and 0.73, n = 444, p < 0.001), strongly indicating a common biological origin for these VOCs (Table S.2). Conversely, the T/B ratio varied up to a factor three within the course of an experiment and by a factor of 10 from one experiment to the other, indicating a different emission pathway for T than those of B and E + X (Fig S.2).

**Toluene fluxes as a function of phytoplankton abundance.** The ASIT's seawater was analysed daily for Chlorophyll-a (Chl-a), and small phytoplanktonic class cell abundances. None of the BTEX species correlated with Chl-a, which is a broad nonspecific indicator of phytoplankton biomass. Moderate linear correlations were observed between toluene fluxes and *Synechococcus* (picophytoplankton, <2 μm) cell abundance (R<sup>2</sup> = 0.57), whereas benzene and xylenes did not correlate with any of the planktonic classes analysed (Table S.3). The toluene flux could be expressed as a function of the *Synechococcus* cell abundance as:

$$F_{\text{Toluene}} = 2.76 \cdot 10^{-5} [\text{Synechococcus}] - 0.55$$

The toluene fluxes reported here (average 1.16 ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> during Exp. B) were within the range of those reported by Misztal et al.<sup>11</sup> (mean = 0.14 ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; max ~1.38 ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) from a Norwegian fjord mesocosm experiment in which fluxes also



**Fig. 1 Time series of BTEX sea-air fluxes.** Times series of fluxes in  $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$  of benzene, toluene, and the sum of ethylbenzene plus xylenes (yellow bars) and Photosynthetically Active Radiation (PAR) in  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  in dark green. Gray areas are plotted to indicate when the ASITs are opened. The absence of bars indicates gaps in the measurements.

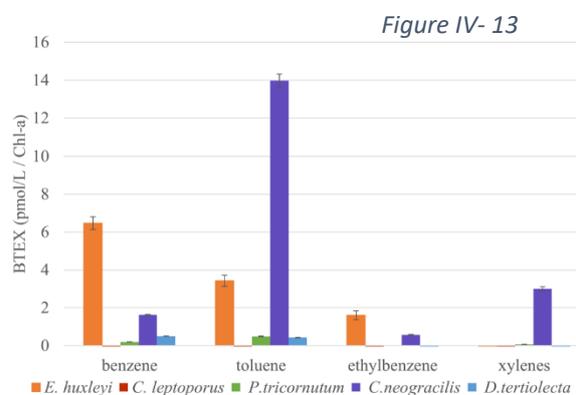
showed significant relationships with the abundance of picophytoplankton, as well as the globally dominant coccolithophore *E. huxleyi*. Further laboratory experiments are necessary to directly verify BTEX emission from *Synechococcus*.

**Laboratory studies of BTEX emissions from marine phytoplankton cultures.** A series of laboratory studies were re-examined in order to investigate whether direct biosynthesis of BTEX by marine phytoplankton could have contributed to the fluxes observed in the Sea2Cloud mesocosm studies. Laboratory cultures of 5 marine phytoplankton species (two coccolithophores, two diatoms, and a chlorophyte) were analysed for BTEX by GC-MS. The initial concentration of each compound in the culture was determined and normalized against the concentration of Chlorophyll-a (Chl-a), used here as a proxy for phytoplankton biomass; see Colomb et al.<sup>10</sup> and Yassaa et al.<sup>19</sup> and Figure S.3 for the Method and details).

The normalized biomass concentrations of BTEX for each phytoplankton species are shown in Fig. 2. *E. huxleyi* cultures exhibited high levels of benzene, toluene, and ethylbenzene concentrations, whereas toluene and xylenes were the dominant BTEX compounds detected in *C. neogracilis* cultures and were higher than its DMS emissions ( $0.53 \pm 0.02 \text{ pmol/L/Chl-a}$ ). Only minor amounts of BTEX were observed from other phytoplankton cultures (*C. leptoporus*, *P. tricornutum*, and *D. tertiolecta*), suggesting BTEX emissions are species specific, as has been found for other biogenic VOC emitted from phytoplankton<sup>10</sup> and terrestrial plants<sup>11</sup>.

While the mechanisms responsible for biosynthesis of BTEX in phytoplankton are not clear, studies of BTEX production pathways in terrestrial plants implicate both the shikimate pathway and the nonmevalonate pathway<sup>11,20</sup>, which is supported in this study by the observed correlations of BTEX compounds with monoterpenes and isoprene in the ASITs experiments (Table S.2).

**Shipborne observations of BTEX in the atmosphere over the remote Southern Oceans.** Ambient mixing ratios of benzene, toluene, and the sum of ethylbenzene + xylenes were determined for remote open ocean air masses East of New Zealand measured during the Sea2Cloud campaign, and carefully filtered for ship stack contamination and/or terrestrial influence (see Methods). BTEX concentrations were found above the detection limit of the instrument for 26.1, 47.6, and 41.5% of the time, with average concentrations (and standard deviation) of  $0.026 \pm 0.023 \text{ ppb}$ ,  $0.038 \pm 0.042 \text{ ppb}$ , and  $0.026 \pm 0.041 \text{ ppb}$  for benzene, toluene, and xylenes, respectively.



**Fig. 2 BTEX normalized concentration from marine phytoplankton cultures.** Concentration of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes after subtraction of the medium concentration, normalized by the chlorophyll-a concentration ( $\text{pmol L}^{-1} / \text{Chl-a}$ ) observed in the headspace of monocultures of coccolithophore species (*Emiliania huxleyi* (4–5  $\mu\text{m}$ ), *Calcidiscus leptoporus* (5–8  $\mu\text{m}$ )), diatoms (*Phaeodactylum tricornutum* (5–12  $\mu\text{m}$ ), *Chaetoceros neogracilis* (10–50  $\mu\text{m}$ )), and chlorophyte (*Dunaliella tertiolecta* (5–25  $\mu\text{m}$ )). All cultures were kept at room temperature between 20–25 °C and adapted to a 12–12 h light-dark cycle (light intensity of  $\sim 250 \mu\text{E s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). The samplings of VOC emissions were performed in the middle of the light cycle (between 10:00 and 14:00) where all algae were in the transition from the exponential to the stationary phase of growth.

Ambient fluxes of BTEX were calculated from the Sea2Cloud data via the nocturnal accumulation method<sup>21,22</sup>, which assumes negligible nighttime photochemical losses and overnight accumulation of sea surface emission within the well-mixed marine boundary, with horizontally homogeneous fluxes and steady surface layer height (see Methods). Benzenoid ambient fluxes during Sea2Cloud were  $1.2 \pm 1.8$ ,  $3.7 \pm 4.9$ , and  $1.0 \pm 8.3 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for benzene, toluene, and xylenes respectively. These fluxes were higher than the BTEX fluxes measured in the ASITs (Fig. 1). Higher seawater turbulence, as well as higher wind stress, are likely responsible for higher fluxes than those measured in the ASITs. Calculated ambient fluxes showed a higher variability, and were occasionally negative, which might also be due to the processing and dilution of these species within the marine boundary layer and loss processes at the sea surface.

In situ observation of BTEX from four other voyages was re-examined in order to explore the potential spatial and temporally heterogeneity of atmospheric BTEX over the Southern Oceans. The

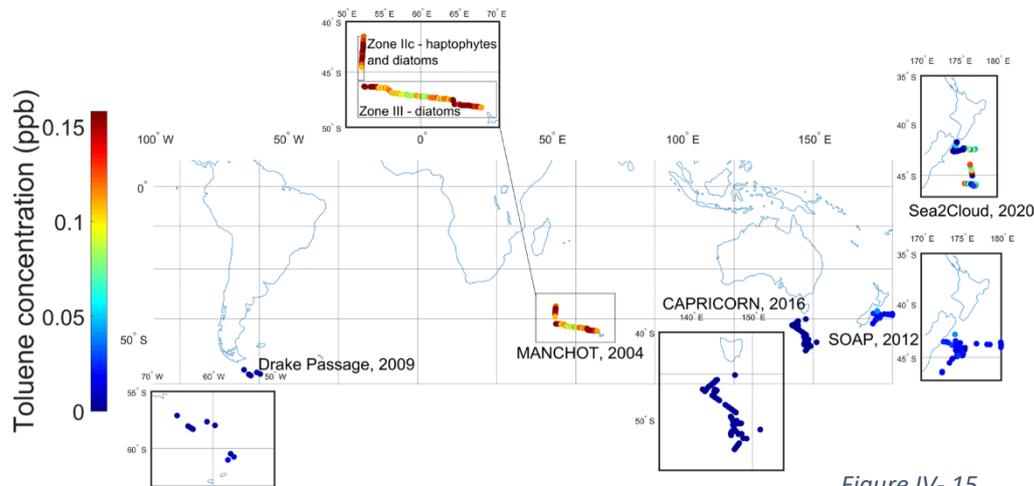


Figure IV- 15

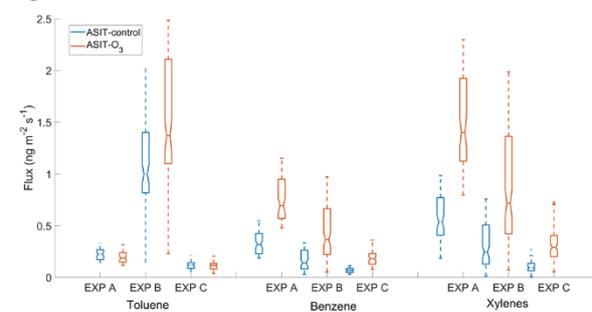
**Fig. 3 Summary of ambient toluene concentration in the remote marine atmosphere.** Toluene ambient concentrations (ppb) measured during five voyages around the world over the Southern Ocean (2004–2020). Top inset for MANCHOT voyage shows enhanced toluene concentrations coinciding with seawaters dominated by diatoms (e.g., *C. neogracilis*) and haptophyte coccolithophores (e.g., *E. huxleyi*), which laboratory studies demonstrated are capable of producing BTEX.

highest ambient atmospheric concentrations of benzene and toluene were observed over a chlorophyll enriched upwelling zone IIa (30–40 °S) in the Southern Indian Ocean during the MANCHOT campaign<sup>23</sup> with averaged concentrations of toluene and benzene of  $0.278 \pm 0.075$  and  $0.085 \pm 0.036$  ppb. Besides levels of BTEX observed in ambient air during the Sea2Cloud campaign were of the same order of magnitude as those reported from previous ship campaigns in the Southern Ocean for which the datasets were revisited in the framework of the present study.

The MANCHOT campaign took place during southern hemispheric summer (December), in contrast to the other four voyages (Drake Passage in 2009;<sup>24</sup> SOAP in 2012;<sup>25</sup> CAPRICORN in 2016 and Sea2Cloud in 2020; Fig. 3 and S.4, Table S.4) reported here which took place during the autumn season (March–April), and the higher concentrations observed during MANCHOT might point to a seasonal variation in phytoplankton type and abundance and subsequent BTEX emissions. Indeed, ambient BTEX levels were enhanced in zone II and III of the MANCHOT voyage<sup>23</sup> (Fig. 3) coinciding with seawaters dominated by diatoms, such as *C. neogracilis* and haptophytes coccolithophores *E. huxleyi*, which laboratory studies presented here demonstrate were capable of producing BTEX.

**Sensitivity of BTEX emissions to ozone in ambient air.** In order to investigate the sensitivity of VOC fluxes to ambient ozone concentrations during the Sea2Cloud voyage, one ASIT was simply flushed with ambient air containing on average  $6.7 \pm 1.5$  ppb of ozone, while the second tank (ASIT-O<sub>3</sub>) was flushed with ambient air enriched with an ozone concentration of  $14.5 \pm 2.9$  ppb during the experiments. In comparison, ambient concentrations of ozone during the voyage were  $14.6 \pm 1.8$  ppb. The ASIT-control headspace contained lower levels of ozone compared to ambient air, due to losses in lines and ASITs walls, and reactions with other trace species in the headspace. For the three experiments, the emission fluxes of benzene and xylenes were  $166 \pm 155$  and  $185 \pm 155\%$  higher in the ozone-enriched ASIT (Fig. 4; Fig S.1). The toluene emission flux also increased under a high ozone scenario but only in experiment B ( $39 \pm 34\%$  increase). The effect of ozone on benzene and xylenes fluxes was greater than that for DMS which showed a  $39 \pm 45\%$  difference

Figure IV- 14



**Fig. 4 Influence of elevated ozone concentration on BTEX fluxes.**

Comparison of toluene, benzene, and xylenes fluxes ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) over the three experiments with boxplots. The bottom and top of each box are the 25th and 75th percentile, line in the middle of each box is the median and whiskers are the maximum and minimum values.

between the ASIT-Control and the ASIT-O<sub>3</sub> over the three experiments.

Only minor differences in phytoplankton community cell abundances were observed between the ASIT-Control and the ASIT-Ozone during the course of each experiment (Fig. S.5), with an increase of the cell abundances of *Synechococcus* (8.31% in EXP C) and picoeukaryotic phytoplankton (4.47% in EXP B) suggesting ozone did not influence phytoplankton community composition.

Many VOC emissions are metabolically linked to photosynthesis<sup>26,27</sup> although also occur during nighttime<sup>28</sup>. The observed changes in fluxes in response to ozone may be explained by changes in biological production due to abiotic stressors, such as oxidative stress which has been shown to influence the metabolism of microorganisms and the regulation of photosynthetic activity of seagrasses<sup>29,30</sup> and alter VOCs production, for terpenoids in plants in particular<sup>31–34</sup> which are emitted in reaction to ozone stress to prevent oxidative damage, protect membrane integrity and quench ozone products<sup>31,35,36</sup>. In addition, Ciuraru et al.<sup>37</sup> showed that illumination initiated degradation of organic surfactant in dissolved organic matter (DOM) initiates degradation of organic surfactant at the sea-air

interface leading to the formation of benzene and toluene. During the nighttime, changes in VOCs emission could also be due to the heterogeneous reaction of ozone with organic compounds in and on the seawater although ozonolysis is unlikely to be primarily responsible for a change in emissions of primary compounds such as BTEX<sup>13,38</sup>.

By analogy, BTEX emissions could be enhanced in ASIT-ozone experiments as a response to the oxidative stress produced by ozone to prevent damage to the microorganisms. Overall, even for more conventional BVOCs, such as isoprene, the physiological production and function of VOC in phytoplankton is not yet fully understood, and further research is needed to elucidate the underlying mechanisms.

Tropospheric ozone is strongly seasonal ( $\pm 10$  ppb) with maxima in summer and is generally exhibiting a positive long-term global trend<sup>39,40</sup>. The observed sensitivity of marine BTEX fluxes to ambient ozone concentrations reported here may have potentially important implications for understanding seasonal and longer-term trends in the spatial and temporal variability of marine BTEX emissions to the atmosphere.

Ambient ozone concentrations during Sea2Cloud were  $14.6 \pm 1.8$  ppb compared to  $14.5 \pm 2.7$  ppb during MANCHOT and  $24.1 \pm 7.0$  ppb during the Drake Passage voyage. Indicating the higher BTEX fluxes observed during MANCHOT cannot be directly linked to higher ambient ozone levels, and are more likely to be dominated by phytoplankton abundance and productivity which can be influenced by seasonal variation in sunlight and temperature<sup>41</sup>.

## Conclusion

Here we present several different lines of evidence for potentially marine sources of BTEX that are not currently included in model inventories and global budgets. The combined results of this and other recent studies are revealing increasing diversity in biogenic marine VOC emission profiles<sup>7,11,16,42,43</sup>, and complexity in ocean-atmosphere interactions that mediate their production and air-sea exchange<sup>13,38</sup> as evidenced in the sensitivity of BTEX fluxes to changes in ambient levels of ozone explored here.

Given the extent of the global oceans, the magnitude of the marine BTEX fluxes reported in this study and their potential contribution to the reactive chemistry of the remote marine atmosphere (in particular OH chemistry and SOA formation)<sup>12,42,44</sup>, further observation and modeling studies of marine benzenoids are clearly warranted.

## Methods

The Sea2Cloud voyage on the *RV Tangaroa* traversed a region in the Pacific Ocean off the coast of New Zealand, next to Chatham Rise (44°S, 174–181°E). The campaign took place from 17 to 27 March 2020. The regional context has been developed in Law et al.<sup>25</sup> from the Surface Ocean Aerosol Production (SOAP) voyage 2012. Briefly, the Southern Pacific Ocean is an ideal area to study the impact of marine emissions, such as and aerosols and the inorganic and organic and precursors (e.g., VOCs) due to the presence of diverse and abundant phytoplankton populations in this region.

Air was sampled from four separate sampling points on the ship:

- Ambient air was sampled via a ~5 m stainless steel inlet (OD 100 mm) inlet over the starboard-side of the boat.
- Two Air-Sea Interface Tanks (ASITs) located on the rear deck of the ship.
- ASITs headspace flush air was sampled upstream of the tanks (ASIT bypass).

The sample streams converged in a four-way valve system, located in the rear deck laboratory, which housed the trace gas-phase and aerosol monitoring instruments. The valve switched between the two ASITs, ambient air, and bypass every 20 min. After the valve, the sampled air was split between aerosol measurements and gas-phase instruments using  $\frac{1}{4}$  inch Teflon tubing.

The sampling sites and instrumental descriptions are given briefly in the following sections, and detailed in Sellegri et al.<sup>14</sup> Relevant to this study, ambient, ASIT, and ASIT bypass gas-phase species were continuously analysed by Proton-Transfer-Reaction-Mass-Spectrometry for volatile organic compounds (II-1-2), and for ozone and sulfur dioxide using a Thermo Fisher gas analysers (see II-1-4)

## 1 Instrumental description

**1-1 Air-sea interface tanks (ASITs).** Two cylindrical 1.82 m<sup>3</sup> chambers were built to capture and monitor aerosol and gases emissions of natural seawaters sampled during the voyage. The walls of the ASITs were covered with a Teflon film, while the lid was made out of PMMA that is chemically inert and UV transparent. The Air-Sea Interface Tanks (ASITs) were half filled with seawater from the ocean surface via an overside inlet and pump system. The ASITs headspace was continuously flushed with ambient air supplied from a common inlet located on the “monkey island” at the top of the boat consisting of 400 mm ECOLO Polyurethane Antistatic hose with a flow rate of 1000 L min<sup>-1</sup>. The ASITs was flushed with a sub-sample of this flow (23 L min<sup>-1</sup>), which was then passed through a filter to remove particles before entering the ASITs. Air was sampled from the ASITs via a 2.14 m,  $\frac{3}{8}$  inch OD stainless steel tube.

A four-way valve system was used to switch measurement between the two ASITs, ambient air, and bypass every 20 min. After the valve, the sampled air was split between aerosol measurements and gas-phase instruments using  $\frac{1}{4}$  inch Teflon tubing.

A concentration of about 100 ppb of ozone was generated (MGC101, Environmental S.A., Poissy, France) and added continuously in one of the two tanks.

From 17 to 27 March, four experiments were performed. Each experiment lasted almost 2 days. Between experiments, the valve was switched to continuous ambient measurement, the ASITs were emptied, flushed for several hours, and refilled and a steady state was established before sampling.

As an additional check, BTEX concentrations were also measured in three samples of the seawater ASITs using an extraction method (see II-1-3) (Figure S.6). The seawater concentrations observed in the ASITs agreed with the seawater concentrations measured from workboat samples taken off the ship, indicating that the ASIT’s seawater was similar to the surrounding natural seawater and was not contaminated by the ASITs and seawater sampling systems themselves.

**1-2 Sea2Cloud VOCs measurements via PTR-MS.** A dedicated PTFE/PFA line of about 5 m and  $\frac{1}{4}$  inch linked the four-way valve to the PTR-MS and other gas measurements (ozone and sulfur dioxide) with a sample flow of 1.5 L min<sup>-1</sup>. A Proton-Transfer Reaction-Mass Spectrometer (PTR-MS, Ionicon Analytik, Innsbruck, Austria) was used to measure VOCs during the voyage. This on-line technique is described in detail elsewhere<sup>45,46</sup>. Briefly, VOCs are chemically ionized via proton transfer from H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and the charged products are separated according to mass/charge (*m/z*) and detected with a quadrupole mass spectrometer. The raw ion signals in count per second (cps) were normalized to 10<sup>6</sup> H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions and expressed as normalized count per second (ncps)<sup>47</sup>. The PTR-MS continuously scanned 16 selected *m/z* with a 1 sec dwell time, which equates to about 6 mass scans per 20 min valve switching cycle. The ion signals at *m/z* 79, *m/z* 93, and *m/z* 107 were selected to measure the protonated ion signals of benzene, toluene, and the sum of ethylbenzene + xylenes, respectively.

The instrument operating parameters were checked daily with an inlet temperature of 60 °C, a 600 V drift tube voltage, and a 2.0 mbar drift tube pressure. The ratio O<sub>2</sub><sup>+</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> was always <3%. Zero measurements were performed daily whereby the VOCs were removed from the sample air by passing it through a platinum wool catalyst at 300 °C. The zero measurements were performed for each ASITs, averaged, and subtracted from the ASITs sample ion signals. Daily calibrations were made with a ~1 ppm gravimetrically prepared mixture of VOC in nitrogen (acetaldehyde, methanol, acetonitrile, acetone, methacrolein (MACR), methyl ethyl ketone (MEK), benzene, toluene, *m*-xylene, and  $\alpha$ -pinene) and a ~1 ppm mixture in nitrogen of isoprene and dimethyl sulfide (DMS) (Apel-Riemer Environmental, USA). For each cylinder the stated accuracy was  $\pm 5\%$ . Multipoint calibrations were achieved by stepwise addition (5–20 mL min<sup>-1</sup>) of the calibration standard to a flow 1500 mL min<sup>-1</sup> of ambient air that had been passed through the zero furnace.

The empirically derived calibration factors for benzene, toluene, and *m*-xylenes were  $7.6 \pm 0.6$ ,  $7.1 \pm 0.6$ , and  $5.7 \pm 0.4$ , ncps ppb<sup>-1</sup>, respectively. The minimal detection limit (MDL) was calculated as the 95th percentile of deviations from the mean zero. The detection limits for ASIT with and without ozone are summarized in the Table 1.

Minimum detection limits of benzene, toluene, and xylenes concentrations in ASITs were on average 0.060, 0.100, and 0.080 ppb, respectively. Table 1 provides the fraction of observations detected above the MDL in the ASIT-control, ASIT-O<sub>3</sub>, and ambient air data.

**Identification and filtering of data impacted by ship exhaust.** BTEX compounds are enhanced in ship exhausts from diesel combustion, waste incineration, and kitchens and must be carefully screened to ensure the quality of atmospheric data collected from marine research vessels. PTR-MS data from the four voyages reported in this study employed different exhaust screening methods as follows:

Sea2Cloud—Air masses impacted by ship and kitchen exhausts were identified using SO<sub>2</sub> and the PTR-MS signal at *m/z* 57. When a spike of these compounds was observed in ambient and bypass air, data in the ASITs were excluded during the peak period and the following 2 h (3 x residence time in the ASIT’s headspace). In the ambient air, only spikes of high SO<sub>2</sub> data were excluded, after it was checked

Tableau IV-6 : detection limits (MDL) for BTEX.

Table 1 Detection limits (MDL) for benzene, toluene, and xylenes.			
	ASIT-control % above MDL	ASIT with O <sub>3</sub> % above MDL	Ambient air % above MDL
Benzene	33-100%	36-100%	33-26%
Toluene	31-100%	38-100%	32-47.6%
Xylenes	31-97.7%	47-100%	27-41.5%

that the BTEX concentrations decreased at the same rate as SO<sub>2</sub>, showing that no slow inlet desorption was occurring after ship stack contamination.

SOAP—a “baseline wind switch” was employed in the SOAP campaign which switched the PTR-MS sample to zero air when wind conditions made ingestion of ship exhaust emission likely. The data were further screened using CO<sub>2</sub>, aerosol, and VOC exhaust tracers to ensure complete removal of exhaust impacted air masses<sup>21</sup>.

MANCHOT—a CO filter correction was applied to the ambient PTR-MS data with time periods flagged for removal when a peak > 65 ppb of CO appeared.

CAPRICORN—the exhaust data filter described in Humphries et al.<sup>48</sup> was applied to the PTR-MS data from CAPRICORN. The data were further screened using VOC exhaust tracers to ensure complete removal of exhaust impacted air masses.

**1-3 VOCs measurements via GC-MS.** Sorbent tubes (TENAX TA, 250 mg) were used to sample VOCs during the voyage principally in the ASIT without ozone. After collection of 4 L ambient air, they were desorbed via an auto-sampler Thermal Desorber (ATD TurboMatrix) and analysed with a gas chromatograph-mass spectrometer instrument (Clarus 600, Perkin Elmer, Waltham, MA). Benzene, Toluene, Ethylbenzene, (m + p)-xylene, and o-xylenes have been calibrated via a reference solution: MegaMix standard (200 µg/mL in methanol provided by Restek, Bellefonte, PA). The method of analysis was as follows: the column temperature was held at 35 °C for 5 min, increased at 5 °C/min to 160 °C, and then increased at 45 °C/min to 300 °C where it was held for 5 min.

The limit of detection (LOD) for the compounds were 20, 47, 5, 15, and 436 ppt for ethylbenzene, (m + p)-xylenes, o-xylenes, toluene, and benzene respectively. The precision is 5% and the accuracy 15%.

A good correlation was observed between PTR-MS and GC-MS BTEX measurements (Fig. S.7). The coefficient of correlation ( $R^2$ ) for benzene, toluene, and xylenes is 0.76, 0.98, 0.86 with a slope of 1.68, 1.69, and 0.81 (intercept = 441 ppt, -38 ppt and 18 ppt, respectively). Blank cartridge measurement (orange dot in the Fig. S.7) shows that residuals of benzene are present in the cartridges and explain the difference of benzene concentration measurement by PTR-MS and GC-MS.

A Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) technique was used to characterize VOC concentrations in seawater samples. This technique has previously been used to determine VOCs concentration in clouds water<sup>49</sup> and is described therein. Briefly, the stir bar coated with polydimethylsiloxane (PDMS) was placed in 5 mL of seawater sample and stirred for 1 h. Then, the stir bar was analysed by GC-MS under the same conditions as mentioned for TENAX cartridges. Efficiencies of extraction of 15, 22, 30, 31, and 32% were calculated for benzene, toluene, ethylbenzene, (m + p)-xylenes, and o-xylenes, respectively. Seawater concentrations measured from the ASIT seawater were slightly lower than the seawater concentration measured in open water from the workboat on the same day, indicating that no contamination of these compounds occurred during the ASIT filling procedure or within the course of the experiment from the ASITs themselves.

The concentrations were on average 2.33 µg L<sup>-1</sup> (water) (B), 2.73 µg L<sup>-1</sup> (water) (T), 0.36 µg L<sup>-1</sup> (water) (E) and 0.46 µg L<sup>-1</sup> (water) (X) (Figure S.6), confirming that measured fluxes originate from BTEX in the seawater. These seawater concentrations agreed with the seawater concentrations measured from workboat samples taken outside the ship, indicating that the ASIT's seawater was not contaminated by the ASITs themselves or the headspace.

**1-4 Additional measurements.** Ozone and sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) have been continuously measured with a UV photometric analyser (TEI49i, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA) and a SO<sub>2</sub> analyser using pulsed fluorescence (TEI43i, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA).

Meteorological parameters were recorded on the boat by an automatic weather station (AWS) mounted on top of the crew's nest above the bridge.

## 2 Quantification of VOC concentrations and fluxes

**2-1 PTR-MS quantification of VOCs.** In the PTR-MS, the raw ion signals (counts per second, cps) are normalized to 10<sup>6</sup> cps (ncps) of the primary reagent ion (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) at measured at m/z 19. The concentrations of VOCs were calculated using the calibrated compound sensitivity (S) and the zero-corrected calibration signals (ncps). The sensitivity is derived from measurements of certified calibration gas

mixtures diluted with VOC-free ambient air and have been calculated as follows:

$$S(X)_{cal}(ncps/ppb) = \frac{I(X)_{zero.corr.cal}(ncps)}{[X]_{cal}(ppb)} \quad (1)$$

Where  $I(X)_{zero.corr.cal}$  is the zero-corrected ion signal in normalized count per second (ncps) at  $m/z = X$  during the calibration measurement, calculated as:

$$I(X)_{zero.corr.cal}(ncps) = I(X)_{cal}(ncps) - I(X)_{zero}(ncps) \quad (2)$$

The concentration is obtained with the Eq. 3:

$$[X](ppb) = \frac{I(x)_{zero.corr.samp}(ncps)}{S(X)_{cal}(ncps/ppb)} \quad (3)$$

Where  $I(x)_{zero.corr.samp}$  is the zero-corrected sample signal (in ncps) at  $m/z = X$ . Zero correction is performed by analogous procedure to Eq. 2 above.

**2-2 ASIT Fluxes calculations.** Calculation of the net sea-air flux in the ASITs experiments were performed as per Sinha et al.<sup>15</sup> with the following equation:

$$F_{VOC} = \frac{Q}{A} \times \Delta[X]_{ASITS}(ppb) \times \frac{M_{VOC}}{V_m} \quad (4)$$

Where  $F_{VOC}$  is the flux of VOCs in the ASITs in µg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, Q is the flow rate of the bypass air into the mesocosm, A is the surface area of the seawater enclosed in the ASITs in m<sup>2</sup>,  $M_{VOC}$  is the molecular weight of X compound in g mol<sup>-1</sup>,  $V_m$  is the molar gas volume in m<sup>3</sup> kmol<sup>-1</sup> (= 23.233 at 1015.25 hPa and 283 K) and  $[X]_{ASITS}(ppb) = [X]_{ASITS}(ppb) - [X]_{bypass}(ppb)$ , where  $[X]_{ASITS}(ppb)$  is the concentration in the ASITs and  $[X]_{bypass}(ppb)$  the concentration in the bypass.

**2-3 Ambient air fluxes calculations using nocturnal boundary layer height.** Ambient air fluxes calculation were performed via the following equation, described by Marandino et al. and employed in a previous cruise in this region in Lawson et al.<sup>21,22</sup>

$$F_{ambientVOC} = \frac{d[C]}{dt} \times h_{MBL} \quad (5)$$

Where C is the concentration in ng/m<sup>3</sup>, dt difference of time between the measurement of the highest and the lowest concentration of DMS and  $h_{MBL}$  the nocturnal Mixed Boundary layer (MBL) in m deduced from radiosonde measurements (range between 670 m and 1450 m for the whole campaign).  $F_{ambientVOC}$  is the flux of VOCs in ambient air in ng m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> deduced from nocturnal VOC measurements. These fluxes can be estimated based on the reasonable assumption of minimal oxidation of VOCs during the nighttime, which favors the nocturnal accumulation of primary VOCs. The highest level of VOC concentrations were observed at ~06h00 LT and the lowest at ~17h00 LT<sup>22</sup>.

Three nights without terrestrial influence were selected for the calculation: from 21 March 21 h LT to 22 March 06 h LT, from 22 March 20 h LT to 23 March 0 h LT and from 23 March 20 h LT to 6 h LT. For each night, the MBL was 1200 m, 670 m and 770 m, respectively.

These nights were selected as linear increase in BTEX concentration were observed over several hours.

## Data availability

Datasets reported in this manuscript are available at the Sea2Cloud project data repository at <https://sea2cloud.data-terra.org/en/catalogue/> or <https://en.aeris-data.fr/metadata/?8d5b9e0e-1b0d-5208-afc1-fd0212ea97cd>.

Received: 13 April 2021; Accepted: 5 August 2021;

Published online: 27 August 2021

## References

- Simó, R. & Dachs, J. Global ocean emission of dimethylsulfide predicted from biogeophysical data. *Global Biogeochem. Cycles*. **16**, 26-1-26-10 (2002).
- Boucher, O. et al. DMS atmospheric concentrations and sulphate aerosol indirect radiative forcing: a sensitivity study to the DMS source representation and oxidation. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 49-65 (2003).
- Asher, E. C., Merzouk, A. & Tortell, P. D. Fine-scale spatial and temporal variability of surface water dimethylsulfide (DMS) concentrations and sea-air fluxes in the NE Subarctic Pacific. *Mar. Chem.* **126**, 63-75 (2011).
- Lana, A., Simó, R., Vallina, S. M. & Dachs, J. Re-examination of global emerging patterns of ocean DMS concentration. *Biogeochemistry*. **110**, 173-182 (2012).
- Gantt, B. et al. A new physically-based quantification of marine isoprene and primary organic aerosol emissions Linking aerosol 'types' to their chemical composition View project GESAMP WG 38 'Changing Atmospheric Acidity and the Oceanic Solubility of Nutrients' View project Atmospheric Chemistry and Physics A new physically-based quantification of marine isoprene and primary organic aerosol emissions. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 4915-4927 (2009).

6. Myriokefalitakis, S. et al. Global Modeling of the Oceanic Source of Organic Aerosols. *Adv. Meteorol.* **2010**, 16 (2010).
7. McKay, W. A., Turner, M. F., Jones, B. M. R. & Halliwell, C. M. Emissions of hydrocarbons from marine phytoplankton - Some results from controlled laboratory experiments. *Atmos. Environ.* **30**, 2583–2593 (1996).
8. Brean, J. et al. Open ocean and coastal new particle formation from sulfuric acid and amines around the Antarctic Peninsula. *Nat. Geosci.* **14**, 383–388 (2021).
9. Meskhidze, N. et al. Global distribution and climate forcing of marine organic aerosol: 1. Model improvements and evaluation. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 11689–11705 (2011).
10. Colomb, A., Yassaa, N., Williams, J., Peeken, I. & Lochte, K. Screening volatile organic compounds (VOCs) emissions from five marine phytoplankton species by head space gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS). *J. Environ. Monit.* **10**, 325–330 (2008).
11. Misztal, P. K. et al. Atmospheric benzenoid emissions from plants rival those from fossil fuels. *Sci. Rep.* **5**, 1–10 (2015).
12. Ng, N. L. et al. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene. *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 3909–3922 (2007).
13. Carpenter, L. J. & Nightingale, P. D. Chemistry and release of gases from the surface ocean. *Chem. Rev.* **115**, 4015–4034 (2015).
14. Engel, A. et al. The ocean's vital skin: toward an integrated understanding of the sea surface microlayer. *Front. Mari. Sci.* **4**, 165 (2017).
15. Sellegri, K. et al. Sea2Cloud R/V Tangaroa voyage: from biogenic emission fluxes to Cloud properties in the South Western Pacific (Prep. BAMS, 2021).
16. Sinha, V. et al. Air-sea fluxes of methanol, acetone, acetaldehyde, isoprene and DMS from a Norwegian fjord following a phytoplankton bloom in a mesocosm experiment. *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 739–755 (2007).
17. Watts, M. C. & Bigg, G. R. Modelling and the monitoring of mesocosm experiments: two case studies. *J. Plankt. Resear.* **23**, 1081–1093 (2001).
18. Atkinson, R. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II-gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 3625–4055 (2006).
19. Yassaa, N., Colomb, A., Lochte, K., Peeken, I. & Williams, J. Development and application of a headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry method for the determination of dimethylsulfide emitted by eight marine phytoplankton species. *Limnol. Oceanogr. Methods* **4**, 374–381 (2006).
20. Fasbender, L., Yáñez-Serrano, A. M., Kreuzwieser, J., Dubbert, D. & Werner, C. Real-time carbon allocation into biogenic volatile organic compounds (BVOCs) and respiratory carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) traced by PTR-TOF-MS, 13 CO<sub>2</sub> laser spectroscopy and 13 C-pyruvate labelling. *PLoS ONE.* **13**, e0204398 (2018).
21. Lawson, S. J. et al. Methanethiol, dimethyl sulfide and acetone over biologically productive waters in the southwest Pacific Ocean. *Atmos. Chem. Phys.* **20**, 3061–3078 (2020).
22. Marandino, C. A., De Bruyn, W. J., Miller, S. D. & Saltzman, E. S. Eddy correlation measurement of the air/sea flux of dimethylsulfide over the North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* **112**, D03301 (2007).
23. Colomb, A. et al. Variation of atmospheric volatile organic compounds over the Southern Indian Ocean (3049°S). *Environ. Chem.* **6**, 70–82 (2009).
24. Colomb, A., Paris, R., Losno, R., Desboeufs, K. & Provost, C. Continental background in oceanic air masses and marine emission of Volatile Organic Compounds in Drake Passage. *Geophys. Res. Abstr.* **12**, 13988 (2010).
25. Law, C. S. et al. Overview and preliminary results of the Surface Ocean Aerosol Production (SOAP) campaign. *Atmos. Chem. Phys.* **17**, 13645–13667 (2017).
26. Srikanta Dani, K. G. et al. Relationship between isoprene emission and photosynthesis in diatoms, and its implications for global marine isoprene estimates. *Mar. Chem.* **189**, 17–24 (2017).
27. Achyuthan, K. E., Harper, J. C., Manginell, R. P. & Moorman, M. W. Volatile metabolites emission by in vivo microalgae—an overlooked opportunity? *Metabolites.* **7**, 39 (2017).
28. Dani, K. G. S., Torzillo, G., Michelozzi, M. & Baraldi, R. & Loreto, F. Isoprene emission in darkness by a facultative heterotrophic green alga. *Front. Plant Sci.* **11**, 598786 (2020).
29. Wirgot, N. et al. Metabolic modulations of *Pseudomonas graminis* in response to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in cloud water. *Sci. Rep.* **9**, 1–14 (2019).
30. Phandee, S. & Buapet, P. Photosynthetic and antioxidant responses of the tropical intertidal seagrasses *Halophila ovalis* and *Thalassia hemprichii* to moderate and high irradiances. *Bot. Mar.* **61**, 247–256 (2018).
31. Loreto, F. & Velikova, V. Isoprene produced by leaves protects the photosynthetic apparatus against ozone damage, quenches ozone products, and reduces lipid peroxidation of cellular membranes. *Plant Physiol.* **127**, 1781–1787 (2001).
32. Behnke, K. et al. RNAi-mediated suppression of isoprene biosynthesis in hybrid poplar impacts ozone tolerance. *Tree Physiol.* **29**, 725–736 (2009).
33. Ryan, A., Cojocariu, C., Possell, M., Davies, W. J. & Hewitt, C. N. Defining hybrid poplar (*Populus deltoides* x *Populus trichocarpa*) tolerance to ozone: identifying key parameters. *Plant, Cell Environ.* **32**, 31–45 (2009).
34. Loreto, F. & Schnitzler, J. P. Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends Plant Sci.* **15**, 154–166 (2010).
35. Sharkey, T. D., Wiberley, A. E. & Donohue, A. R. Isoprene emission from plants: Why and how. *Ann. Bot.* **101**, 5–18 (2008).
36. Hewitt, C. N., Kok, G. L. & Fall, R. Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters. *Nature.* **344**, 56–58 (1990).
37. Ciuraru, R. et al. Photosensitized production of functionalized and unsaturated organic compounds at the air-sea interface. *Sci. Rep.* **5**, 12741 (2015).
38. Zhou, S. et al. Formation of gas-phase carbonyls from heterogeneous oxidation of polyunsaturated fatty acids at the air-water interface and of the sea surface microlayer. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 1371–1384 (2014).
39. Lelieveld, J. et al. Increasing ozone over the Atlantic Ocean. *Science.* **304**, 1483–1487 (2004).
40. Cooper, O. R. et al. Multi-decadal surface ozone trends at globally distributed remote locations. *Elementa.* **8**, 23 (2020).
41. Rasconi, S., Winter, K. & Kainz, M. J. Temperature increase and fluctuation induce phytoplankton biodiversity loss - Evidence from a multi-seasonal mesocosm experiment. *Ecol. Evol.* **7**, 2936–2946 (2017).
42. Taraborrelli, D. et al. Influence of aromatics on tropospheric gas-phase composition. *Atmos. Chem. Phys.* **21**, 1–26 (2020).
43. Shaw, S. L., Gantt, B. & Meskhidze, N. Production and emissions of marine isoprene and monoterpenes: a review. *Adv. Meteorol.* **2010**, 1–24 (2010).
44. Lewis, A. C. et al. A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres. *Nature.* **405**, 778–781 (2000).
45. Blake, R. S., Monks, P. S. & Ellis, A. M. Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chem. Rev.* **109**, 861–896 (2009).
46. Lindinger, W., Hansel, A. & Jordan, A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **173**, 191–241 (1998).
47. De Gouw, J. A. et al. Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002. *J. Geophys. Res.* **108**, 4682 (2003).
48. Humphries, R. S. et al. Identification of platform exhaust on the RV Investigator. *Atmos. Meas. Tech.* **12**, 3019–3038 (2019).
49. Wang, M. et al. Anthropogenic and biogenic hydrophobic VOCs detected in clouds at the puy de Dôme station using Stir Bar Sorptive Extraction: deviation from the Henry's law prediction. *Atmos. Res.* **237**, 104844 (2020).

### Acknowledgements

This research received funding from the European Research Council (ERC) under the Horizon 2020 research and innovation programme (Grant agreement number – 771369). We would also like to acknowledge Māori iwi, hapū, whānau and Moriōri who are manawhenua of the lands and waters across Aotearoa on which Sea2Cloud voyage was conducted.

### Author contributions

K.Se. and C.L. designed the experiment. N.B., C.L., K.Se. and M.P. conceived the ASITs. N.B., E.D., J.H., M.P., K.Se. and C.L. set-up the ASITs experiments. M.R. and M.P. collected atmospheric ASITs data. M.R., E.D. and A.C. analyzed BTX data. K.Sa., A. S-M., S. D. and A.M. provided Sea2Cloud phytoplankton data, A.C. and J.W. provide laboratory phytoplankton culture and MANCHOT data and E.D., J.H., SOAP and CAPRI-CORN data. M.R., K.Se. and A.C. wrote the original draft. Further writing of the manuscript were performed by M.R., E.D., J.W., C.L., A.C. and K.Se. All co-authors contributed to the revision of the manuscript.

### Competing interests

The authors declare no competing interests.

### Additional information

**Supplementary information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00253-0>.

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to K.S.

**Peer review information** *Communications Earth & Environment* thanks the anonymous reviewers for their contribution to the peer review of this work. Primary Handling Editors: Clare Davis.

**Reprints and permission information** is available at <http://www.nature.com/reprints>

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2021

## SUPPLEMENTARY MATERIALS

### Oceanic phytoplankton are a potentially important source of benzenoids to the remote marine atmosphere

Manon Rocco<sup>1</sup>, Erin Dunne<sup>2</sup>, Maija Peltola<sup>1</sup>, Neill Barr<sup>3</sup>, Jonathan Williams<sup>4</sup>, Aurélie Colomb<sup>1</sup>, Karl Safi<sup>3</sup>, Alexia Saint-Macary<sup>3,5</sup>, Andrew Marriner<sup>3</sup>, Stacy Deppeler<sup>3</sup>, James Harnwell<sup>2</sup>, Cliff Law<sup>3,5</sup> and Karine Sellegri<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup> CSIRO, Oceans and Atmosphere, Climate Science Centre, Aspendale, Australia

<sup>3</sup> National Institute of Water and Atmospheric Research, Wellington, New Zealand

<sup>4</sup> Department of Atmospheric Chemistry, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany

<sup>5</sup> Department of Marine Science, University of Otago, Dunedin, New Zealand

\* Correspondence to: [K.Sellegri@opgc.cnrs.fr](mailto:K.Sellegri@opgc.cnrs.fr)

#### Additional Figures

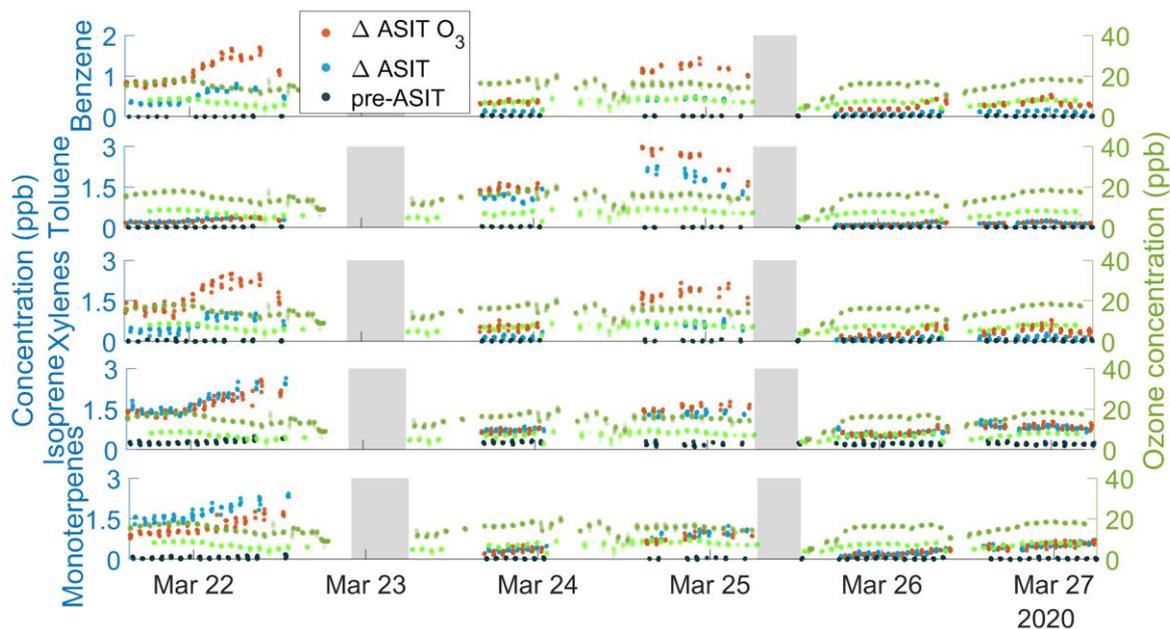
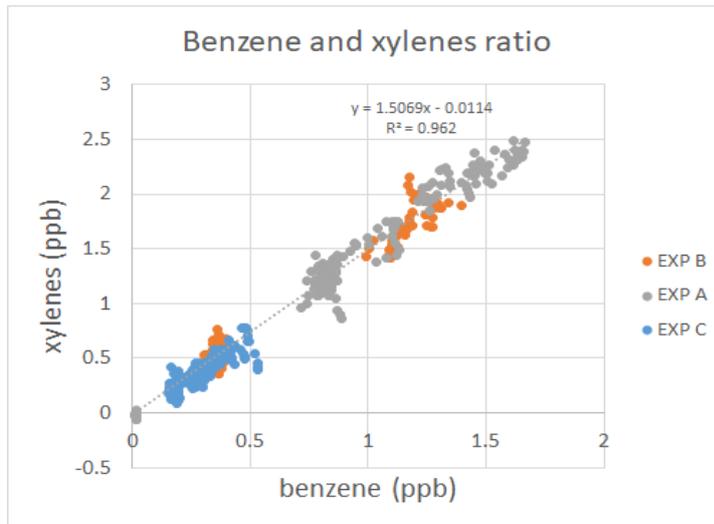


Figure IV- 5. 1 : Concentrations in ppb of benzene, toluene, xylenes, isoprene and monoterpenes in the pre-ASITs (bypass) and into the two ASITs.

A



B

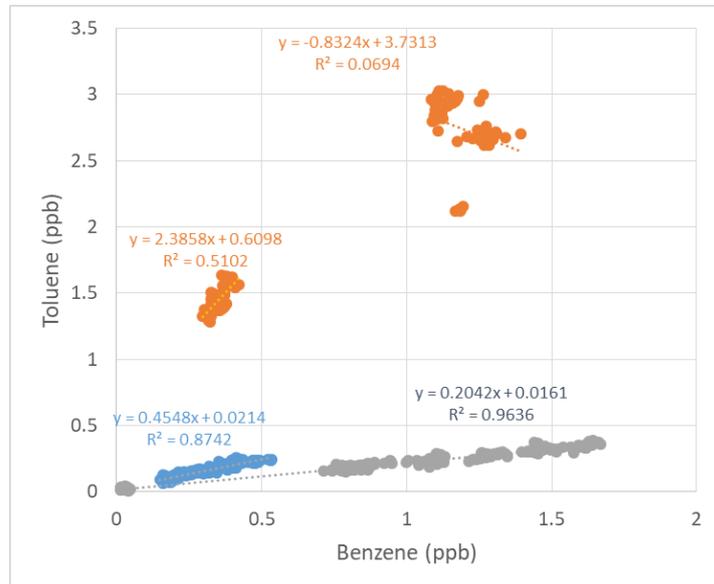


Figure IV-S. 2 : Ratios of xylenes (A) and toluene (B) on benzene fluxes from the three experiments (Grey: EXP A, orange: EXP B and blue: EXP C).

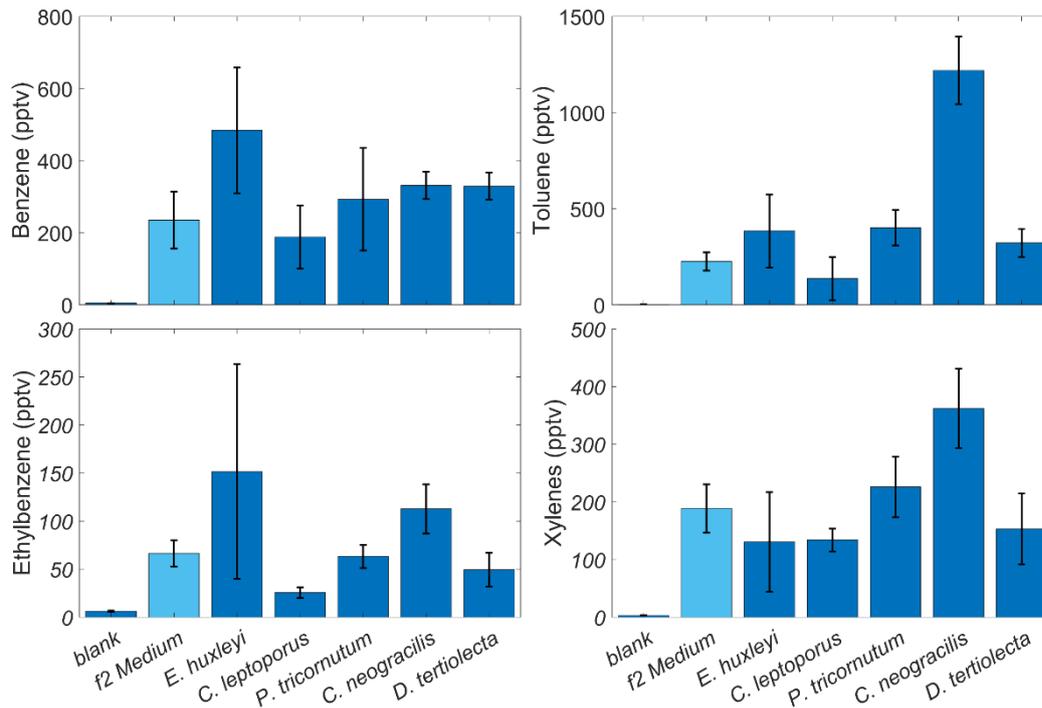
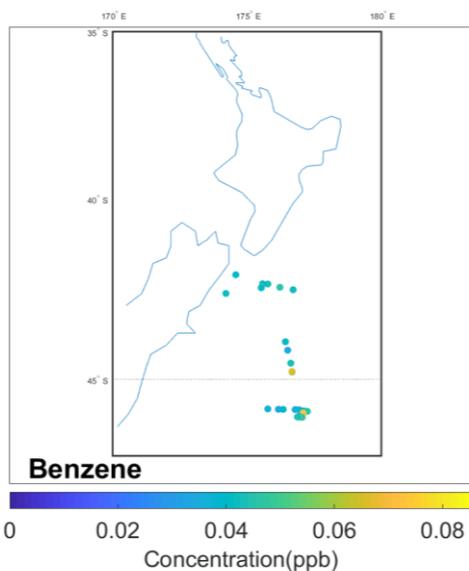


Figure IV-S. 3 : Average concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes observed in the headspace of monocultures of coccolithophore species (*Emiliania huxleyi* (4-5  $\mu\text{m}$ ), *Calcidiscus leptoporus* (5-8  $\mu\text{m}$ )), diatoms (*Phaeodactylum tricorutum* (5-12  $\mu\text{m}$ ), *Chaetoceros neogracilis* (10-50  $\mu\text{m}$ )) and chlorophyte (*Dunaliella tertiolecta* (5-25  $\mu\text{m}$ )) in comparison to the concentrations found in blank and control (f2 medium).  $N = \text{replicates}$ . All cultures were kept at room temperature between 20–25  $^{\circ}\text{C}$  and adapted to a 12–12 hour light–dark cycle (light intensity of  $\sim 250 \mu\text{E s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). The samplings of VOC emissions were performed in the middle of the light cycle (between 10:00–14:00) where all algae were in the transition from the exponential to the stationary phase of growth.

A



B

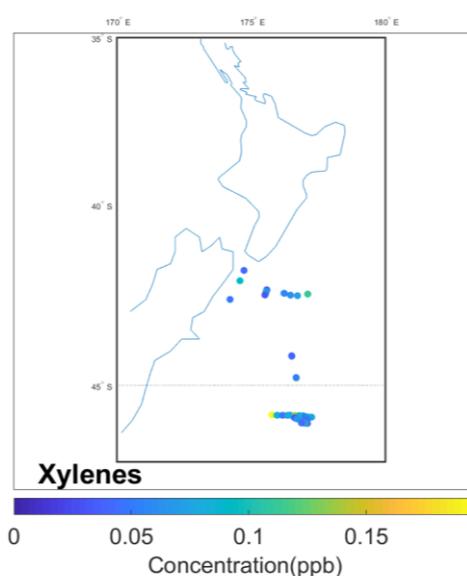


Figure IV-S. 4 : Benzene (A) and xylenes (B) 5 minutes averaged concentrations in ppb along the voyage track.

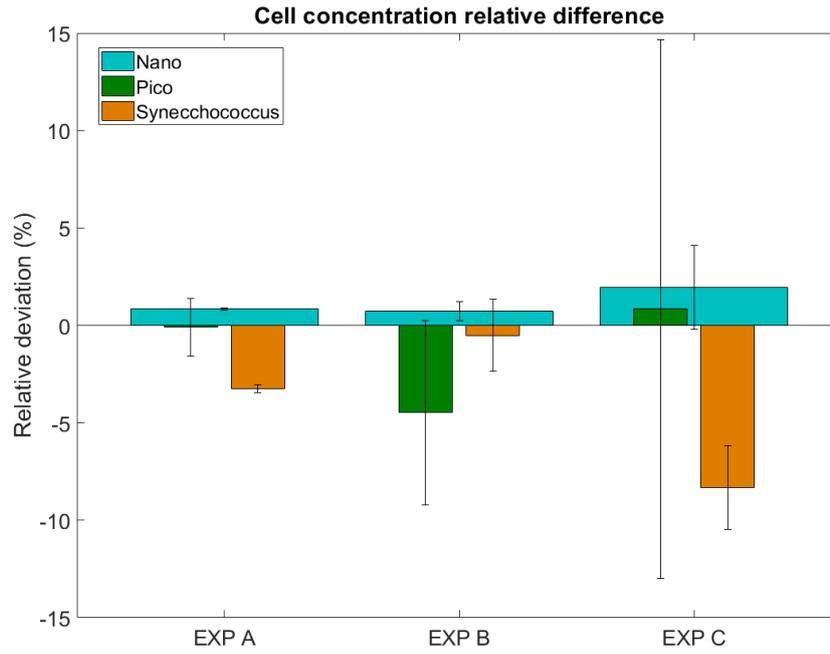


Figure IV- S. 5 : Relative deviation of nano eukaryotic phytoplankton (Nano), pico eukaryotic phytoplankton (Pico) and Synechococcus cell abundances in the seawater.

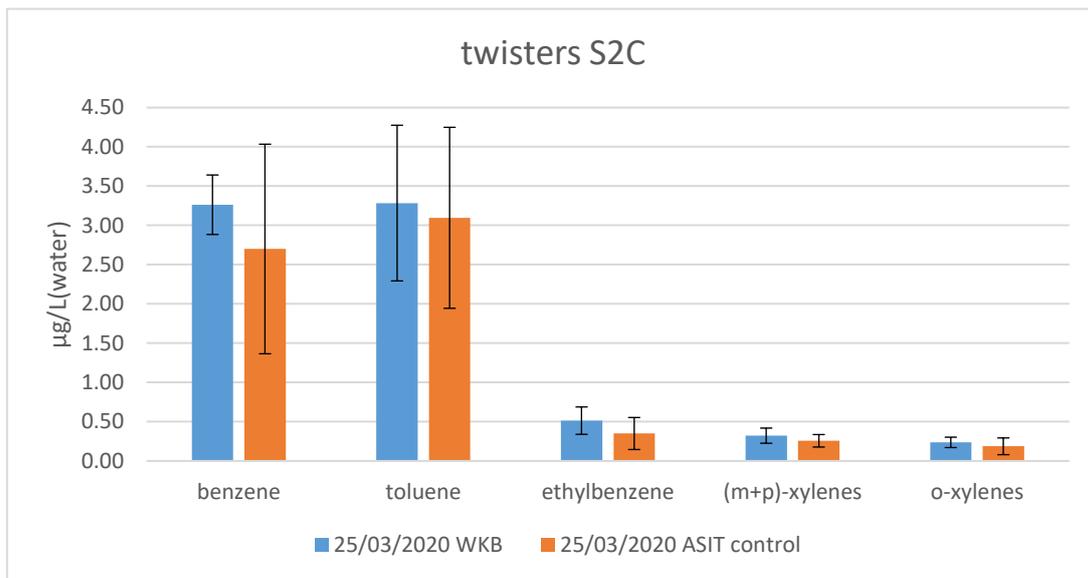


Figure IV- S. 6 : Concentration of BTEX in seawater in µg/L (water) from workboat (WKB) and ASIT sampling at 6 a.m. from March 25. Error bar is the standard deviation of all measurements.

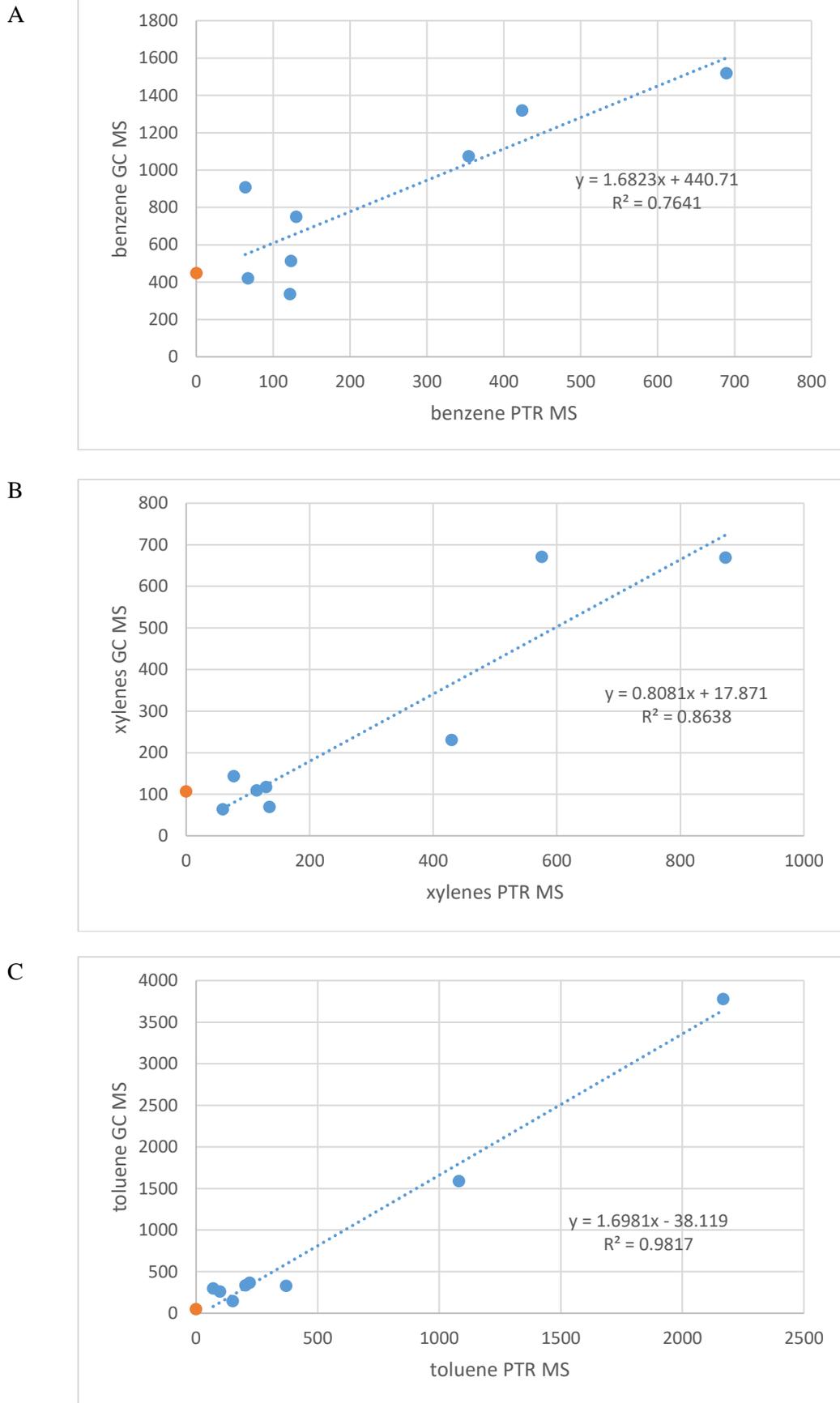


Figure IV- S. 7 : Correlation of benzene (A), xylenes (B) and toluene (C) concentrations measurements (ppt) by the PTR MS and the GC MS.

## Supplementary Tables :

	EXP A	EXP B	EXP C
Seawater sample date	20-Mar 06:00 23-Mar 22:00	23-Mar 06:00 25-Mar 00:00	25-Mar 06:00 27-Mar 06:00
Duration (h)	88	37	48
Seawater temperature (°C)	13.8 ± 0.4	16.1 ± 1.7	15.9 ± 0.6
Air temperature (°C)	12.4 ± 1.3	12.6 ± 1.4	15.4 ± 0.6
PAR ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	0 - 1323	0 - 1549	0 - 875
Avg ± std Benzene flux ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ASIT Control ASIT with ozone	0.24 ± 0.16 0.67 ± 0.29	0.18 ± 0.11 0.42 ± 0.26	0.07 ± 0.03 0.18 ± 0.07
Avg ± std Toluene flux ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ASIT Control ASIT with ozone	0.17 ± 0.09 0.17 ± 0.07	1.16 ± 0.34 1.45 ± 0.63	0.12 ± 0.04 0.12 ± 0.04
Avg ± std Xylenes flux ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ASIT Control ASIT with ozone	0.51 ± 0.27 1.44 ± 0.57	0.35 ± 0.23 0.86 ± 0.55	0.11 ± 0.05 0.31 ± 0.14
Avg ± std DMS flux ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ASIT Control ASIT with ozone	1.46 ± 0.93 0.69 ± 0.29	0.62 ± 0.31 0.25 ± 0.15	0.27 ± 0.07 0.26 ± 0.09
Avg ± std Monoterpenes flux ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ASIT Control ASIT with ozone	1.48 ± 0.87 1.27 ± 0.54	0.76 ± 0.34 0.53 ± 0.32	0.42 ± 0.19 0.41 ± 0.22
Seawater benzene ( $\mu\text{L mL}_{\text{water}}^{-1}$ )	x	x	2.33 ± 1.33
Seawater toluene ( $\mu\text{L mL}_{\text{water}}^{-1}$ )	x	x	2.73 ± 1.15
Seawater xylenes ( $\mu\text{L mL}_{\text{water}}^{-1}$ )	x	x	0.46 ± 0.16
PrKs (cells $\text{mL}^{-1}$ range) ASIT Control	23724 - 40112	53432 - 67064	30668 - 48288

ASIT with ozone	28844-36076	55412 - 67952	35024 - 48644
Picoplankton (cells mL <sup>-1</sup> range) ASIT Control ASIT with ozone	7372 - 10692 6852 - 12080	13996 - 16480 14428 - 17196	10248 - 28304 10524 - 28400
Nanophytoplankton (cells mL <sup>-1</sup> range) ASIT Control ASIT with ozone	1828 - 2736 1728 - 2584	1048 - 1324 1096 - 1260	1092 - 1424 1048 - 1480
Seawater DMS (nM) ASIT Control ASIT with ozone	7.69 ± 3.18 5.25 ± 1.22	3.42 ± 1.51 2.90 ± 1.01	2.14 ± 0.62 2.24 ± 0.60
Chl-a (ppb)	1.55 ± 0.85	0.95 ± 0.46	1.04 ± 0.41
CDOM (µg L <sup>-1</sup> )	1.09 ± 0.19	1.14 ± 0.29	1.29 ± 0.16
Salinity (‰)	34.4 ± 0.1	34.9 ± 0.29	34.7 ± 0.14

Tableau IV- S. 1 : Summary of measurements during the voyage for each experiment.

<i>ASIT control - all experiments (n=444)</i>						
<i>Compounds r<sup>2</sup> (slope)</i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>	1.00	0.86	0.00	0.81	0.86	<b>0.82</b>
<i>benzene</i>	<b>0.86 (0.13)</b>	1.00	0.11	0.94	0.84	<b>0.77</b>
<i>toluene</i>	0.00 (0.03)	0.11 (1.07)	1.00	0.11	0.00	0.01
<i>xylenes</i>	<b>0.81 (0.17)</b>	<b>0.94 (1.39)</b>	0.11 (0.17)	1.00	0.73	<b>0.75</b>
<i>monoterpenes</i>	<b>0.86 (0.39)</b>	<b>0.84 (2.95)</b>	0.00 (0.12)	<b>0.73 (1.93)</b>	1.00	<b>0.81</b>
<i>isoprene</i>	<b>0.82 (0.31)</b>	<b>0.77 (0.34)</b>	0.01 (0.13)	<b>0.75 (0.46)</b>	<b>0.81 (1.12)</b>	1.00
<i>ASIT O<sub>3</sub> - all experiments (n=478)</i>						

<i>Compounds (slope)</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>		1.00	<b>0.70</b>	0.00	<b>0.70</b>	<b>0.69</b>	<b>0.78</b>
<i>Benzene</i>		<b>0.70 (0.76)</b>	1.00	0.11	<b>0.98</b>	<b>0.79</b>	<b>0.90</b>
<i>toluene</i>		0.00 (-0.08)	0.11 (0.61)	1.00	0.11	0.00	0.04
<i>xylenes</i>		<b>0.70 (1.16)</b>	<b>0.98 (1.54)</b>	0.11 (0.28)	1.00	<b>0.77</b>	<b>0.88</b>
<i>monoterpenes</i>		<b>0.69 (0.71)</b>	<b>0.79 (0.84)</b>	0.00 (0.02)	<b>0.77 (0.53)</b>	1.00	<b>0.86</b>
<i>isoprene</i>		<b>0.78 (0.84)</b>	<b>0.90 (0.99)</b>	0.04(0.11)	<b>0.88 (0.63)</b>	<b>0.86 (1.03)</b>	1.00
<i>R<sup>2</sup> ASIT control EXP A (n=194)</i>							
<i>Compounds (slope)</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>		1.00	<b>0.96</b>	<b>0.93</b>	<b>0.91</b>	<b>0.80</b>	<b>0.81</b>
<i>benzene</i>		<b>0.96 (0.13)</b>	1.00	<b>0.97</b>	<b>0.93</b>	<b>0.86</b>	<b>0.81</b>
<i>toluene</i>		<b>0.93 (0.06)</b>	<b>0.97 (0.48)</b>	1.00	<b>0.88</b>	<b>0.91</b>	<b>0.78</b>
<i>xylenes</i>		<b>0.91 (0.17)</b>	<b>0.93 (1.41)</b>	<b>0.88 (2.95)</b>	1.00	<b>0.66</b>	<b>0.61</b>
<i>monoterpenes</i>		<b>0.80 (0.38)</b>	<b>0.86 (3.02)</b>	<b>0.91 (6.26)</b>	<b>0.66 (1.63)</b>	1.00	<b>0.74</b>
<i>isoprene</i>		<b>0.81 (0.23)</b>	<b>0.79 (1.69)</b>	<b>0.78 (3.41)</b>	<b>0.61 (1.03)</b>	<b>0.74 (0.51)</b>	1.00
<i>R<sup>2</sup> ASIT-O<sub>3</sub> EXP A (n=157)</i>							
<i>Compounds (slope)</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>		1.00	<b>0.73</b>	<b>0.76</b>	<b>0.67</b>	<b>0.58</b>	<b>0.83</b>

<i>benzene</i>	<b>0.73</b> (0.73)	1.00	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.83</b>	<b>0.85</b>	
<i>toluene</i>	<b>0.76</b> (0.16)	<b>0.96</b> (0.21)	1.00	<b>0.91</b>	<b>0.85</b>	<b>0.87</b>	
<i>xylenes</i>	<b>0.67</b> (0.98)	<b>0.96</b> (1.51)	<b>0.91</b> (0.12)	1.00	<b>0.74</b>	<b>0.87</b>	
<i>monoterpenes</i>	<b>0.58</b> (0.65)	<b>0.83</b> (0.91)	<b>0.85</b> (0.19)	<b>0.74 (1.36)</b>	1.00	<b>0.83</b>	
<i>isoprene</i>	<b>0.83</b> (0.88)	<b>0.85</b> (0.92)	<b>0.87</b> (0.19)	<b>0.87 (1.35)</b>	<b>0.83 (0.82)</b>	1.00	
<i>R<sup>2</sup> ASIT control EXP B</i> (n=115)							
<i>Compounds</i> (slope)	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>		1.00	0.88	0.57	0.85	0.96	<b>0.73</b>
<i>benzene</i>	<b>0.88</b> (0.25)		1.00	0.84	0.90	0.90	<b>0.96</b>
<i>toluene</i>	<b>0.57</b> (0.57)		<b>0.84 (2.58)</b>	1.00	0.75	0.64	<b>0.77</b>
<i>xylenes</i>	<b>0.85</b> (0.40)		<b>0.90 (1.53)</b>	<b>0.75 (0.49)</b>	1.00	0.85	<b>0.96</b>
<i>monoterpenes</i>	<b>0.96</b> (0.49)		<b>0.90 (1.79)</b>	<b>0.64 (0.53)</b>	<b>0.85</b> (1.08)	1.00	<b>0.89</b>
<i>isoprene</i>	<b>0.73</b> (0.56)		<b>0.96 (0.45)</b>	<b>0.77 (1.11)</b>	<b>0.96</b> (0.72)	<b>0.89 (0.84)</b>	1.00
<i>R<sup>2</sup> ASIT-O<sub>3</sub> EXP B</i> (n=107)							
<i>Compounds</i> (slope)	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>		1.00	<b>0.65</b>	<b>0.51</b>	<b>0.70</b>	<b>0.83</b>	<b>0.73</b>
<i>benzene</i>	<b>0.65</b> (1.24)		1.00	<b>0.86</b>	<b>0.97</b>	<b>0.86</b>	<b>0.96</b>
<i>toluene</i>	<b>0.51</b> (1.32)		<b>0.86 (1.45)</b>	1.00	<b>0.80</b>	<b>0.59</b>	<b>0.77</b>
<i>xylenes</i>	<b>0.70</b> (1.93)		<b>0.97 (1.47)</b>	<b>0.80 (0.86)</b>	1.00	<b>0.85</b>	<b>0.96</b>

<i>monoterpenes</i>	<b>0.83</b> (0.85)	<b>0.86 (0.56)</b>	<b>0.59 (0.29)</b>	<b>0.85</b> (0.37)	1.00	<b>0.89</b>	
<i>isoprene</i>	<b>0.73</b> (1.28)	<b>0.96 (1.01)</b>	<b>0.77 (1.39)</b>	<b>0.96</b> (1.49)	<b>0.89 (0.58)</b>	1.00	
<i>R<sup>2</sup> ASIT control EXP C</i> (n=213)							
<i>Compounds (slope)</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>		1.00	0.18	0.16	0.06	0.47	0.17
<i>benzene</i>	0.18 (-0.11)	1.00	<b>0.80</b>	0.40	<b>0.61</b>	<b>0.57</b>	
<i>toluene</i>	0.16 (-0.14)	<b>0.80 (1.24)</b>	1.00	0.49	0.44	<b>0.52</b>	
<i>xylenes</i>	0.06 (-0.09)	0.40 (0.93)	0.49 (0.75)	1.00	0.17	0.44	
<i>monoterpenes</i>	0.47 (-0.82)	<b>0.61 (3.73)</b>	0.44 (2.28)	0.17 (1.33)	1.00	<b>0.58</b>	
<i>isoprene</i>	0.17 (-0.24)	<b>0.57 (0.16)</b>	<b>0.52 (0.16)</b>	0.44 (0.11)	<b>0.58 (0.72)</b>	1.00	
<i>R<sup>2</sup> ASIT-O<sub>3</sub> EXP C</i> (n=214)							
<i>Compounds (slope)</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>DMS</i>	<i>benzene</i>	<i>toluene</i>	<i>xylenes</i>	<i>monoterpenes</i>	<i>isoprene</i>
<i>DMS</i>		1.00	0.05	0.06	0.09	0.38	0.17
<i>benzene</i>	0.05 (-0.19)	1.00	<b>0.87</b>	<b>0.77</b>	0.38	<b>0.57</b>	
<i>toluene</i>	0.06 (-0.11)	<b>0.87 (0.45)</b>	1.00	<b>0.79</b>	0.35	<b>0.52</b>	
<i>xylenes</i>	0.09 (-0.41)	<b>0.77 (1.35)</b>	<b>0.79 (2.81)</b>	1.00	0.33	0.44	
<i>monoterpenes</i>	0.38 (-0.96)	0.38 (1.12)	0.35 (2.21)	0.33 (0.67)	1.00	<b>0.58</b>	
<i>isoprene</i>	0.17 (-0.56)	<b>0.57 (0.48)</b>	<b>0.52 (0.23)</b>	0.44 (0.65)	<b>0.58 (0.87)</b>	1.00	

Tableau IV- S. 2 : Correlations and slopes between BTEX and DMS, monoterpenes and isoprene for the three experiments in the ASIT control and ASIT-O<sub>3</sub>. Significant correlations (> 0.5) are in bold.

	R <sup>2</sup>	DMS	Benzene	Toluene	Xylenes
ASIT control	Chl-a	0.03	<0.01	0.12	<0.01
	picophyto	0.13	0.06	0.02	0.05
	prks	0.24	0.07	<b>0.57</b>	0.03
	nano	<b>0.53</b>	0.22	0.47	0.14
ASIT-O <sub>3</sub>	Chl-a	0.06	<0.01	0.07	<0.01
	picophyto	0.11	0.01	0.03	0.01
	prks	0.19	0.00	<b>0.63</b>	0.01
	nano	0.28	0.00	<b>0.53</b>	0.00

Tableau IV- S. 3 : Correlation of BTEX with cytometry data. High correlations are in bold. Prks = prokaryotic pico-syne.

Compound	Atmos Lifetime (based on OH from Atkinson and Arey, 2003)	Southern Indian Ocean 46 - 49° S 52 - 70° E Zone IIa (Dec 2004) MANCHOT Colomb et al (2009)	Drake Passage Southern Ocean 52 - 61° S 61 - 68° E (Mar-Apr 2009) Unpublished	Southern Ocean 46 - 51° S 142 - 151° E (Mar-Apr 2016) CAPRICORN Unpublished	South West Pacific 44° S 174 - 181° E (Feb-Mar 2012) SOAP Lawson et al (2015, 2020)	South West Pacific 42 - 46° S 174 - 177° E (Mar 2020) Sea2Cloud This Study
		ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
<b>Benzene</b>	<b>9.4 days</b>	<b>85 ± 36</b>	<b>9 ± 8</b>	<b>≤ ± 8</b>	<b>≤ 3 - 52</b>	<b>22 ± 18</b>
<b>Toluene</b>	<b>1.9 days</b>	<b>278 ± 75</b>	<b>31 ± 87</b>	<b>≤ 9 - 31</b>	<b>≤ 3 - 147</b>	<b>37 ± 43</b>

<b>Ethylbenzene + Xylenes</b>	<b>5.9 hrs</b>	<b>262 ± 173</b>	<b>X</b>	<b>≤ 5 – 13</b>	<b>≤ 2 - 45</b>	<b>24 ± 51</b>
<b>Chl-a</b>		<b>1.20 ± 0.22 ppb</b>	<b>No data</b>	<b>0.55 ± 0.15 µg/L<sup>(1)</sup></b>	<b>0.87 ± 0.53 mg m<sup>-3</sup><sup>(2)</sup></b>	<b>1.55 ± 0.85 ppb (A) 0.95 ± 0.46 ppb (B) 1.04 ± 0.41 ppb (C)</b>

Tableau IV- S. 4 : Comparison of ambient concentrations of BTEX and Chlorophyll-a measured over seawater with literature. <sup>(1)</sup> Average ± standard deviation of Chl-a concentration from CTD samples at 5 m depth from Moreau et al. (Moreau et al., 2017). <sup>(2)</sup> Average ± standard deviation of Chl-a samples taken by CTD (max depth 5.15m) and workboat samples (Bell et al., 2015) (Bell et al., 2015). (A), (B), (C) refer to experiments during Sea2Cloud.

#### Supplementary references:

1. Moreau, S. et al. Eddy-induced carbon transport across the Antarctic Circumpolar Current. *Global Biogeochem. Cycles* 31, 1368–1386 (2017).
2. Bell, T. G. et al. Dimethylsulfide gas transfer coefficients from algal blooms in the Southern Ocean. *Atmos. Chem. Phys* 15, 1783–1794 (2015);

## ANNEXES

<b>R<sup>2</sup> ASIT-control</b>									
<b>all EXP</b>	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH <sub>3</sub> I
methanol	1.00	0.01	0.13	0.13	0.12	0.01	0.10	0.06	0.13
acetonitrile	0.01	0.05	0.39	0.49	0.43	0.80	0.52	0.63	0.59
acetaldehyde	0.01	1.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
acetone	0.13	0.01	1.00	0.33	0.41	0.53	0.93	0.54	0.40
DMS	0.13	0.00	0.33	1.00	0.82	0.58	0.37	0.84	0.84
isoprene	0.12	0.00	0.41	<b>0.86</b>	1.00	0.64	0.43	0.81	0.87
MACR+MVK	0.01	0.01	<b>0.53</b>	<b>0.58</b>	0.64	1.00	0.65	0.77	0.73
MEK	0.10	0.01	<b>0.93</b>	0.37	0.43	0.65	1.00	0.62	0.48
monoterpenes	0.06	0.01	<b>0.54</b>	<b>0.84</b>	<b>0.81</b>	<b>0.77</b>	<b>0.62</b>	1.00	0.90
CH <sub>3</sub> I	0.13	0.00	0.40	<b>0.82</b>	<b>0.87</b>	<b>0.73</b>	0.48	<b>0.90</b>	1.00
<b>EXP A</b>	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH <sub>3</sub> I
methanol	1.00	0.00	0.53	0.09	0.34	0.18	0.46	0.20	0.18
acetonitrile	0.09	0.09	0.66	0.85	0.73	0.90	0.72	0.90	0.87
acetaldehyde	0.00	1.00	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.08	0.09

Chapitre IV : Sources et origines marines des COVs

acetone	<b>0.53</b>	0.06	1.00	0.51	0.70	0.81	0.97	0.82	0.72
DMS	0.09	0.06	<b>0.51</b>	1.00	0.81	0.80	0.58	0.80	0.84
isoprene	0.34	0.07	<b>0.70</b>	<b>0.81</b>	1.00	0.74	0.71	0.74	0.83
MACR+MVK	0.18	0.07	<b>0.81</b>	<b>0.80</b>	<b>0.74</b>	1.00	0.86	0.97	0.88
MEK	0.46	0.06	<b>0.97</b>	<b>0.58</b>	<b>0.71</b>	<b>0.86</b>	1.00	0.88	0.76
monoterpenes	0.20	0.08	<b>0.82</b>	<b>0.80</b>	<b>0.74</b>	<b>0.97</b>	<b>0.88</b>	1.00	0.89
CH <sub>3</sub> I	0.18	0.09	<b>0.72</b>	<b>0.84</b>	<b>0.83</b>	<b>0.88</b>	<b>0.76</b>	<b>0.89</b>	1.00
<b>EXP B</b>									
<b>EXP B</b>	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH <sub>3</sub> I
methanol	1.00	0.34	<b>0.06</b>	<b>0.14</b>	<b>0.20</b>	<b>0.20</b>	<b>0.10</b>	<b>0.15</b>	0.18
acetonitrile	0.15	0.14	<b>0.65</b>	<b>0.69</b>	<b>0.76</b>	<b>0.80</b>	<b>0.67</b>	<b>0.71</b>	0.72
acetaldehyde	0.34	1.00	<b>0.02</b>	<b>0.34</b>	<b>0.31</b>	<b>0.26</b>	<b>0.18</b>	<b>0.31</b>	0.28
acetone	0.06	0.02	<b>1.00</b>	<b>0.63</b>	<b>0.71</b>	<b>0.74</b>	<b>0.67</b>	<b>0.69</b>	0.62
DMS	0.14	0.34	<b>0.63</b>	<b>1.00</b>	<b>0.94</b>	<b>0.92</b>	<b>0.83</b>	<b>0.96</b>	0.89
isoprene	0.20	0.31	<b>0.71</b>	<b>0.94</b>	<b>1.00</b>	<b>0.95</b>	<b>0.81</b>	<b>0.94</b>	0.91
MACR+MVK	0.20	0.26	<b>0.74</b>	<b>0.92</b>	<b>0.95</b>	<b>1.00</b>	<b>0.82</b>	<b>0.93</b>	0.89
MEK	0.10	0.18	<b>0.67</b>	<b>0.83</b>	<b>0.81</b>	<b>0.82</b>	<b>1.00</b>	<b>0.80</b>	0.79
monoterpenes	0.15	0.31	<b>0.69</b>	<b>0.96</b>	<b>0.94</b>	<b>0.93</b>	<b>0.80</b>	<b>1.00</b>	0.85
CH <sub>3</sub> I	0.18	0.28	<b>0.62</b>	<b>0.89</b>	<b>0.91</b>	<b>0.89</b>	<b>0.79</b>	<b>0.85</b>	1.00

Chapitre IV : Sources et origines marines des COVs

EXP C	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH <sub>3</sub> I
methanol	1.00	0.53	<b>0.61</b>	<b>0.22</b>	<b>0.38</b>	<b>0.39</b>	<b>0.60</b>	<b>0.33</b>	0.08
acetonitrile	0.18	0.13	<b>0.28</b>	<b>0.22</b>	<b>0.47</b>	<b>0.61</b>	<b>0.41</b>	<b>0.70</b>	0.54
acetaldehyde	0.53	1.00	<b>0.89</b>	<b>0.01</b>	<b>0.61</b>	<b>0.47</b>	<b>0.72</b>	<b>0.16</b>	0.06
acetone	0.61	0.89	<b>1.00</b>	<b>0.08</b>	<b>0.75</b>	<b>0.68</b>	<b>0.89</b>	<b>0.38</b>	0.18
DMS	0.22	0.01	<b>0.08</b>	<b>1.00</b>	<b>0.04</b>	<b>0.20</b>	<b>0.21</b>	<b>0.47</b>	0.25
isoprene	0.38	0.61	<b>0.75</b>	<b>0.04</b>	<b>1.00</b>	<b>0.79</b>	<b>0.76</b>	<b>0.49</b>	0.36
MACR+MVK	0.39	0.47	<b>0.68</b>	<b>0.20</b>	<b>0.79</b>	<b>1.00</b>	<b>0.76</b>	<b>0.67</b>	0.47
MEK	0.60	0.72	<b>0.89</b>	<b>0.21</b>	<b>0.76</b>	<b>0.76</b>	<b>1.00</b>	<b>0.57</b>	0.33
monoterpenes	0.33	0.16	<b>0.38</b>	<b>0.47</b>	<b>0.49</b>	<b>0.67</b>	<b>0.57</b>	<b>1.00</b>	0.66
CH <sub>3</sub> I	0.08	0.06	<b>0.18</b>	<b>0.25</b>	<b>0.36</b>	<b>0.47</b>	<b>0.33</b>	<b>0.66</b>	1.00

Tableau IV- S. 5: Corrélations entre les flux de COVs dans l'ASIT de contrôle. Valeurs en gras= corrélation significative (>0.5).

R <sup>2</sup> ASIT-O <sub>3</sub>									
all EXP	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH <sub>3</sub> I
methanol	1.00	0.44	0.26	0.00	0.01	0.01	0.31	0.00	0.01
acetaldehyde	0.44	1.00	0.11	0.06	0.03	0.00	0.12	0.02	0.03
acetone	0.26	0.11	1.00	0.30	0.41	0.33	0.85	0.55	0.37
DMS	0.00	0.06	0.30	1.00	0.78	0.45	0.20	0.69	0.76
isoprene	0.01	0.03	0.41	0.78	1.00	0.78	0.31	0.86	0.90

Chapitre IV : Sources et origines marines des COVs

MACR+MVK	0.01	0.00	0.33	0.45	0.78	1.00	0.35	0.68	0.76
MEK	0.31	0.12	0.85	0.20	0.31	0.35	1.00	0.48	0.34
monoterpenes	0.00	0.02	0.55	0.69	0.86	0.68	0.48	1.00	0.87
CH3I	0.01	0.03	0.37	0.76	0.90	0.76	0.34	0.87	1.00
<b>EXP A</b>									
	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH3I
methanol	1.00	0.56	0.39	0.21	0.21	0.12	0.29	0.11	0.12
acetaldehyde	0.56	1.00	0.36	0.01	0.03	0.04	0.24	0.06	0.02
acetone	0.39	0.36	1.00	0.39	0.65	0.70	0.93	0.76	0.59
DMS	0.21	0.01	0.39	1.00	0.83	0.60	0.49	0.58	0.80
isoprene	0.21	0.03	0.65	0.83	1.00	0.84	0.73	0.83	0.89
MACR+MVK	0.12	0.04	0.70	0.60	0.84	1.00	0.78	0.90	0.85
MEK	0.29	0.24	0.93	0.49	0.73	0.78	1.00	0.85	0.70
monoterpenes	0.11	0.06	0.76	0.58	0.83	0.90	0.85	1.00	0.84
CH3I	0.12	0.02	0.59	0.80	0.89	0.85	0.70	0.84	1.00
<b>EXP B</b>									
	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH3I
methanol	1.00	0.00	0.02	0.01	0.20	0.15	0.00	0.08	0.09
acetaldehyde	0.00	1.00	0.00	0.14	0.01	0.00	0.02	0.04	0.06
acetone	0.02	0.00	1.00	0.72	0.85	0.86	0.85	0.82	0.78

Chapitre IV : Sources et origines marines des COVs

DMS	0.01	0.14	0.72	1.00	0.73	0.74	0.80	0.83	0.83
isoprene	0.20	0.01	0.85	0.73	1.00	0.95	0.76	0.89	0.85
MACR+MVK	0.15	0.00	0.86	0.74	0.95	1.00	0.80	0.89	0.86
MEK	0.00	0.02	0.85	0.80	0.76	0.80	1.00	0.82	0.77
monoterpenes	0.08	0.04	0.82	0.83	0.89	0.89	0.82	1.00	0.84
CH3I	0.09	0.06	0.78	0.83	0.85	0.86	0.77	0.84	1.00
<b>EXP C</b>									
	methanol	acetaldehyde	acetone	DMS	isoprene	MACR+MVK	MEK	monoterpenes	CH3I
methanol	1.00	0.61	0.82	0.29	0.36	0.50	0.71	0.29	0.18
acetaldehyde	0.61	1.00	0.62	0.01	0.18	0.26	0.35	0.03	0.02
acetone	0.82	0.62	1.00	0.27	0.54	0.64	0.86	0.42	0.27
DMS	0.29	0.01	0.27	1.00	0.17	0.20	0.37	0.38	0.17
isoprene	0.36	0.18	0.54	0.17	1.00	0.77	0.60	0.58	0.51
MACR+MVK	0.50	0.26	0.64	0.20	0.77	1.00	0.69	0.54	0.53
MEK	0.71	0.35	0.86	0.37	0.60	0.69	1.00	0.64	0.46
monoterpenes	0.29	0.03	0.42	0.38	0.58	0.54	0.64	1.00	0.66
CH3I	0.18	0.02	0.27	0.17	0.51	0.53	0.46	0.66	1.00

Tableau IV- S. 6: Corrélations entre les flux de COVs dans l'ASIT-O<sub>3</sub>. Les valeurs en gras représentent des corrélations significatives (>0.5).

	r	Isoprene	Monoterpenes	DMS	CH <sub>3</sub> I	Methanol	Acetaldehyde	Acetone	MEK
ASIT-control	Picophytoplankton (cells/mL)	<b>-0.61</b>	-0.24	-0.36	-0.39	<b>0.80</b>	-0.08	-0.14	0.05
	Prokaryotic pico - Syne, PrKS (cells/mL)	<b>-0.51</b>	<b>-0.53</b>	-0.49	<b>-0.50</b>	-0.41	-0.29	<b>-0.63</b>	<b>-0.62</b>
	Nanophytoplankton (cells/mL)	<b>0.75</b>	<b>0.66</b>	<b>0.73</b>	<b>0.70</b>	-0.08	0.43	<b>0.72</b>	<b>0.58</b>
	Bacteria (cells/mL)	0.48	<b>0.57</b>	0.26	0.48	-0.09	<b>0.88</b>	<b>0.86</b>	<b>0.78</b>
	Chl-a (mg/m <sup>3</sup> )	0.17	0.02	-0.01	0.03	0.47	0.15	0.29	0.21
	TOC (μM)	<b>0.62</b>	<b>0.67</b>	<b>0.63</b>	<b>0.56</b>	<b>0.54</b>	<b>0.64</b>	<b>0.74</b>	<b>0.76</b>
	DOC (μM)	<b>0.61</b>	<b>0.61</b>	<b>0.62</b>	<b>0.56</b>	0.40	<b>0.59</b>	<b>0.65</b>	<b>0.67</b>
	PN (μg N/L)	<b>0.62</b>	0.46	<b>0.52</b>	<b>0.51</b>	0.01	0.43	<b>0.64</b>	0.46
	PC (μg C/L)	<b>0.59</b>	0.44	0.47	0.48	0.13	0.45	<b>0.66</b>	0.49
	AA (sum in nmol/L) SUB + SML	<b>0.53</b>	<b>0.66</b>	<b>0.58</b>	<b>0.52</b>	0.47	<b>0.52</b>	<b>0.62</b>	<b>0.68</b>
	iodide (nM)	-0.48	-0.30	-0.38	-0.35	-0.08	-0.39	<b>-0.55</b>	-0.35
	iodate (nM)	-0.27	-0.01	-0.15	-0.12	-0.08	-0.23	-0.25	-0.02

Chapitre IV : Sources et origines marines des COVs

ASIT-O <sub>3</sub>	Picophytoplankton (cells/mL)	-0.23	0.07	-0.33	-0.01	<b>0.58</b>	0.40	0.16	0.47
	Prokaryotic pico - Syne, PrKS (cells/mL)	-0.30	-0.39	-0.43	-0.14	-0.35	<b>0.58</b>	<b>-0.59</b>	-0.30
	Nanophytoplankton (cells/mL)	0.24	0.18	<b>0.53</b>	0.01	-0.04	<b>-0.82</b>	0.22	-0.14
	Bacteria (cells/mL)	<b>0.64</b>	<b>0.84</b>	<b>0.75</b>	<b>0.53</b>	-0.15	<b>-0.77</b>	<b>0.71</b>	0.43
	Chl-a (mg/m <sup>3</sup> )	-0.18	-0.04	-0.06	-0.28	<b>0.52</b>	-0.43	0.29	0.09
	TOC (μM)	0.08	0.48	0.11	0.16	0.42	0.12	0.38	0.48
	DOC (μM)	-0.19	0.15	-0.21	-0.24	0.16	-0.11	0.16	0.23
	PN (μg N/L)	0.36	0.39	<b>0.50</b>	0.12	-0.04	<b>-0.58</b>	<b>0.53</b>	0.11
	PC (μg C/L)	0.31	0.36	0.46	0.07	-0.07	<b>-0.58</b>	<b>0.51</b>	0.09
	AA (sum in nmol/L) SUB + SML	<b>0.66</b>	<b>0.59</b>	<b>0.68</b>	0.32	<b>0.65</b>	0.48	<b>0.66</b>	<b>0.68</b>
	iodide (nM)	-0.28	-0.38	-0.30	-0.06	<b>0.67</b>	0.25	-0.31	0.14
iodate (nM)	-0.11	-0.19	-0.14	0.09	<b>0.71</b>	0.09	-0.14	0.31	

Tableau IV- S. 7 Corrélations avec les différents paramètres de l'eau (population de phytoplanctons, bactéries, Total Organic Carbon (TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), Particulate Nitrogen (PN), Particulate Carbon (PC), acides aminés (AA), iodide and iodate) et les flux de COVs dans l'ASIT de contrôle et l'ASIT-O<sub>3</sub>. Les valeurs en gras représentent les corrélations significatives, bleu =corrélations négatives, rouge = corrélations positives.

Chapitre IV : Sources et origines marines des COVs

	Methanol	Acetaldehyde	Acetone	DMS	Isoprene	MACR+MVK	MEK	Monoterpenes	CH <sub>3</sub> I
R SUB									
AsX	0.62	0.76	0.89	0.92	0.88	0.59	0.80	0.83	0.53
GIX	0.54	0.65	0.39	0.21	0.49	-0.16	0.19	-0.13	-0.50
Ser	0.64	0.66	0.90	0.92	0.93	0.81	0.89	0.91	0.69
Gly	0.89	0.91	0.97	0.73	0.88	0.49	0.85	0.67	0.38
Ala	0.78	0.76	0.88	0.80	0.98	0.70	0.82	0.69	0.37
Thr	0.22	0.30	0.64	0.85	0.69	0.79	0.72	0.91	0.79
Arg	0.29	0.06	0.48	0.36	0.61	0.81	0.67	0.47	0.50
GABA	0.35	0.36	0.58	0.28	0.22	0.18	0.61	0.49	0.55
Tyr	-0.13	-0.05	0.17	0.60	0.38	0.55	0.23	0.51	0.48
Val	0.28	0.32	0.55	0.72	0.74	0.67	0.61	0.62	0.41
Iso	0.24	0.37	0.45	0.68	0.70	0.49	0.42	0.46	0.17
Phe	0.52	0.58	0.66	0.72	0.85	0.53	0.60	0.50	0.19
Leu	0.52	0.68	0.81	0.94	0.86	0.62	0.74	0.83	0.53
R SML									
AsX	0.69	0.99	0.96	0.86	0.86	0.41	0.80	0.96	0.69
GIX	0.58	0.94	0.78	0.89	0.70	0.17	0.51	0.87	0.50
Ser	0.73	0.96	0.94	0.71	0.74	0.24	0.81	0.89	0.53
Gly	0.84	0.95	0.86	0.68	0.58	0.03	0.62	0.79	0.35
Ala	0.67	1.00	0.94	0.87	0.84	0.36	0.77	0.96	0.66
Thr	0.49	0.93	0.92	0.88	0.93	0.54	0.84	0.99	0.80
Arg	0.45	0.95	0.83	0.97	0.86	0.39	0.64	0.97	0.70
GABA	0.92	0.91	0.93	0.56	0.61	0.17	0.80	0.76	0.42
Tyr	0.52	0.90	0.86	0.93	0.90	0.55	0.70	0.94	0.79
Val	0.66	0.96	0.98	0.81	0.88	0.48	0.89	0.96	0.73
Iso	0.56	0.89	0.87	0.90	0.89	0.58	0.73	0.92	0.80
Phe	0.75	0.97	0.97	0.82	0.84	0.43	0.83	0.93	0.69
Leu	0.74	0.96	0.97	0.81	0.86	0.48	0.85	0.93	0.72

Tableau IV- S. 8: Corrélations entre les flux de COVs et les acides aminés (AA).

## CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Nous avons montré dans ce chapitre que les émissions de phytoplanctons sont assez diverses. Différents processus sont une source de COVs au-dessus des océans : de l'émission par les processus biologiques des organismes marins ou par l'oxydation des COVs de la couche de surface, ces COVs sont une source importante au-dessus des océans et jouent un rôle essentiel dans la capacité oxydante de l'atmosphère.

Dans un premier temps, nous avons déterminé et analysé plus particulièrement les flux de DMS et de MeSH. Les flux de DMS dépassent d'un facteur 3 ceux rapportés dans la littérature à partir de mesures en mésocosme. L'augmentation de la concentration en ozone a un impact sur le flux de DMS qui est diminué de près de 50 % pour les expériences A et B alors que les flux de MeSH restent à la même proportion que ceux mesurés dans l'ASIT de contrôle. La dépendance des flux de DMS et de MeSH avec la biologie a été étudiée. Nous avons estimé que ces COVs présentent une forte corrélation avec les nanophytoplanctons. En revanche, aucune corrélation avec le Chl-a n'a été observée, indiquant que les flux ne sont pas liés au taux de production primaire du phytoplancton.

Afin de déterminer si les flux mesurés peuvent être recalculés par les équations utilisées dans les modèles pour le DMS, nous avons utilisé les équations clefs pour paramétrer les modèles. Il s'est avéré que les flux mesurés et recalculés étaient corrélés et divergeaient d'un facteur 2 à 3. Nous avons défini une fonction du flux de DMS en fonction de la concentration en nanophytoplancton comme :

$$[F_{\text{COV of DMS}_{\text{all\_ASITs}}}] = 8.77 \cdot 10^{-4} [\text{nanophyto}] - 0.63 \quad (r=0.69, p_{\text{val}}=0.006)$$

Cette relation pourra être utilisée dans les exercices de modélisation comme dans [Uitz et al. \(2010\)](#) afin de mieux prévoir les concentrations de DMS au-dessus des océans et par la suite, le climat.

Ensuite, nous avons regardé l'influence de la concentration d'ozone sur les flux de COVB et de COVO. Nous avons remarqué que l'isoprène n'est pas ou peu sensible au changement de concentration dans les ASITs. Nous avons aussi noté une augmentation des flux dans l'ASIT O<sub>3</sub> (probablement dû à l'influence du stress oxydatif sur certaines espèces phytoplanctoniques) des concentrations de CH<sub>3</sub>I, monoterpènes, méthanol, acétone et MEK. Nous avons établi le lien entre les émissions de COVB et de COVO et la biogéochimie (type de phytoplancton, concentration en chl-a, matière organique et acides aminés). Des flux positifs ont été observés pour tous les COVB et COVOs (DMS, isoprène, monoterpènes et CH<sub>3</sub>I / méthanol, acétaldéhyde, MEK, acétone) indiquant une émission constante de COVs par l'eau de mer. La dépendance des flux de COV avec la biologie a été étudiée. Aucune corrélation avec Chl-a n'a été observée, indiquant que les flux ne sont pas liés au taux de production primaire du phytoplancton.

En reliant les flux de COV et le type de phytoplancton, les COVs semblent co-émis par la même espèce de phytoplancton (nanophytoplancton,  $r > 0.61$ ) tandis que les COV sont plus liés au picophytoplancton pour le méthanol ( $r = 0.67$ ) et au *Synechococcus* pour l'acétone et le MEK ( $r = -0.77$  et  $r = -0.63$ ). En revanche, il a été observé une augmentation des flux de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans l'ASIT- $\text{O}_3$  sûrement dans un mécanisme de défense afin de prévenir les cellules des oxydants nocifs de l'atmosphère.

De meilleures corrélations de la plupart des flux de COV avec les acides aminés ont été observées dans la microcouche de surface de la mer (SML), indiquant sans surprise que les processus biologiques sont plus liés aux flux de COV dans cette couche que dans la microcouche de subsurface (SUB).

Notre étude doit être considérée comme une première analyse du lien entre l'activité biologique et les flux de COV à partir d'une expérience en mésocosme d'eau de mer naturelle. Peu de données biologiques sont disponibles, et aucune variation diurne n'a été étudiée en raison du manque de données pendant la journée. Des recherches et des observations supplémentaires sont nécessaires pour approfondir et mieux comprendre les processus d'émission de COVB et de COVO par le phytoplancton afin de les mettre en œuvre dans des modèles.

Enfin, les mesures durant la campagne Sea2Cloud ont permis d'évaluer de nouveaux types de COVs à l'émission. En effet, nous avons pu, pour la première fois, identifier des émissions de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) au-dessus des océans de l'hémisphère sud et notamment à travers des mesures de flux à l'émission par des eaux naturelles. Ces mesures ont été confirmées par des analyses de l'émission par espèce phytoplanctonique en laboratoire.

Ces flux de COVs sont une avancée significative dans les caractérisations des émissions par les phytoplanctons, les émissions de BTEX étant considérées comme purement anthropique jusqu'ici mais avec quelques études diffusant l'hypothèse sur des émissions de toluène par l'espèce *E. huxleyi*.

Cette étude ouvre donc à de nombreuses perspectives. Afin de mieux prendre en compte ces émissions au-dessus des océans dans les modèles il faudra caractériser, via des mesures in-situ sur différents océans, leur flux d'émissions. D'autres études en laboratoire sur les émissions par espèces de phytoplanctons seront nécessaires afin de caractériser quel type de phytoplancton est BTEX émetteur et enfin de pouvoir inclure ces données aux modèles.

# Chapitre V

## Présentation de la chambre VELVET et de ses premiers résultats

---

## COMPOSITION DU CHAPITRE V

---

INTRODUCTION CHAPITRE V .....	252
1.Projet BIOPUYGAZ : Mesure des COVB au Puy de Dôme .....	254
1.1. L’observatoire de mesures atmosphériques PUY au sommet du puy de Dôme.....	254
1.2. Objectifs du projet BIO-PUY-GAZ .....	255
1.3. Instrumentation développée dans la mesure des COVB.....	256
1.4. Stratégie de mesure expérimentale et paramètres instrumentaux dans la mesure des COVB .....	257
2.Résultats .....	261
2.1. Mesures ambiantes des COVB en milieu forestier .....	261
2.2. Spéciation des COVs par GC-MS et ratios d’émissions.....	264
2.2.1. Epicéa commun ( <i>Picea abies excelsa</i> ) .....	265
2.2.2. Hêtre commun ( <i>Fagus sylvatica</i> ).....	267
2.2.3. Noisetier ( <i>Corylus avellana</i> ).....	269
CONCLUSION ET PERSPECTIVES DU CHAPITRE V .....	272

## INTRODUCTION CHAPITRE V

**C**e chapitre présente les premiers résultats obtenus suite au développement de la chambre de mesure VELVET (VOCs Emissions by Leaves with Vegetation Enclosure Technique) permettant la mesure des COVs biogéniques à l'émission par les arbres spécifiques à la végétation du puy de Dôme.

Après avoir détaillé dans les chapitres précédents les émissions de COVs de différentes origines : anthropique, biogéniques et marines par le biais de 3 campagnes de mesures différentes : OCTAVE, BIO-MAÏDO et Sea2Cloud, ce chapitre se concentre sur les émissions biogéniques et leur mesure à l'émission, par les feuilles des arbres en climat tempéré au pied de la station du puy de Dôme.

Les COVs mesurés à la station du puy de Dôme résultent de l'apport des masses d'air à son sommet et peuvent être gouvernées par les émissions autour du puy de Dôme. Comme évoqué dans le chapitre I, le sommet du puy de Dôme fluctue entre troposphère libre et couche limite. Lors des épisodes de couche limite, les composés en aval (de Clermont-Ferrand et des forêts alentours) sont apportés au sommet et mesurés à l'observatoire. De plus, le vent dominant est un vent d'Ouest apportant des masses d'air chargées d'humidité engendrant la formation de nuages.

Le puy de Dôme possède des phénomènes de brises de montagne et d'inclusion dans la couche limite atmosphérique comme nous avons pu déjà l'observer à l'observatoire du Maïdo. En effet, lorsque la station se situe en couche limite avec un vent dominant d'ouest, ceux-ci vont remonter le long de la pente du puy de Dôme et apporter des COVs d'origine marine (bien qu'en plus faible concentration que le Maïdo expliqué par la longue distance entre l'océan et le puy de Dôme) et biogénique à son sommet.

Le but du projet BIO-PUY-GAZ est de mieux comprendre les concentrations en COVs mesurés au sommet du puy de Dôme et plus particulièrement de l'impact de la végétation sur les concentrations mesurées. Ce projet se divise en 3 étapes (Figure V- 1). La première étape consiste en la fabrication d'une chambre de mesures de COVB à l'émission et d'effectuer des tests sur celle-ci afin de vérifier son bon fonctionnement et ainsi sa capacité à produire des données d'observation avec qualité et précision afin de répondre aux objectifs scientifiques du projet. Ensuite, des études de terrain seront menées afin de mesurer et de caractériser la végétation autour du puy de Dôme. Des mesures de COVs au puy de Dôme seront aussi effectuées en parallèle. La dernière étape consiste à lier les données du sommet à ses données de végétation afin de recréer l'histoire de la masse d'air de l'aval à son sommet. La modélisation de la dynamique atmosphérique à petite échelle sera nécessaire afin de comprendre l'évolution des masses d'air jusqu'au sommet du puy de Dôme et de mieux caractériser les mesures de COVs effectuées au sommet.

Ce projet a été initié dans le cadre de ma thèse, au cours de laquelle la 1<sup>ère</sup> étape de ce projet a pu être achevée.

La chambre a été fabriquée durant les mois de mai à juin 2020, les premières mesures ont ensuite été effectuées en juillet 2020 afin de faire des tests d'étalonnage et de vérifier le bon fonctionnement de la chambre de mesure. Au cours de ces mesures, les concentrations de COVs en forêt ont été mesurées par prélèvement sur cartouches TENAX et analyse par GC-MS afin de déterminer les concentrations de ces espèces en milieu forestier. Des prélèvements ont aussi été effectués afin de mesurer les émissions en laboratoire par 3 espèces différentes : une espèce d'épicéa commun (*Picea abies excelsa*), le noisetier (*Corylus Avellana*) et le hêtre commun (*Fagus sylvatica*).

Nous verrons dans ce chapitre les résultats préliminaires de cette étude. Dans une première partie nous regarderons les concentrations en COVB en milieu forestier. Cette mesure de concentration nous permettra d'estimer les émissions par cet écosystème avec un bouquet d'espèce donné (mélange d'épicéa, hêtres, noisetiers, chêne et frêne).

La chambre a ensuite été utilisée afin de caractériser les espèces du puy de Dôme citées ci-dessus, idéalement choisies en fonction de leur plus grande densité de population au pied du puy de Dôme.

Ensuite, les COVs mesurés seront spécifiés par analyse de cartouches TENAX réalisées en parallèle de la mesure du PTR-MS.

Enfin, les perspectives de cette expérimentation seront données en fin de chapitre.



Figure V-1 : Etapes du projet BIO-PUY-GAZ.

# 1. PROJET BIOPUYGAZ : MESURE DES COVB AU PUY DE DÔME

## 1.1. L'observatoire de mesures atmosphériques PUY au sommet du puy de Dôme

La station du puy de Dôme (PUY, 45.77°N, 2.96°E), située dans la Région Auvergne-Rhône-Alpes, à environ 15 km de la ville de Clermont-Ferrand et une altitude de 1465 m au-dessus de la mer, fait partie du site instrumenté « CO-PDD » (Cézeaux - Aulnat – Opme - puy de Dôme). Cette station permet la mesure de composés atmosphériques en continu (des gaz, à l'aérosol aux nuages) et fait partie de programme mondial GAW (Global Atmospheric Watch). Elle est aussi impliquée dans les réseaux ACTRIS (Aerosol Cloud and Trace gases Research Infrastructure) et ICOS (Integrated Carbon Observing System) chargés d'inventorier les données de mesures afin de créer une base de données commune.

CO-PDD (Figure V- 2) est constitué de sites de mesure in-situ et d'observation par télédétection à différentes altitudes : la station du puy de Dôme, loin des émissions immédiates anthropiques, Opme (660 m, 45.71°N, 3.09°E), site rural et les sites Cézeaux (410 m, 45.76°N, 3.11°E) et d'Aulnat (330 m, 46.79°N, 3.15°E), situés en périphérie urbaine. Ces stations multisites ont pour but de documenter la variabilité en concentration en particules ou en gaz mais aussi les propriétés optiques, physiques et biochimiques des nuages et des précipitations.

Le chalet de l'observatoire du puy de Dôme se situe au sommet du puy de Dôme éponyme dans la région Auvergne, le climat de cette zone est tempéré. Les hivers sont froids (températures inférieures à zéro jusqu'à ~5°C) et les étés chauds pouvant atteindre les plus de 40 °C sur la ville de Clermont-Ferrand (~400 m d'altitude au-dessus de la mer). Au sommet de l'observatoire, à 1465 m, les conditions météorologiques sont celles associées à celles des montagnes. Le vent dominant à l'observatoire est le vent d'ouest, apportant sur de longues distances des masses d'air océaniques chargées en aérosols, constituant alors l'une des sources principales à la formation du nuage.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, de nombreuses études sont effectuées à l'observatoire du puy de Dôme : étude de la composition chimique du nuage, de la microphysique du nuage, ou des aérosols (Guyot *et al.*, 2015; Farah *et al.*, 2021; Renard *et al.*, 2021). Or les COVs ne sont pas encore totalement caractérisés dans cette région. Freney *et al.*, (2016) est la seule étude évoquant l'influence de la couche limite sur les concentrations en benzénoïdes. Ensuite, très peu d'études régionales ont fait l'objet de mesures de COV

biogéniques par émission directe des arbres. C'est pourquoi j'ai mis en place au cours de ma thèse le projet BIO-PUY-GAZ, visant à développer l'instrumentation nécessaire afin de caractériser les COVs biogéniques du puy de Dôme.

Ce projet est détaillé dans la section suivante.

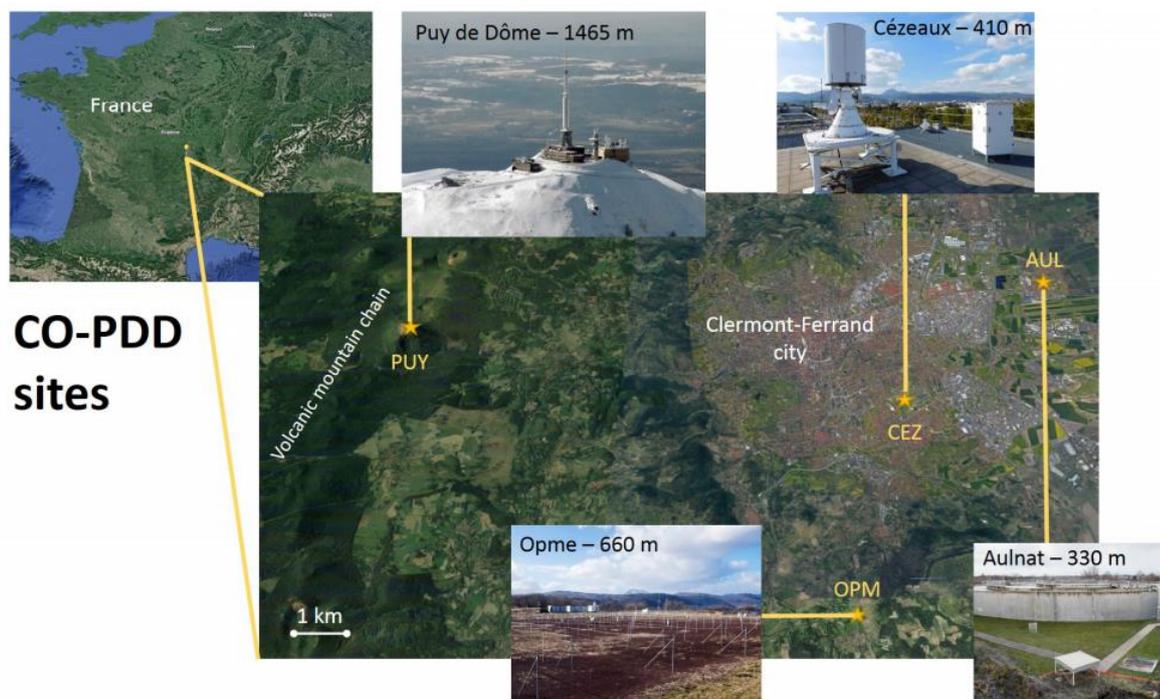


Figure V-2 : Sites de mesures CO-PDD d'après Baray et al., (2020).

## 1.2. Objectifs du projet BIO-PUY-GAZ

BIO-PUY-GAZ est un projet que j'ai proposé au cours de ma thèse et qui a été financé par l'OPGC (Observatoire Physique du Globe de Clermont) dans le cadre de son programme d'actions incitatives. Le financement a servi à élaborer une chambre de mesure de COVB (VELVET : VOCs Emissions by Leaves with Vegetation Enclosure Technique) par émission directe des plantes. Cette chambre a pour but d'être utilisée en laboratoire, mais elle peut également être déployée sur site de mesure grâce à ses petites dimensions, un matériel accessible et peu coûteux et son assemblage simple.

Ce dispositif a été utilisé dans le cadre de ma thèse pour identifier les COVB émis par la végétation au pied du Puy de Dôme afin de disposer d'empreinte d'émissions caractéristiques dans l'interprétation des mesures de concentrations en COV réalisées au sommet du Puy de Dôme. En effet, les concentrations ambiantes mesurées résultent des effets combinés des processus d'émissions biogéniques et anthropiques, des processus d'oxydation photochimique et des processus de dynamique.

### 1.3. Instrumentation développée dans la mesure des COVB

Les échantillons (branches d'arbres) sont récupérés et placés dans la chambre afin de mesurer la composition des émissions des COVB par les espèces choisies autour du puy de Dôme.

L'appareil consiste en un aquarium de 20 L (25 x 25 x 30 cm) recouvert par une plaque de Téflon inerte aux COVs. Un joint en Téflon a aussi été appliqué entre la plaque et l'aquarium afin d'éviter les fuites. De l'air zéro est généré par un filtre de Purafil, charbon et silica gel puis est envoyé dans la chambre à travers un tube PFA de 50 cm pour un débit de sortie de 5 L min<sup>-1</sup>.

Le temps de résidence dans la cuve VELVET est de 15 minutes. Une fois ce délai passé, une cartouche TENAX est effectuée afin de mesurer les éventuelles contaminations par la chambre. Ces mesures, aussi appelées mesures de blanc sont effectuées avant chaque échantillonnage.

Une fois la cartouche effectuée, une espèce prélevée du puy de Dôme est placée dans la chambre. Le prélèvement s'effectue de façon à éviter les effets de stress sur la plante ainsi que l'embolisme de la section coupée. Pour cela, un rameau est coupé, puis placé dans l'eau et recoupé et conservé dans l'eau suivant le protocole de [Fall et al., \(1999\)](#) qui ont fait l'étude de l'impact du stress lié à la coupure de branche sur les émissions de COVs sur des espèces de hêtres et de trembles sur le campus d'Innsbruck.

Une fois l'équilibre atteint, une cartouche TENAX est prélevée sur l'échantillon placé dans la cuve. Après le prélèvement, l'échantillon est séché et pesé.

Les concentrations sont obtenues par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS) (section 1.2 du chapitre II). Les caractéristiques et paramètres de la GC/MS sont donnés dans la section suivante.

Cependant, de nombreux paramètres influencent les émissions de COVs par les arbres. En effet, les concentrations à l'émission mesurées par l'espèce prélevées dépendent du rayonnement solaire, de l'état hydrique de la plante, des concentrations en gaz réactifs autour de la plante (O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, ...) de l'humidité de l'air ou encore de la température. De même, la période de prélèvement et l'âge de l'espèce choisie peuvent aussi avoir un impact sur les mesures effectuées.

Dans le cadre de ce projet, ces paramètres ne sont pas encore pris en compte et sont donc une source d'incertitude sur nos mesures à prendre en compte dans l'analyse de nos résultats.

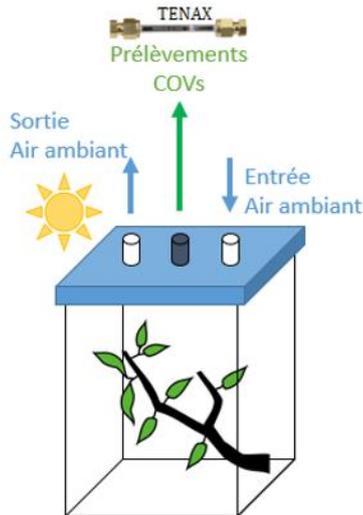


Figure V- 3 : Schéma du principe de mesure des COVB de la chambre de mesure BIO-PUY-GAZ et photo de la chambre en fonctionnement avec du genêt à baie en cours d'analyse.

#### 1.4. Stratégie de mesure expérimentale et paramètres instrumentaux dans la mesure des COVB

Les mesures en forêt se sont effectuées au pied du puy de Dôme à l'aide d'une pompe automatique afin de prélever les échantillons d'air sur cartouche (Figure V- 4). Le prélèvement s'est déroulé au niveau du col de Ceyssat (1078 m au-dessus du niveau de la mer, versant ouest du puy de Dôme) à une distance d'environ 100 m de la route afin d'éviter les contaminations anthropiques locales.

Les échantillons suivants ont été prélevés suivant le protocole évoqué dans la section 1.3 de ce chapitre et ramenés en laboratoire afin d'effectuer la mesure de leurs émissions de COVs.

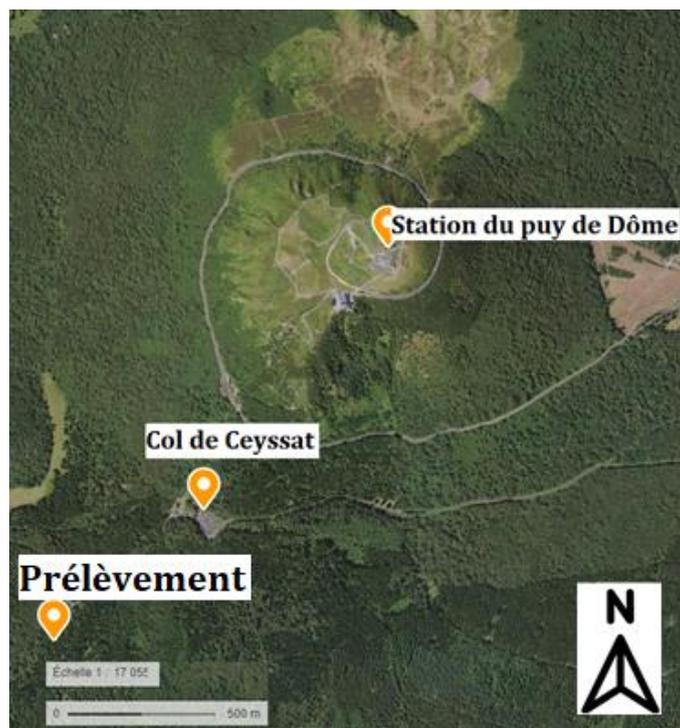


Figure V- 4: Sites de prélèvement des espèces choisies. Le prélèvement a été effectué le 9 juillet 2020 en matinée. Image satellite de Google map et adaptée.

Les cartouches ont été analysés par ATD-GC-MS (ATD TurboMatrix, GC-MS Clarus 600, Perkin Elmer, Whaltham, MA) suivant la méthodologie suivante :

- Désorption (ATD) : les COVs sur les cartouches sont désorbées à 270 °C pendant 15 minutes puis piégés sur un piège secondaire à 30°C. Ce piège subit alors un flash thermique à une température de 320°C pour envoyer les COVs dans la colonne.
- Séparation (GC) : température de colonne était fixée à 35 °C pendant 5 minutes, puis passe à 160°C avec une augmentation de 5°C/minute enfin, celle-ci est chauffée à 270 °C avec une augmentation de 45°C/minute et maintenu pendant 5 minutes.
- Détection (MS) : le spectromètre de masse à impact électronique est en mode « full scan » de 35 à 350 amu avec jusqu'à 65 scans par seconde.

Les étalons utilisés pour la mesure des composés terpéniques sont deux solutions standard de 100 µg mL<sup>-1</sup> diluées dans du méthanol de SPEX CertiPrep (Rickmansworth, UK). Avec ces solutions, environ une trentaine de composés ont pu être calibrés. Le Tableau V-I donne la liste de ces composés ainsi que leurs limites de détection par l'instrument. L'incertitude sur la mesure a été estimée à 0.41 % de la concentration de ces composés. A l'aide des mesures effectuées par cartouches, il est aussi possible de calculer un ratio à l'émission (RE) (Ortega et al., 2005) qui tient compte de la masse sèche de l'échantillon :

$$RE = \frac{(C_{out} - C_{in}) \times Q}{m_{dry}} \quad \text{Eq V- 1}$$

Avec  $Q$  le débit imposé dans la chambre ( $5 \text{ L min}^{-1}$ ),  $C_{\text{out}}$  et  $C_{\text{in}}$  les concentrations en entrée et en sortie en ppb, de même on considère que la concentration  $C_{\text{in}}$  est la concentration du blanc effectué dans la chambre ;  $m_{\text{dry}}$  est la masse de l'échantillon pesé une fois séché.

Ces estimations de flux et de ratio d'émission pourront permettre ensuite de comparer aux valeurs mesurées dans la littérature.

Composés	Limite de détection (ppt)	Composés	Limite de détection (ppt)
<b>MIX 1</b>		<b>MIX 2</b>	
<b>camphene</b>	<1	<b>borneol</b>	<1
<b>camphor</b>	<1	<b>camphor</b>	<1
<b>(1S)-(+)-3-carene</b>	<1	<b><math>\alpha</math>-cedrene</b>	<1
<b>(-)-Caryophyllene oxide</b>	12	<b>L(-)-Fenchone</b>	54
<b>trans-caryophyllene</b>	3	<b>geraniol</b>	<1
<b>eucalyptol</b>	<1	<b><math>\alpha</math>-humulene</b>	<1
<b>farnesene</b>	51	<b>(R)-(+)-limonene</b>	<1
<b>(+)-Fenchone</b>	<1	<b>trans-nerolidol</b>	6
<b>Geranyl acetate</b>	15	<b><math>\alpha</math>-pinene</b>	<1
<b>Isoborneol</b>	254	<b><math>\beta</math>-pinene</b>	<1
<b>(-)-Isopulegol</b>	n.d.	<b>(+)-pulegone</b>	<1
<b>Linalool</b>	3	<b><math>\alpha</math>-terpinene</b>	<1
<b><math>\alpha</math>-phellandrene</b>	<1	<b><math>\gamma</math>-terpinene</b>	<1
<b><math>\beta</math>-Myrcene</b>	<1	<b>terpinolene</b>	<1
<b>Ocimene</b>	<1	<b>terpineol</b>	<1
<b>Valencene</b>	<1	<b>sabinene</b>	<1

Tableau V- 1 : Composés présents dans les solutions standard étalon terpènes MIX 1 et MIX 2 et leur limite de détection estimée par la GC-MS du laboratoire. n.d. = non détecté.

Les concentrations de blanc pour les mesures des prélèvements du Site 1 sont représentées dans la Figure V- 5:

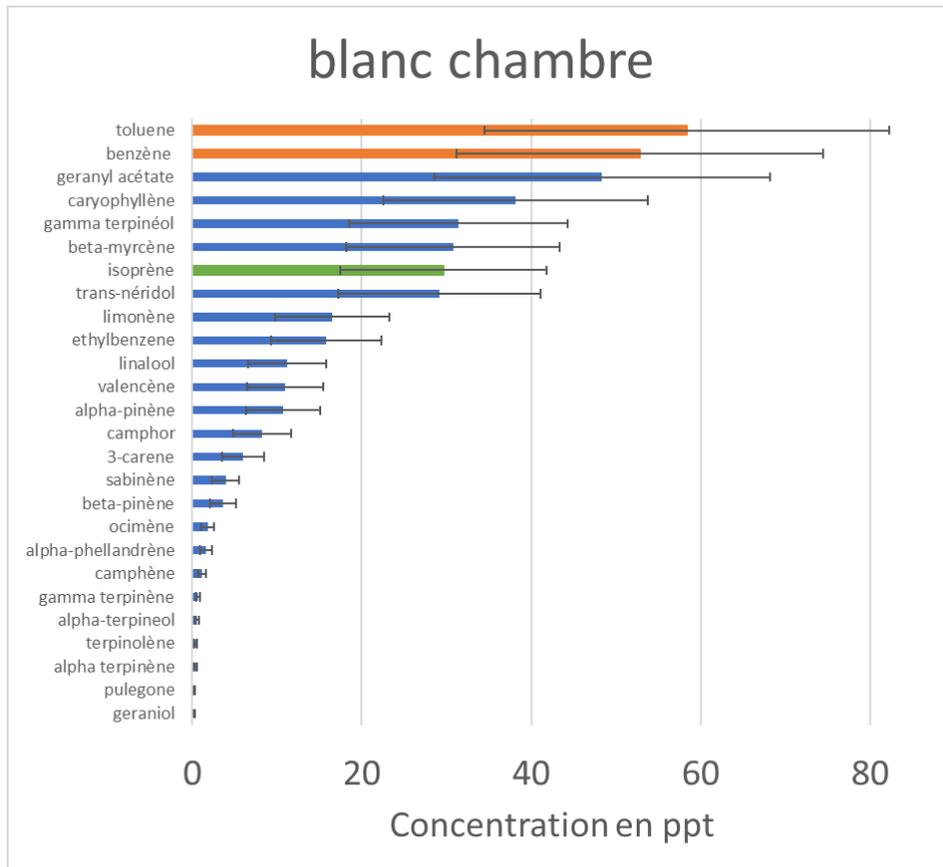


Figure V- 5 : Mesures de concentrations en COVs dans le blanc de la chambre.

## 2. RESULTATS PRELIMINAIRES

### 2.1. MESURES AMBIANTES DES COVB EN MILIEU FORESTIER

Le Tableau V-2 résume les prélèvements effectués correspondant à l'heure de la mesure. Cinq prélèvements ont été effectués : une mesure avant et après échantillonnage (ambient forêt) et des mesures proches des échantillons à prélever.

Type de mesure	Heure début prélèvement (temps local)	Heure fin prélèvement (temps local)
Ambiant forêt 1	10h22	10h29
Ambiant forêt 2	11h13	11h25
Forêt, proche hêtre	10h31	10h38
Forêt, proche épicéa	10h40	10h46
Forêt, proche noisetier	10h57	11h09

Tableau V- 2 : Prélèvements effectués en forêt à l'aide de la pompe manuelle, heures de début et de fin de prélèvement.

Une trentaine de composés ont été identifiés pour ces mesures et sont répertoriés dans le Tableau V-3. Les composés de types anthropiques comme les BTEX ont aussi été mesurés afin de voir d'éventuelles traces de pollution pendant la mesure. On peut constater que les concentrations en benzène, toluène et en 1-3-5-triméthylbenzène (TMB) sont plus élevées lorsque les mesures sont effectuées près des arbres à échantillonner qu'en mesure en ambient. Il est possible que ces émissions soient directement liées aux émissions par les arbres (Heiden *et al.*, 1999; Misztal *et al.*, 2015), comme c'est le cas pour certains phytoplanctons (Rocco *et al.*, 2021). Cependant, n'ayant pas eu l'occasion de faire de d'autres mesures, cette hypothèse n'a pas été vérifiée.

Les composés terpéniques majoritaires mesurés en ambient sont l'isoprène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, limonène, camphène,  $\beta$ -myrcène, 3-carène, eucalyptol, caryophyllène et le sabinène (Figure V- 6). Les concentrations pour ces composés sont en général plus élevées pour le hêtre et le noisetier que pour l'épicéa.

L'isoprène et l' $\alpha$ -pinène représentent la majorité de la concentration mesurée dans les échantillons. Pour le noisetier, l'isoprène domine avec une concentration de 305 ppt mesurée près de l'arbre. On ne retrouve cependant pas de concentration plus élevée en isoprène pour le hêtre bien que ce soit un arbre à feuille caduques, cette espèce est réputée pour avoir de plus importantes émissions de monoterpènes (Tollsten and Müller, 1996; Evans *et al.*, 2015). Les proportions pour les autres composés restent équivalentes. On peut

constater cependant une légère augmentation de la proportion en limonène pour les mesures proches des arbres.

On remarque que les concentrations en ces composés majoritaires sont plus élevées pour le hêtre et le noisetier que pour l'épicéa.

Nous allons dans la partie suivante regarder les concentrations directes à l'émission de ces 3 mêmes types d'espèces. Nous pourrons alors en déduire si les COVs mesurés dans la forêt sont bien un mélange des émissions par les espèces d'arbres aux alentours de la mesure.

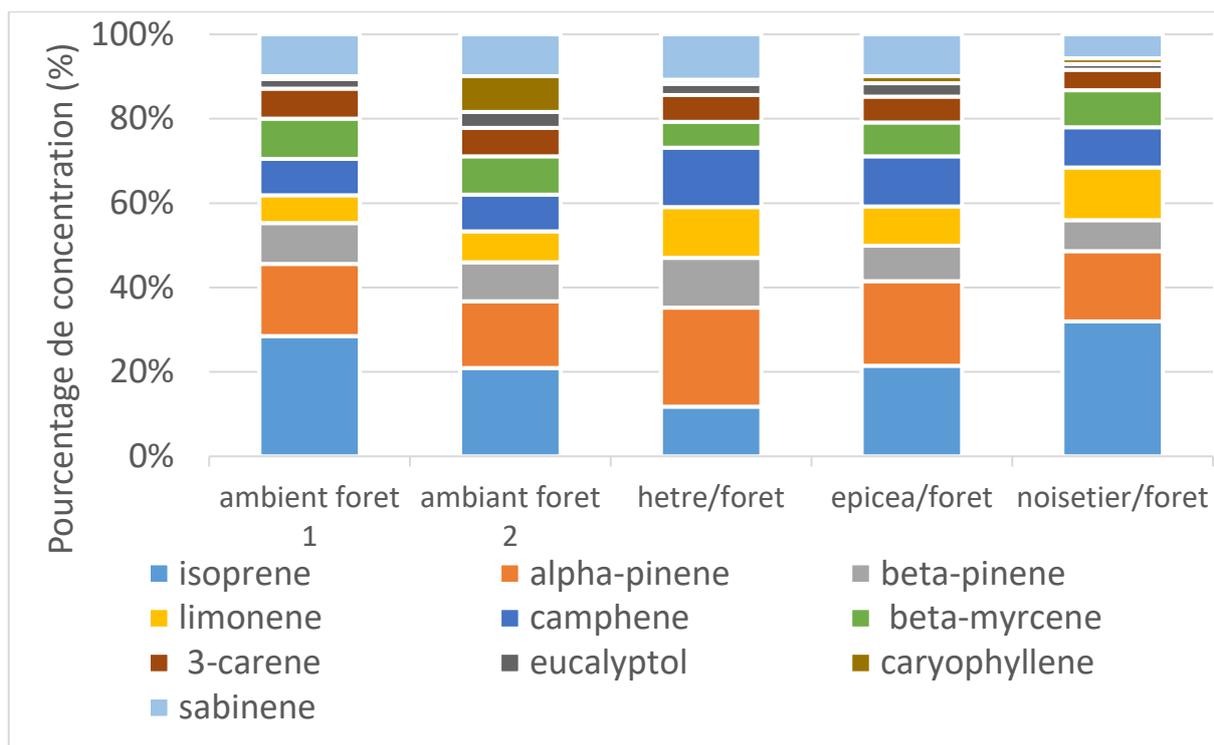


Figure V- 6 : Répartition des concentrations majoritairement présentes dans les échantillons d'air ambiant et proche des arbres (hêtre, épicéa et noisetier).

Composés/ Concentration (ppt)	benzène	toluène	ethylbenzène	(m+p)-xylène	o-xylène	1-3-5-TMB	1-2-4- TMB	1-2-3-TMB	isoprène	α-pinène	β-pinène
Ambiant foret 1	95	48	8	27	5	89	5	1	307	184	104
Ambiant foret 2	70	45	5	16	4	0	3	1	75	57	33
Hêtre/foret	242	59	7	36	5	180	4	1	134	267	134
Épicéa/foret	278	54	5	24	4	219	3	1	125	116	49
Noisetier/foret	357	54	5	28	5	164	2	1	305	159	70
	limonène	camphène	β-Myrcène	α-phellandrène	3-carene	eucalyptol	caryophyllène	valencène	(+)-fenchone	linalool	camphor
Ambiant foret 1	71	93	103	2	76	24	8	1	12	4	14
Ambiant foret 2	27	31	33	21	24	14	30	10	1	2	3
hetre/foret	137	160	70	2	72	30	11	16	<DL	9	8
epicea/foret	54	69	47	1	35	18	10	5	5	4	5
noisetier/foret	119	91	83	8	46	13	13	19	7	8	5
	ocimène	α-terpinène	fenchol	γ-terpinéol	bornéol	α-cedrane	trans-néridol	α-humulène	γ-terpinène	terpinolène	sabinène
Ambiant foret 1	3	4	<DL	94	2	4	9	<DL	2	1	107
Ambiant foret 2	<DL	1	1	14	<DL	3	34	1	1	<DL	36
hetre/foret	6	4	1	67	2	2	8	2	3	2	122
epicea/foret	4	3	<DL	7	1	2	19	<DL	2	1	58
noisetier/foret	7	3	2	44	1	2	31	1	1	2	54

Tableau V- 3 : Concentration (ppt) des composés mesurés en ambiant. Les colonnes grisées montrent les concentrations les plus élevées en COVB. TMB = triméthylbenzène.

## 2.2. SPECIATION DES COVS PAR GC-MS ET RATIOS D'EMISSIONS

Dans cette partie, nous allons regarder la spéciation des espèces de COVB en fonction de l'espèce d'arbre étudiée et leurs ratios d'émissions. La Figure V- 7 montre la répartition des COVs en fonction des trois espèces mesurées dans la chambre. On peut voir deux profils assez identiques : celui de l'épicéa et du noisetier. Ces deux espèces ont une proportion plus importante de limonène, d'α-pinène et de camphène. Le profil du hêtre est très différent. Une majorité de sabinène et d'isoprène sont mesurés pour cette espèce (920 ppt et 115 ppt, respectivement). Ces profils sont différents de ce qui a été mesuré en milieu forestier où le composé dominant était l'isoprène. Nous avons vu précédemment que certains paramètres extérieurs, comme le rayonnement solaire, ne sont pas reproduits dans la chambre. Cela pourrait expliquer la différence de proportion entre les mesures en chambre et en conditions réelles. Dans ces cas-là, la concentration en isoprène est sous-estimée par rapport à ses émissions réelles.

Nous verrons dans les sections suivantes les caractéristiques de ces émissions et leur comparaison à ce qui a déjà été mesuré dans la littérature.

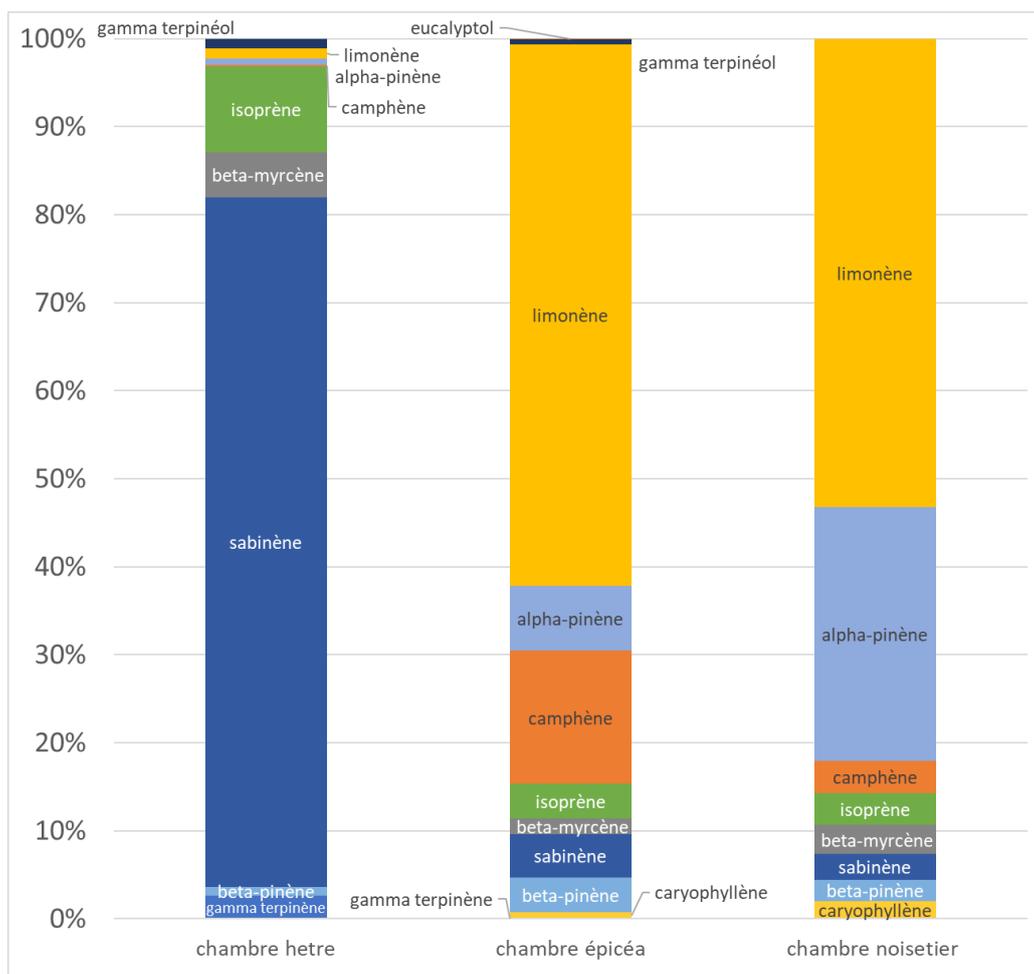


Figure V- 7: Répartition des concentrations de COVs pour chaque espèce mesurée dans la chambre.

Le Tableau V-4 donne le ratio d'émission pour l'isoprène et la somme des monoterpènes. Le ratio d'émission pour la deuxième série de mesure a été calculé à partir des mesures de blanc du PTR-MS. D'après nos mesures, on constate un ratio à l'émission plus élevé pour la somme des terpènes. L'isoprène n'est pas le composé majoritairement émis dans la chambre. De nombreux terpènes ont été mesurés dans le principe de spéciation des COV biogéniques émis par les espèces sélectionnées. Nous regarderons plus en détail les composés en concentration majoritaire dans nos mesures.

Les COVs biogénique déjà mesurés à l'émission pour ces espèces sont répertoriés dans le Tableau I-6 du premier chapitre. Nous y referons référence dans la section suivante.

Nom de l'espèce	$m_{dry}$ (g)	Ratio à l'émission moyen (isoprène) ( $ng\ g_{DW}^{-1}\ h^{-1}$ )	Ratio à l'émission moyen ( $\Sigma$ monoterpènes) ( $ng\ g_{DW}^{-1}\ h^{-1}$ )
Hêtre commun ( <i>Fagus sylvatica</i> )	14.5	7	165
Épicéa ( <i>Picea abies excelsa</i> )	20.63	45	3666
Noisetier ( <i>Corylus Avellana</i> )	3.91	20	2192

Tableau V-4 : Estimation des ratios à l'émission d'isoprène et de la somme des monoterpènes pour 3 espèces d'arbres : le hêtre commun (*Fagus sylvatica*), l'épicéa commun (*Picea abies excelsa*) et le noisetier (*Corylus avellana*).  $m_{dry}$  : masse du rameau pesé une fois séché.

### 2.2.1. Épicéa commun (*Picea abies excelsa*)

La Figure V- 8 montre les concentrations majoritaires pour cette espèce mesurée dans la chambre. On constate une importante concentration en limonène pouvant atteindre jusqu'à 17 ppb. Cette concentration paraît très élevée, plus de tests sont nécessaires afin de savoir s'il y a eu de potentielles contaminations sachant que le protocole élaboré a été conçu pour les éviter et que l'erreur peut donc provenir du prélèvement de la cartouche ou d'une mauvaise régénération de celle-ci.

La deuxième espèce majoritaire est le camphène avec une concentration d'environ 4 ppb. Ce composé n'était pas spécialement le plus émis dans les mesures relevées dans la littérature ( $0.07\ \mu gC\ g^{-1}\ h^{-1}$ ). On peut constater une concentration assez élevée de benzène et de toluène (252 ppt et 55 ppt, respectivement). La mesure du blanc de la chambre donne des concentrations de  $53 \pm 24$  ppt et  $58 \pm 22$  ppt de benzène et de toluène, respectivement. L'origine de ces composés est donc soit dû à l'émission par la plante, soit à une contamination par la cartouche. Afin de quantifier la quantité de ces composés présents dans les cartouches avant analyse, plusieurs cartouches vides ont été analysées. Il en résulte que la concentration résiduelle en benzène et toluène est de  $91 \pm 81$  ppt et  $56 \pm 41$  ppt. Les concentrations en toluène mesurées dans ces

cartouches sont donc possiblement des concentrations résiduelles mais les concentrations en benzène sont quant à elles bien des émissions.

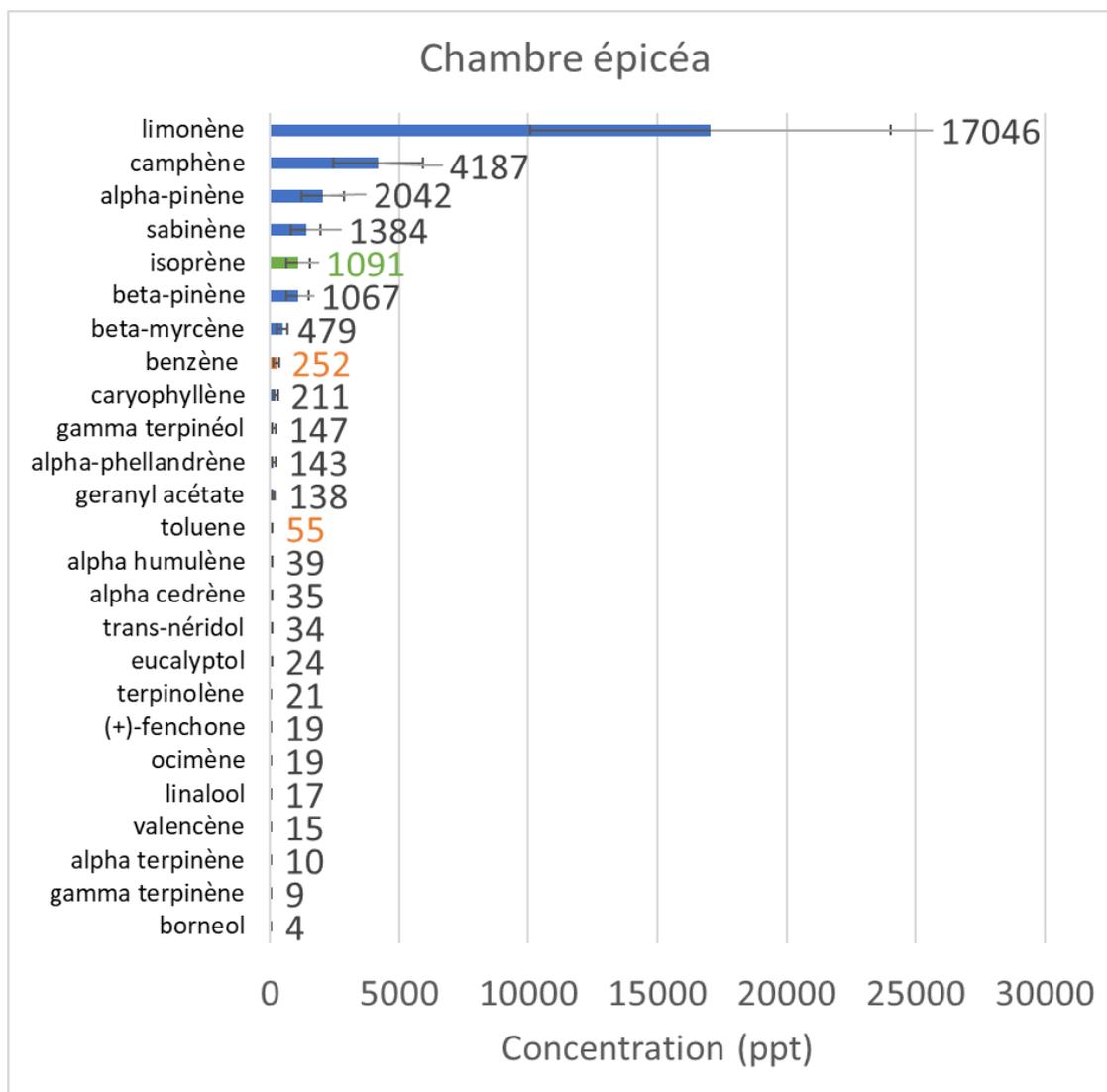


Figure V- 8: Concentration en COVs majoritaires mesurés pour l'épicéa commun (*Picea abies excelsa*). L'isoprène est marqué en vert et les composés anthropiques (benzène, toluène) en orange pour une meilleure visualisation. Barre d'erreur = incertitude sur la mesure.

Nous avons mesuré des ratios à l'émission d'isoprène pour l'épicéa commun entre 0.05 et 7.23  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  et des ratios à l'émission de la somme des monoterpènes entre 3.67 et 14.89  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  (Tableau V- 5). Les valeurs trouvées dans cette mesure sont largement supérieures à celles de la littérature. En effet, Kempf et al., (1996), Grabmer et al., (2006) et Kesselmeier and Staudt, (1999) ont mesuré les ratios à l'émission pour cette espèce et ont estimé des valeurs entre 0.34 et 1.80  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour les émissions d'isoprène et entre 0.20 et 7.18  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour les émissions de la somme des monoterpènes. Les deux composés majoritaires mesurés par Kempf et al., (1996) étaient le limonène et l' $\alpha$ -pinène avec des ratios à l'émission de 0.83 et 0.85  $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$  (Tableau V-5). Les ratios à l'émission calculés à partir des mesures de la chambre sont pour ces composés 1.41  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  et 0.17  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , respectivement.

Composé	Ratio à l'émission mesuré ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Ratio à l'émission – littérature (Kempf et al., 1996 ; Kesselmeier and Staudt, 1999 ; Grabmer et al., 2006) ( $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
Isoprene	0.05	0.34 – 1.8
$\alpha$ -pinene	0.17	0.85
$\beta$ -pinene	0.08	0.43
Camphene	0.35	0.07
Limonène	1.41	0.83
$\beta$ -myrcène	0.04	0.41
3-carène	-	0.02
$\beta$ -phellandrène	-	0.40
Camphor	-	0.03
Sabinène	0.12	0.11

Tableau V- 5 : Comparaison des ratios à l'émission pour l'isoprène et certaines espèces de monoterpènes pour l'épicéa commun.

### 2.2.2. Hêtre commun (*Fagus sylvatica*)

Le hêtre est un arbre à feuilles caduques réputé pour ses émissions plus élevées de terpènes que d'isoprène (Tollsten and Müller, 1996; Evans *et al.*, 2015). Un bon nombre de publications reportent des concentrations et des émissions de monoterpènes et de sesquiterpènes (Tollsten and Müller, 1996; Gallagher *et al.*, 2000; Dindorf *et al.*, 2005; Moukhtar *et al.*, 2005; Van Meeningen *et al.*, 2016) afin de mieux comprendre les processus d'émission de cette espèce.

Le composé le plus émis par le hêtre commun est le sabinène (920 ppt), comme ce qui a déjà pu être mesuré par Van Meeningen *et al.*, (2016). Malgré le fait que le hêtre est un faible isoprène émetteur, le deuxième composé le plus émis par cette espèce est ce COV (Figure V- 9). Un faible nombre de composé a été mesuré par cette espèce par rapport aux deux autres. Cela s'explique par un nombre important de composés pour lesquels leur concentration était inférieure aux mesures de blanc et qui ont donc été retirées du jeu de données.

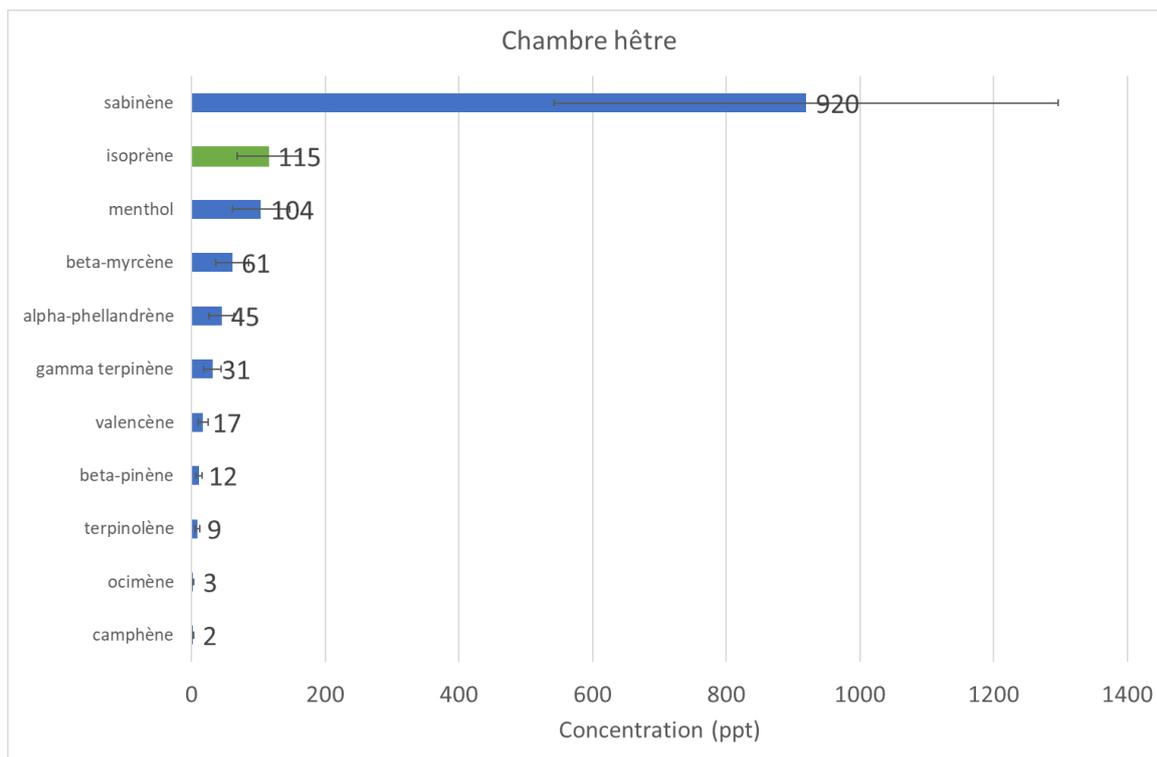


Figure V- 9: Composés organiques volatils majoritairement émis par le hêtre commun (*Fagus sylvatica*) par mesure dans la chambre VELVET.

Les ratios à l'émission mesurés dans la chambre sont beaucoup plus faibles que ceux observés dans la littérature. Des flux de monoterpènes ont été mesurés à  $1.15 \pm 1.45 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  et  $<0.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  pour l'isoprène (Figure V- 10).

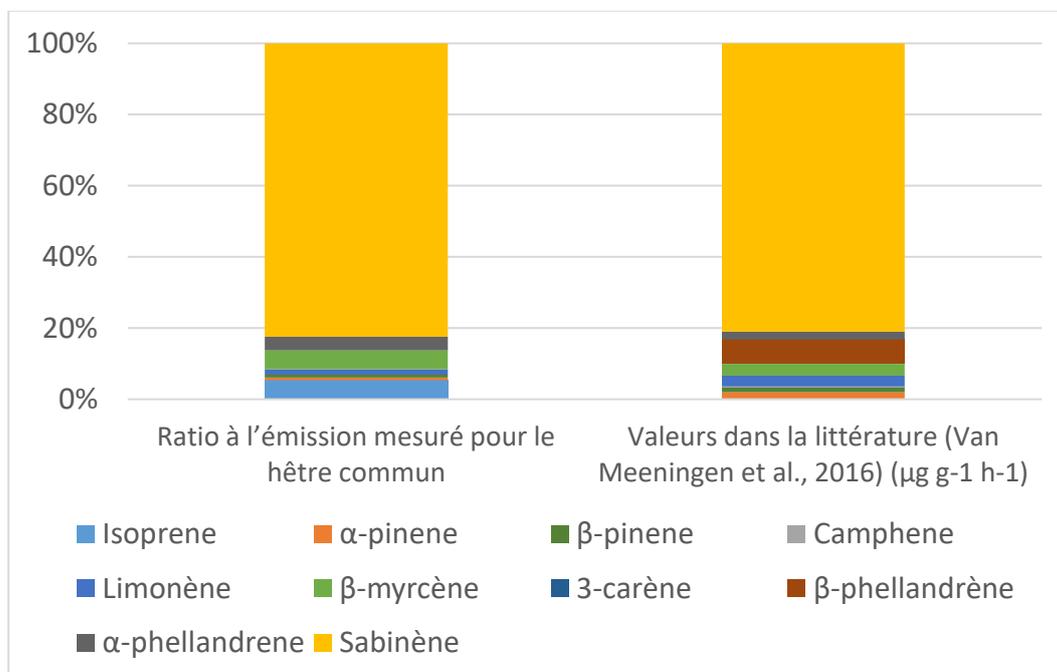


Figure V- 10 : Comparaison des concentrations mesurées pour le hêtre avec la littérature.

2.2.3. Noisetier (*Corylus avellana*)

Nous avons mesuré des émissions majoritaires de limonène et de  $\alpha$ -pinène pour l'espèce *Corylus Avellana* dans la chambre de mesure (Figure V- 11). Acton *et al.*, (2016) ont mesuré des flux plus importants de limonène que d' $\alpha$ -pinène ( $757 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  et  $13 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , respectivement), ce qui pourrait expliquer ces concentrations majoritaires. Les flux mesurés dans cette étude montrent des flux plus importants pour la somme des monoterpènes que pour les flux d'isoprène ( $790 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  contre  $0.497 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  pour l'isoprène). De même ici pour le noisetier, les concentrations en benzène peuvent être liées à l'émission par la plante car la concentration mesurée ( $79 \pm 32$  ppt) dépasse la concentration du blanc de la chambre ( $53 \pm 24$  ppt) et de la mesure résiduelle dans les cartouches.

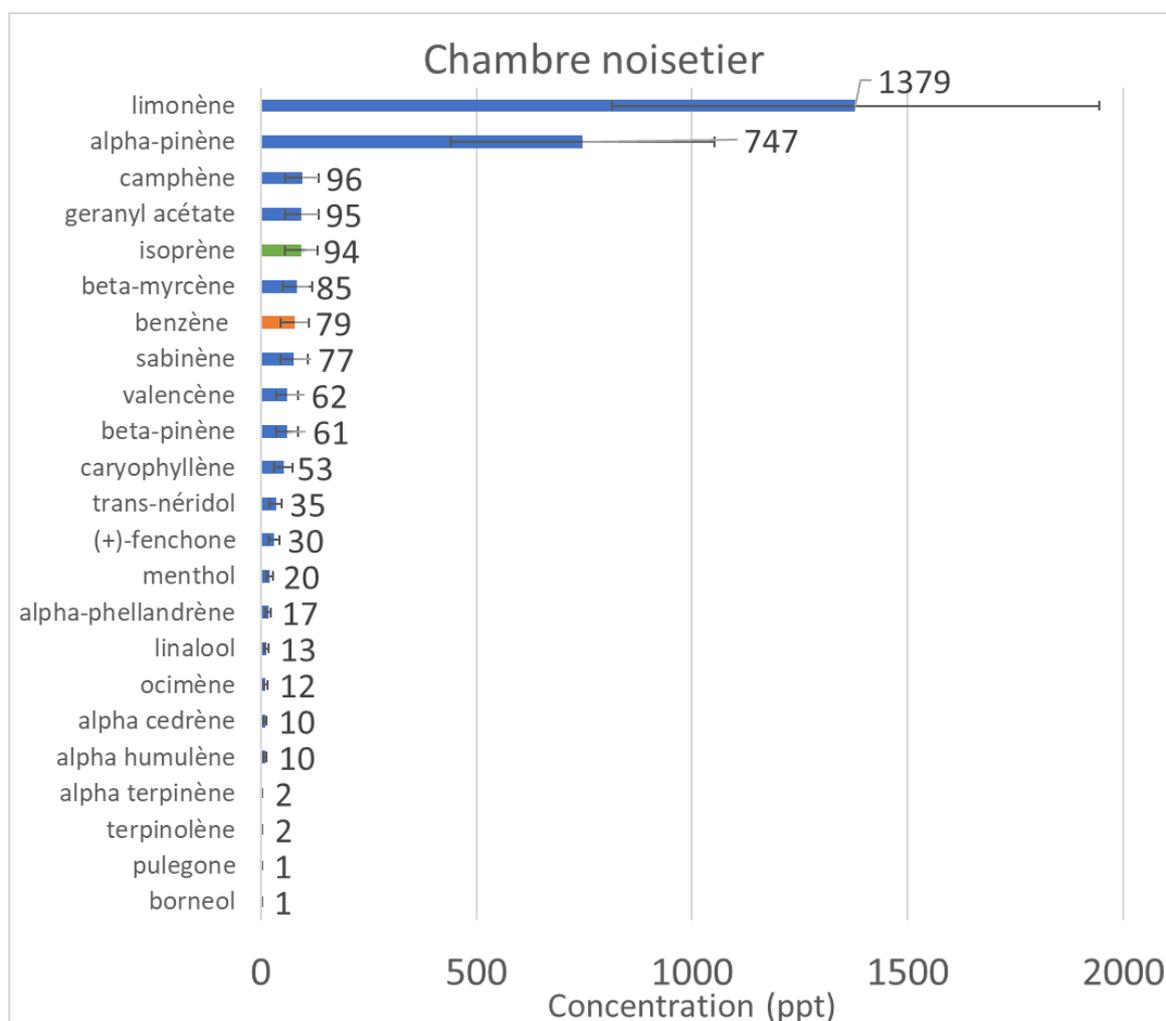


Figure V- 11: Composés organiques volatils majoritairement émis par le noisetier (*Corylus avellana*).

Peu d'études regardent les émissions de COVB en détail par les noisetiers et leurs ratios d'émission (Tableau V- 6). D'après les inventaires d'émission, les noisetiers sont enregistrés comme émettant seulement  $0.1 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  de sesquiterpènes (Karl *et al.*, 2009) mais n'émettent ni d'isoprène ni de monoterpènes. Cependant,

Parra, Gassó and Baldasano, (2004) recensent des émissions de ces espèces mais toujours en très faible quantité ( $0.1 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Une étude sur une espèce apparente, le noisetier de Byzance (*Corylus corluna L.*) montre des ratios d'émissions d'isoprène et de monoterpènes suivants :  $<0.1 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  et  $1.30 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour l'isoprène et les monoterpènes respectivement (Curtis *et al.*, 2014). A défaut de littérature sur l'espèce *Corylus avellana*, nous comparerons les ratios d'émission par COV avec l'espèce *Corylus cornula L.*

Le composé majoritairement émis pour l'espèce *cornula* est l'ocimène avec un ratio d'émission de  $0.572 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . En chambre de mesure, nous avons trouvé que les émissions les plus importantes étaient du limonène et de l' $\alpha$ -pinène ( $0.600$  et  $0.325 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , respectivement). Le manque de mesures spécifiques à cette espèce dans la littérature ne nous permet pas de conclure sur les types d'émission possibles de l'espèce *Corylus avellana*. Des études plus poussées sont nécessaires pour valider ces mesures.

Composé	Ratio à l'émission mesuré pour le <i>Corylus avellana</i> ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Valeurs dans la littérature pour le <i>Corylus cornula L.</i> ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
Isoprène	0.020	<0.01
$\alpha$ -pinène	0.325	0.182
$\beta$ -pinène	0.027	0.091
Limonène	0.600	0.377
3-carène	-	0.078
ocimène	0.005	0.572

Tableau V- 6 : Comparaison des ratios à l'émission pour l'isoprène et les espèces de monoterpènes majoritaires mesurés à l'émission pour le *Corylus cornula L.*



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES DU CHAPITRE V

Nous avons vu dans ce chapitre les résultats préliminaires des tests effectués durant le mois de juillet 2020. La première phase de test a été effectuée et a validé le bon fonctionnement de la chambre : le blanc effectué par le système de mesure ne présentait pas de contaminations et pas de fuite ont été observés pendant les échantillonnages. Trois espèces cibles ont été ensuite sélectionnées : le noisetier (*Corylus avellana*), le hêtre commun (*Fagus sylvatica*) et l'épicéa commun (*Picea abies excelsa*) afin de vérifier si les émissions étaient assez élevées pour être détectées dans la chambre et de permettre de paramétrer une méthode de quantification sur la GC/MS des COVBs.

Grâce au prélèvement par cartouches et analyse par ATD-GC-MS, il nous a été possible de mesurer les espèces majoritaires à l'émission des plantes. Deux profils identiques se sont détachés : le noisetier et l'épicéa commun présentaient des concentrations plus élevées en limonène, camphène et  $\alpha$ -pinène tandis que l'on pouvait observer pour le hêtre commun, une concentration plus élevée en sabinène.

Ces mesures ont été comparées aux mesures trouvées dans la littérature. Notre profil et la signature à l'émission des COVs obtenu pour le hêtre commun sont bien retrouvés dans la littérature. En revanche, la comparaison est plus compliquée pour les émissions de l'épicéa commun et du noisetier, dû au peu de cas d'étude que l'on peut trouver dans la littérature.

Ce projet ouvre de nombreuses perspectives. En effet, dans un premier temps, il serait intéressant de valider ces premières mesures afin de confirmer le type de COVs émis par chaque arbre. La spéciation des émissions des COVs par les arbres permettra d'aider à la documentation des inventaires d'émission.

Dans un second temps, l'extension de l'analyse des COVs à d'autres arbres (par exemple le bouleau verruqueux ou le chêne pédonculé présents à 51% et 50% dans la forêt du puy de Dôme) pourrait être effectuée. Ces travaux pourront s'inscrire dans la thèse d'Etienne Brugère afin d'effectuer les mesures via le nouveau PTR-MS du laboratoire.

Cependant, la chambre de mesure induit un stress à l'arbre et au rameau prélevé lors de la coupe de celui-ci. Un investissement dans un système de sac Téflon (Enclosure Chamber) que l'on pose directement sur la branche à étudier permettrait d'identifier les COVs émis directement sur l'arbre sans modifier son environnement ni créer de stress. Une amélioration de la chambre est aussi envisageable afin de pouvoir changer les conditions de celle-ci (par exemple la température ou la luminosité) et de pouvoir reproduire les conditions extérieures réelles. Ce genre de système a déjà été élaboré précédemment par d'autres laboratoires comme l'Institut de recherche du climat et de l'énergie (Institute of Energy and Climate

Research) de Jülich avec leur chambre SAPHIR (Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction Chamber).

En finalité, ce projet a permis de doter l'OPGC d'un premier dispositif portable de mesure de la composition gazeuse atmosphérique en COVB. Il permettra à plus long terme de constituer une base de données de mesures en COVB acquise autour du puy de Dôme et valorisant les mesures de l'observatoire. Cela pourra aussi faire l'objet de futurs projets, y compris interdisciplinaires (physico-chimie atmosphérique, biologie) et faire l'objet de couplage d'assimilation dans des modèles chimiques comme CLEPS, WRF-Chem ou Méso-NH et dynamiques (Méso-CAT).

# Conclusion générale et perspectives



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les objectifs de thèse étaient de concilier la chimie à la dynamique atmosphérique, afin de mieux appréhender la problématique des COVs dans l'atmosphère, et d'aborder les déterminants des émissions de COVs dans plusieurs milieux et contextes avec leurs spécificités et particularités.

La thèse a donc permis de caractériser les COVs émis dans différents milieux à travers plusieurs campagnes de terrain s'inscrivant dans les programmes et projets OCTAVE, BIO-MAÏDO et Sea2Cloud. La stratégie expérimentale déployée pour répondre à ces objectifs de thèse a été décrite dans le chapitre II. Les mesures de COVs ont été effectuées grâce à de l'instrumentation on-line (par transfert de proton et spectrométrie de masse, PTR-MS) et off-line (prélèvements sur cartouches TENAX puis analyses en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, GC-MS). Les données récoltées ont été validées et analysées afin d'avoir une base de données robuste. Malgré un environnement avec des sources de COV majoritairement biogéniques, un large panel de COV a été mesuré englobant les COVs de type anthropique (COVA), biogéniques (COVB) et les composés oxygénés (COVO).

La thèse s'est focalisée sur une meilleure compréhension des processus chimiques couplés à la dynamique atmosphérique. Ensuite, nous avons pu identifier les déterminants des origines et des sources de COVs au cours des 3 campagnes de mesure. Enfin, le développement de la chambre VELVET ouvre de nombreuses perspectives à ce travail de thèse qui pourront être développées par la suite. Les résultats de cette thèse peuvent se décliner en 3 axes :

### 1) Couplage de la dynamique atmosphérique à la chimie atmosphérique dans un système complexe

Le couplage de la dynamique atmosphérique aux mesures de COVs s'est effectué sur les pentes du Maïdo sur l'île de la Réunion. Méso-CAT (un couplage entre CAT et Méso-NH, deux modèles de dynamique atmosphérique), développé au cours de la thèse, a été utilisé afin de reproduire les trajectoires de masses d'air à haute résolution spatio-temporelle à partir de/jusqu'à l'observatoire du Maïdo. Les résultats ont été présentés dans la deuxième partie du chapitre III. Nous avons estimé, grâce à un registre de la répartition des sols appelé « Corine Land Cover », la part des origines des masses d'air arrivant au Maïdo. Nous avons montré que les masses d'air avaient des origines majoritairement océaniques et, lorsque les masses d'air passaient sur la terre, majoritairement biogéniques avec une contribution de 3% à 46% passant au-dessus de sols forestiers et de 1% à 17% au-dessus des zones agricoles. Tout comme les concentrations de COVs, des variations diurnes du passage de ces masses d'air ont été observées. Ces variations s'expliquent par les phénomènes dynamiques autour de l'observatoire du Maïdo comme les brises de terre/mer et les brises de montagne.

Cependant, il reste difficile de relier les concentrations observées aux phénomènes de dynamique atmosphérique modélisés par Méso-CAT. Une étude plus poussée est nécessaire pour appréhender les processus de dynamique atmosphérique à petite et moyenne échelle couplés aux observations atmosphériques. L'utilisation futures de modèles comme CLEPS ou un couplage direct de la chimie avec la dynamique atmosphérique pourra être envisagée.

## 2) Identification des déterminants des origines et des sources de COVs dans 3 milieux et contextes différents

Les sources et les origines des COVs sont des facteurs importants à prendre en compte dans les modèles afin de mieux prévoir le changement climatique. Au cours des campagnes OCTAVE et BIO-MAÏDO et grâce à la mise en place d'un dispositif exceptionnel de deux PTR-MS en parallèle et en temps réel, nous avons pu mesurer un large panel de COVs sur l'ensemble de l'île de la Réunion. Les concentrations sur l'île étaient régies par des paramètres extérieurs tels que le rayonnement solaire, l'ennuagement ou encore la hauteur de la couche limite. Les concentrations de COVs présentaient de fortes variations diurnes implémentées par un rayonnement solaire élevé et une densité forestière importante. De plus, les mesures étaient dépendantes de la localisation de la zone de mesure. En effet, à l'observatoire du Maïdo (2200 m au-dessus du niveau de la mer), les concentrations de nuit présentaient pour certains composés à faible durée de vie ou comme le toluène, des valeurs en-dessous de la limite de détection indiquant le passage de la station en troposphère libre. C'est avec les mesures de COVs de l'observatoire que nous avons essayé de déterminer les origines et les sources de formaldéhyde dans l'atmosphère. Ce composé est un composé cancérigène et présente une durée de vie de l'ordre de l'heure (1.2 h avec les radicaux OH\*) et un précurseur d'ozone troposphérique. Il est donc difficile d'établir les sources et les origines de ce composé et donc de déterminer son impact sur la capacité oxydante de l'atmosphère. Deux méthodes ont été utilisées et montrent majoritairement une origine biogénique secondaire du formaldéhyde au site du Maïdo :

- La méthode basée sur les équations chimiques de réaction dans l'atmosphère (CKB) a montré que 67% du formaldéhyde était d'origine biogénique secondaire. Cependant, la forte proportion d'origine inconnue (89%) montre les limites de cette approche.
- La méthode basée sur l'analyse des matrices par le modèle PMF a divisé les origines des COVs mesurés en 5 facteurs : deux facteurs biogéniques (primaire et secondaire), deux facteurs anthropiques (solvants et combustion) et un facteur de mesure de site de fond appelé « background ». Nous avons déterminé par cette méthode que 59% des origines du formaldéhyde était biogénique secondaire. Avec cette méthode, le pourcentage d'origine inconnue est beaucoup moins élevé et laisse présager une meilleure estimation de l'origine de ce composé.

Par la suite, dans le chapitre IV, nous avons analysé les émissions d'origine marine et, plus particulièrement, par les phytoplanctons au-dessus de l'océan Pacifique sud. Nous avons estimé les flux de COVs à l'aide d'un dispositif de deux mésocosmes ou « Air Sea Interface Tanks » (ASITs) et étudié l'impact de la concentration d'ozone sur les activités biologiques des micro-organismes et donc leurs émissions. Nous avons ensuite relié les flux de COVs aux espèces phytoplanctoniques présentes dans les mésocosmes.

La plupart des COVs mesurés dans les ASITs présentaient des flux plus élevés dans l'expérience où la population phytoplanctonique était la plus diversifiée. De plus, ces COVs étaient influencés par la concentration d'ozone et voyaient leur flux augmenter dans les ASITs. Les corrélations avec les populations de phytoplancton dans les océans ont montré qu'une majeure partie des COVs mesurés étaient émis par les nanophytoplanctons.

L'élément phare de ce chapitre a été l'identification de composés nouveaux et peu mesurés jusqu'alors dans l'atmosphère marine. En effet, les espèces phytoplanctoniques sont aussi à l'origine de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'atmosphère. Ces composés sont habituellement considérés comme des composés anthropiques et ne sont donc pas pris en compte comme ayant une source marine dans les modèles climatiques. Leurs flux peuvent atteindre ou dépasser ceux du DMS, composé considéré comme le plus émis au-dessus des océans.

Ces mesures permettront de documenter les inventaires d'émission pour les modèles pour une meilleure prise en compte des émissions de ces COVs au-dessus des océans. Cependant des mesures supplémentaires restent nécessaires pour conforter ces premières observations et mieux quantifier ces COVs au-dessus des océans.

Enfin, dans la dernière partie de ce manuscrit, nous avons mesuré les émissions de COVB par les feuilles des espèces d'arbres présentes sur les pentes du puy de Dôme grâce à la construction et le déploiement d'une chambre de mesure dédiée. Les résultats de cette chambre et leurs perspectives sont développés dans le point suivant :

### 3) Développement de la chambre de mesures VELVET et perspectives

La chambre VELVET pour la mesure des COVB a été testée et utilisée afin de déterminer les rapports à l'émission des COVB pour les espèces du puy de Dôme. Les résultats préliminaires sont présentés dans le chapitre V. Les concentrations et les rapports à l'émission de la chambre ont été comparées aux mesures de la littérature. Des similitudes ont été trouvées entre les concentrations et les ratios à l'émission du hêtre commun, ce qui conforte nos mesures. Cependant il est nécessaire d'approfondir les mesures pour les autres espèces du puy de Dôme qui sont très peu étudiées et pour lesquelles nous n'avons pas pu comparer les concentrations. Cette chambre pourra être utilisée dans de futurs projets de recherche et de thèse en faisant l'objet d'un instrument à utiliser à part entière lors d'une campagne intensive de mesures.

Dans le cadre d'une thèse qui vient de débiter au sein du LaMP, la mise en place et le développement de la méthodologie de mesure des COVs au puy de Dôme par PTR-MS permettra de mesurer en continu les concentrations des COVA, COVB et COVO à l'observatoire. Des études plus poussées pourront être menées afin de prendre en compte l'impact des émissions biogéniques et anthropiques à l'observatoire et d'avoir un laboratoire naturel d'étude de la dynamique atmosphérique dans un contexte orographique associée à des mesures chimiques.

# Bibliographie



## BIBLIOGRAPHIE

- Achyuthan, K. E. *et al.* (2017) 'Volatile metabolites emission by in vivo microalgae—an overlooked opportunity?', *Metabolites*, 7(3). doi: 10.3390/metabo7030039.
- Acton, W. J. F. *et al.* (2016) 'Canopy-scale flux measurements and bottom-up emission estimates of volatile organic compounds from a mixed oak and hornbeam forest in northern Italy', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 16(11), pp. 7149–7170. doi: 10.5194/acp-16-7149-2016.
- Ahern, A. T. *et al.* (2019) 'Production of Secondary Organic Aerosol During Aging of Biomass Burning Smoke From Fresh Fuels and Its Relationship to VOC Precursors', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 124(6), pp. 3583–3606. doi: 10.1029/2018JD029068.
- Ait-Helal, W. (2013) 'Les composés organiques gazeux en périphérie de deux mégapoles, Paris et Los Angeles : sources, variabilité et impact sur l'aérosol organique secondaire', <http://www.theses.fr>. Lille 1. Available at: <https://www.theses.fr/2013LIL10173> (Accessed: 7 August 2019).
- Akagi, S. K. *et al.* (2011) 'Atmospheric Chemistry and Physics Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models', *Atmos. Chem. Phys.*, 11, pp. 4039–4072. doi: 10.5194/acp-11-4039-2011.
- Alvarez, L. A. *et al.* (2009) 'Characterization of marine isoprene-degrading communities', *Environmental Microbiology*, 11(12), pp. 3280–3291. doi: 10.1111/j.1462-2920.2009.02069.x.
- Amelynck, C., Schoon, N. and Verreyken B. (2021) *Long-term in situ (O)VOC measurements at the Maïdo Observatory (Reunion Island)*. Available at: <https://doi.org/10.18758/71021061> (Accessed: 10 June 2021).
- Andreae, M. O. (2019) 'Emission of trace gases and aerosols from biomass burning - An updated assessment', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 19(13), pp. 8523–8546. doi: 10.5194/acp-19-8523-2019.
- Andreae, M. O. and Rosenfeld, D. (2008) 'Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols', *Earth-Science Reviews*. Elsevier, 89(1–2), pp. 13–41. doi: 10.1016/j.earscirev.2008.03.001.
- Apel, E. C. (2003) 'A fast-GC/MS system to measure C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> carbonyls and methanol aboard aircraft', *Journal of Geophysical Research*. Blackwell Publishing Ltd, 108(D20), p. 8794. doi: 10.1029/2002JD003199.
- Arnold, S. R. *et al.* (2010) 'Relationships between atmospheric organic compounds and air-mass exposure to marine biology', *Environmental Chemistry*. CSIRO PUBLISHING, 7(3), pp. 232–241. doi: 10.1071/EN09144.
- Asensio, D. *et al.* (2008) 'Interannual and seasonal changes in the soil exchange rates of monoterpenes and other VOCs in a Mediterranean shrubland', *European Journal of Soil Science*. John Wiley & Sons, Ltd, 59(5), pp. 878–891. doi: 10.1111/j.1365-2389.2008.01057.x.
- Atkinson, R. (2000) 'Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>', *Atmospheric Environment*, 34(12–14), pp. 2063–2101. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00460-4.
- Atkinson, R. *et al.* (2004) *Atmospheric Chemistry and Physics Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I-gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species The IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry*, *Atmos. Chem. Phys.* Available at: [www.atmos-chem-phys.org/acp/4/1461/](http://www.atmos-chem-phys.org/acp/4/1461/) (Accessed: 17 April 2021).
- Atkinson, R. *et al.* (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics*, *European Geosciences Union*. Available at: [www.atmos-chem-phys.net/6/3625/2006/](http://www.atmos-chem-phys.net/6/3625/2006/) (Accessed: 23 July 2020).
- Atkinson, R. and Arey, J. (2003) 'Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile

- organic compounds: A review', *Atmospheric Environment*, 37(SUPPL. 2), pp. 197–219. doi: 10.1016/S1352-2310(03)00391-1.
- Avnery, S. *et al.* (2011) 'Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 1. Year 2000 crop production losses and economic damage', *Atmospheric Environment*. Pergamon, 45(13), pp. 2284–2296. doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2010.11.045.
- Baray, J. L. *et al.* (2013) 'Maïdo observatory: A new high-altitude station facility at Reunion Island (21 S, 55 E) for long-term atmospheric remote sensing and in situ measurements', *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(10), pp. 2865–2877. doi: 10.5194/amt-6-2865-2013.
- Baray, J. L. *et al.* (2020) 'Cézeaux-Aulnat-Opme-Puy de Dôme: A multi-site for the long-term survey of the tropospheric composition and climate change', *Atmospheric Measurement Techniques*. Copernicus GmbH, 13(6), pp. 3413–3445. doi: 10.5194/amt-13-3413-2020.
- Bates, K. H. *et al.* (2021) 'The Global Budget of Atmospheric Methanol: New Constraints on Secondary, Oceanic, and Terrestrial Sources', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 126(4). doi: 10.1029/2020JD033439.
- Batista, C. E. *et al.* (2019) 'Intermediate-scale horizontal isoprene concentrations in the near-canopy forest atmosphere and implications for emission heterogeneity', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. PNAS, 116(39), pp. 19318–19323. doi: 10.1073/pnas.1904154116.
- Baudic, A. *et al.* (2016) 'Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)', 16(18), pp. 11961–11989. doi: 10.5194/acp-16-11961-2016.
- Behnke, K. *et al.* (2009) 'RNAi-mediated suppression of isoprene biosynthesis in hybrid poplar impacts ozone tolerance', *Tree Physiology*. Oxford Academic, 29(5), pp. 725–736. doi: 10.1093/treephys/tp009.
- Bell, N. *et al.* (2002) 'Methyl iodide: Atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 107(17), p. ACH 8-1-ACH 8-12. doi: 10.1029/2001JD001151.
- Bell, T. G. *et al.* (2015) 'Dimethylsulfide gas transfer coefficients from algal blooms in the Southern Ocean', *Atmos. Chem. Phys*, 15, pp. 1783–1794. doi: 10.5194/acp-15-1783-2015.
- Bell, T. G. *et al.* (2021) 'Predictability of Seawater DMS During the North Atlantic Aerosol and Marine Ecosystem Study (NAAMES)', *Frontiers in Marine Science*. Frontiers, 0, p. 1200. doi: 10.3389/FMARS.2020.596763.
- Beltrando, G. *et al.* (2012) 'L' intérêt de l' étude des brises thermiques: exemples des brises littorales et orographiques. To cite this version: HAL Id : hal-00677365'.
- Bezděk, A. and Sebera, J. (2013) 'Matlab script for 3D visualizing geodata on a rotating globe', *Computers and Geosciences*. Elsevier Ltd, 56, pp. 127–130. doi: 10.1016/j.cageo.2013.03.007.
- Bhugwant, C., Siéja, B. and Sacco, P. (2005) 'Distribution de la concentration de benzène autour des stations d'essence à la réunion', *Pollution Atmosphérique*, (184), pp. 455–467. doi: 10.4267/pollution-atmosphérique.1685.
- Bielli, S. *et al.* (2021) 'The effect of atmosphere–ocean coupling on the structure and intensity of tropical cyclone bejisa in the Southwest Indian Ocean', *Atmosphere*. MDPI AG, 12(6), p. 688. doi: 10.3390/atmos12060688.
- Blake, R. S., Monks, P. S. and Ellis, A. M. (2009) 'Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry', *Chemical reviews*, 109(3), pp. 861–896. doi: 10.1021/cr800364q.
- Bonsang, B. *et al.* (2010) 'Isoprene emission from phytoplankton monocultures: The relationship with chlorophyll-a, cell volume and carbon content', *Environmental Chemistry*. CSIRO PUBLISHING, 7(6), pp. 554–563. doi: 10.1071/EN09156.
- Borbon, A. *et al.* (2001) 'An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban

location', *Atmospheric Environment*. Elsevier Ltd, 35(22), pp. 3749–3760. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00170-4.

Borbon, A. *et al.* (2013) 'Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris', *J. Geophys. Res. Atmos*, 118, pp. 2041–2057. doi: 10.1002/jgrd.50059.

Bousquet, O. *et al.* (2021) 'Impact of tropical cyclones on inhabited areas of the SWIO basin at present and future horizons. Part 1: Overview and observing component of the research project RENOVRISK-CYCLONE', *Atmosphere*. MDPI AG, 12(5), p. 544. doi: 10.3390/atmos12050544.

Brewer, J. F. *et al.* (2017) 'A sensitivity analysis of key natural factors in the modeled global acetone budget', *Journal of Geophysical Research*. Wiley-Blackwell, 122(3), pp. 2043–2058. doi: 10.1002/2016JD025935.

Brewer, J. F. *et al.* (2020) 'Evidence for an Oceanic Source of Methyl Ethyl Ketone to the Atmosphere', *Geophysical Research Letters*. Blackwell Publishing Ltd, 47(4). doi: 10.1029/2019GL086045.

Brilli, F. *et al.* (2014) 'Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions', *Atmospheric Environment*, 97, pp. 54–67. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.08.007.

De Bruyn, W. J. *et al.* (2011) 'Photochemical production of formaldehyde, acetaldehyde and acetone from chromophoric dissolved organic matter in coastal waters', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Elsevier, 226(1), pp. 16–22. doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2011.10.002.

Calfapietra, C. *et al.* (2013) 'Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review', *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 183(x), pp. 71–80. doi: 10.1016/j.envpol.2013.03.012.

Carpenter, L. J. *et al.* (2013) 'Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine', *Nature Geoscience* 2013 6:2. Nature Publishing Group, 6(2), pp. 108–111. doi: 10.1038/ngeo1687.

Carpenter, L. J., Archer, S. D. and Beale, R. (2012) 'Ocean-atmosphere trace gas exchange', *Chemical Society Reviews*, 41(19), pp. 6473–6506. doi: 10.1039/c2cs35121h.

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

Chan, Y. *et al.* (2011) 'Using multiple type composition data and wind data in PMF analysis to apportion and locate sources of air pollutants', *Atmospheric Environment*, 45(2), pp. 439–449. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.060.

Charlson, R. J. *et al.* (1987) 'Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate', *Nature*. Nature Publishing Group, 326(6114), pp. 655–661. doi: 10.1038/326655a0.

Cicolella, A. (2008) 'Volatile Organic Compounds (VOC): Definition, classification and properties', *Revue des Maladies Respiratoires*. Elsevier Masson SAS, 25(2), pp. 155–163. doi: 10.1016/S0761-8425(08)71513-4.

Ciuraru, R. *et al.* (2015) 'Unravelling New Processes at Interfaces: Photochemical Isoprene Production at the Sea Surface', *Environmental Science and Technology*. American Chemical Society, 49(22), pp. 13199–13205. doi: 10.1021/acs.est.5b02388.

Clain, G. *et al.* (2010) 'A lagrangian approach to analyse the tropospheric ozone climatology in the tropics: Climatology of stratosphere–troposphere exchange at Reunion Island', *Atmospheric Environment*, 44(7), pp. 968–975. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.08.048.

Clancy, R. M. *et al.* (1979) 'A Model of Mesoscale Air-Sea Interaction in a Sea Breeze-Coastal Upwelling Regime', *Monthly Weather Review*, 148, pp. 148–162.

- Cohan, D. S. *et al.* (2003) *Atmospheric Methyl Iodide at Cape Grim, Tasmania, from AGAGE Observations, Journal of Atmospheric Chemistry.*
- Colomb, A. *et al.* (2008) 'Screening volatile organic compounds (VOCs) emissions from five marine phytoplankton species by head space gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS)', *Journal of Environmental Monitoring*. Royal Society of Chemistry, 10(3), pp. 325–330. doi: 10.1039/b715312k.
- Colomb, A. *et al.* (2009) 'Variation of atmospheric volatile organic compounds over the Southern Indian Ocean (3049°S)', *Environmental Chemistry*, 6(1), pp. 70–82. doi: 10.1071/EN08072.
- Crutzen, P. J. and Andreae, M. O. (1990) 'Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles', *Science*. American Association for the Advancement of Science, 250(4988), pp. 1669–1678. doi: 10.1126/science.250.4988.1669.
- Cui, T. *et al.* (2019) 'Chemical Characterization of Isoprene- and Monoterpene-Derived Secondary Organic Aerosol Tracers in Remote Marine Aerosols over a Quarter Century', *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(6), pp. 935–946. doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00061.
- Curtis, A. J. *et al.* (2014) 'Biogenic volatile organic compound emissions from nine tree species used in an urban tree-planting program', *Atmospheric Environment*. Pergamon, 95, pp. 634–643. doi: 10.1016/J.ATMOENV.2014.06.035.
- Cuxart, J. and Jiménez, M. A. (2007) 'Mixing processes in a nocturnal low-level jet: An LES study', *Journal of the Atmospheric Sciences*. American Meteorological Society, 64(5), pp. 1666–1679. doi: 10.1175/JAS3903.1.
- Dani, K. G. S. *et al.* (2020) 'Isoprene Emission in Darkness by a Facultative Heterotrophic Green Alga', *Frontiers in Plant Science*. Frontiers Media S.A., 11, p. 598786. doi: 10.3389/fpls.2020.598786.
- Dani, K. G. S. and Loreto, F. (2017) 'Trade-Off Between Dimethyl Sulfide and Isoprene Emissions from Marine Phytoplankton', *Trends in Plant Science*. Elsevier Ltd, pp. 361–372. doi: 10.1016/j.tplants.2017.01.006.
- Davis, E. V. *et al.* (2020) 'Effect of Clouds on the Diurnal Evolution of the Atmospheric Boundary-Layer Height Over a Tropical Coastal Station', *Boundary-Layer Meteorology*, 175, pp. 135–152. doi: 10.1007/s10546-019-00497-6.
- Davis, J., Kaiser, K. and Benner, R. (2009) 'Amino acid and amino sugar yields and compositions as indicators of dissolved organic matter diagenesis', *Organic Geochemistry*, 40(3), pp. 343–352. doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.12.003.
- Deguillaume, L. *et al.* (2014) 'Classification of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of their physicochemical properties', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(3), pp. 1485–1506. doi: 10.5194/ACP-14-1485-2014.
- Derstroff, B. *et al.* (2017) 'Volatile organic compounds (VOCs) in photochemically aged air from the eastern and western Mediterranean', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 17(15), pp. 9547–9566. doi: 10.5194/acp-17-9547-2017.
- Dindorf, T. *et al.* (2005) 'Emission of monoterpenes from European beech (*Fagus sylvatica* L.) as a function of light and temperature', *Biogeosciences Discussions*, 2(1), pp. 137–182. doi: 10.5194/bgd-2-137-2005.
- Domingues, R. B. *et al.* (2011) 'Nutrient limitation of phytoplankton growth in the freshwater tidal zone of a turbid, Mediterranean estuary', *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Academic Press, 91(2), pp. 282–297. doi: 10.1016/J.ECSS.2010.10.033.
- Dominutti, P. *et al.* (2020) 'One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 738, p. 139790. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139790.
- Dominutti, P. *et al.* (2021) 'Insights into tropical cloud chemistry at Reunion Island (Indian Ocean): results from BIO-MAÏDO campaign', *Atmos. Chem.*

Phys.

Dueñas, C. *et al.* (2004) 'Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain)', *Chemosphere*, 56(6), pp. 631–639. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.04.013.

Duflot, V. *et al.* (2019) 'Preliminary results from the FARCE 2015 campaign: Multidisciplinary study of the forest-gas-aerosol-cloud system on the tropical island of la Réunion', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 19(16), pp. 10591–10618. doi: 10.5194/acp-19-10591-2019.

Evans, R. C. *et al.* (2015) 'Estimates of Isoprene and Monoterpene Emission Rates in Plants', <https://doi.org/10.1086/botanicalgazette.143.3.2474826>. The University of Chicago Press, 143(3), pp. 304–310. doi: 10.1086/BOTANICALGAZETTE.143.3.2474826.

Exton, D. A. *et al.* (2013) 'Chlorophyll-normalized isoprene production in laboratory cultures of marine microalgae and implications for global models', *Limnology and Oceanography*. John Wiley & Sons, Ltd, 58(4), pp. 1301–1311. doi: 10.4319/lo.2013.58.4.1301.

Fall, R. *et al.* (1999) 'Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 104(D13), pp. 15963–15974. doi: 10.1029/1999JD900144.

Farah, A. *et al.* (2018) 'Seasonal variation of aerosol size distribution data at the PUY de Dôme station with emphasis on the boundary layer/free troposphere segregation', *Atmosphere*. MDPI AG, 9(7), p. 244. doi: 10.3390/atmos9070244.

Farah, A. *et al.* (2021) 'Altitude Aerosol Measurements in Central France: Seasonality, Sources and Free-Troposphere/Boundary Layer Segregation', *Earth and Space Science*. John Wiley & Sons, Ltd, 8(3), p. e2019EA001018. doi: 10.1029/2019EA001018.

Farman, J. C., Gardiner, B. G. and Shanklin, J. D. (1985) 'Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction', *Nature*

1985 315:6016. Nature Publishing Group, 315(6016), pp. 207–210. doi: 10.1038/315207a0.

Faroux, S. *et al.* (2013) 'ECOCLIMAP-II/Europe: a twofold database of ecosystems and surface parameters at 1 km resolution based on satellite information for use in land surface, meteorological and climate models', *Geoscientific Model Development*. Copernicus GmbH, 6(2), pp. 563–582. doi: 10.5194/gmd-6-563-2013.

Faubert, P. *et al.* (2012) 'The shift in plant species composition in a subarctic mountain birch forest floor due to climate change would modify the biogenic volatile organic compound emission profile', *Plant and Soil*. Springer, 352(1–2), pp. 199–215. doi: 10.1007/s11104-011-0989-2.

Fehsenfeld, F. *et al.* (1992) 'Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry', *Global Biogeochemical Cycles*, 6(4), pp. 389–430. doi: 10.1029/92GB02125.

Fiedler, F. and Borrell, P. (2000) 'TRACT: Transport of Air Pollutants over Complex Terrain', in Larsen, S. E., Fiedler, F., and Borrell, P. (eds) *Exchange and Transport of Air Pollutants over Complex Terrain and the Sea: Field Measurements and Numerical Modelling; Ship, Ocean Platform and Laboratory Measurements*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 223–268. doi: 10.1007/978-3-642-57252-4\_25.

Filippi, J. B. *et al.* (2011) 'Simulation of coupled fire/atmosphere interaction with the MesoNH-ForeFire models', *Journal of Combustion*, 2011. doi: 10.1155/2011/540390.

Foucart, B. *et al.* (2018) 'High occurrence of new particle formation events at the Maïdo high-altitude observatory (2150 m), Réunion (Indian Ocean)', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 18(13), pp. 9243–9261. doi: 10.5194/acp-18-9243-2018.

Freney, E. *et al.* (2016) 'Experimental evidence of the feeding of the free troposphere with aerosol particles from the mixing layer', *Aerosol and Air Quality Research*. AAGR Aerosol and Air Quality Research, 16(3), pp. 702–716. doi: 10.4209/aaqr.2015.03.0164.

- Frolov, S. *et al.* (2021) 'Coupled Ocean–Atmosphere Covariances in Global Ensemble Simulations: Impact of an Eddy-Resolving Ocean', *Monthly Weather Review*. American Meteorological Society, 149(5), pp. 1193–1209. doi: 10.1175/MWR-D-20-0352.1.
- Galí, M. *et al.* (2018) 'Sea-surface dimethylsulfide (DMS) concentration from satellite data at global and regional scales', *Biogeosciences*. Copernicus GmbH, 15(11), pp. 3497–3519. doi: 10.5194/BG-15-3497-2018.
- Gallagher, M. W. *et al.* (2000) 'Assessment of a relaxed eddy accumulation for measurements of fluxes of biogenic volatile organic compounds: Study over arable crops and a mature beech forest', *Atmospheric Environment*. Elsevier Science Ltd, 34(18), pp. 2887–2899. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00066-2.
- Garratt, J. R. (1992) *The atmospheric boundary layer*, Cambridge University Press (Cambridge). Wiley. doi: 10.1002/joc.3370140113.
- Garratt, J. R. (1994) 'Review: the atmospheric boundary layer', *Earth Science Reviews*. Elsevier, 37(1–2), pp. 89–134. doi: 10.1016/0012-8252(94)90026-4.
- Giovannini, L. *et al.* (2020) 'Atmospheric pollutant dispersion over complex terrain: Challenges and needs for improving air quality measurements and modeling', *Atmosphere*, 11(6), pp. 1–32. doi: 10.3390/atmos11060646.
- Gohlke, R. S. (1959) 'Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas-Liquid Partition Chromatography', *Analytical Chemistry*, 31(4), pp. 535–541. doi: 10.1021/ac50164a024.
- Goldstein, A. H. and Galbally, I. E. (2007) 'Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere', *Environmental Science & Technology*, 41(5), pp. 1514–1521. doi: 10.1021/es072476p.
- Goldstein, A. H. and Schade, G. W. (2000) 'Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment', in *Atmospheric Environment*. Elsevier Science Ltd, pp. 4997–5006. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00321-6.
- De Gouw, J. A. *et al.* (2003) 'Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002', *J. Geophys. Res.*, 108(D21), p. 4682. doi: 10.1029/2003JD003863.
- Grabmer, W. *et al.* (2006) 'VOC emissions from Norway spruce (*Picea abies* L. [Karst]) twigs in the field-Results of a dynamic enclosure study', *Atmospheric Environment*. Pergamon, 40, pp. 128–137. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.043.
- Greenberg, J. P. *et al.* (2004) 'Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes', *Global Change Biology*, 10(5), pp. 651–662. doi: 10.1111/j.1365-2486.2004.00758.x.
- Griffin, R. J. *et al.* (1999) 'Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons', *Geophysical Research Letters*. John Wiley & Sons, Ltd, 26(17), pp. 2721–2724. doi: 10.1029/1999GL900476.
- Guenther, A. (1995) 'A global model of natural volatile organic compound emissions', *Journal of Geophysical Research*, 100(D5), pp. 8873–8892. doi: 10.1029/94JD02950.
- Guyot, G. *et al.* (2015) 'Quantitative evaluation of seven optical sensors for cloud microphysical measurements at the Puy-de-Dôme Observatory, France', *Atmospheric Measurement Techniques*. Copernicus GmbH, 8(10), pp. 4347–4367. doi: 10.5194/AMT-8-4347-2015.
- Hauff, K. *et al.* (1999) *Isoprenoid Emission in European Boreal Forests A contribution to subproject BIATEX-2*, WIT Transactions on Ecology and the Environment. WIT Press. doi: 10.2495/EURO990192.
- Hayes, R. B. *et al.* (2020) 'PM2.5 air pollution and cause-specific cardiovascular disease mortality', *International Journal of Epidemiology*. Oxford Academic, 49(1), pp. 25–35. doi: 10.1093/IJE/DYZ114.
- Heeb, N. V. *et al.* (2000) 'A comparison of benzene, toluene and C2-benzenes mixing ratios in automotive exhaust and in the suburban

atmosphere during the introduction of catalytic converter technology to the Swiss Car Fleet', *Atmospheric Environment*. Pergamon, 34(19), pp. 3103–3116. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00446-X.

Heiden, A. C. *et al.* (1999) 'Toluene emissions from plants', *Geophysical Research Letters*. American Geophysical Union, 26(9), pp. 1283–1286. doi: 10.1029/1999GL900220.

Heikes, B. G. *et al.* (2002) 'Atmospheric methanol budget and ocean implication', *Global Biogeochemical Cycles*. American Geophysical Union, 16(4), pp. 80-1-80–13. doi: 10.1029/2002gb001895.

Hepach, H. *et al.* (2016) 'Biogenic halocarbons from the Peruvian upwelling region as tropospheric halogen source', *Atmos. Chem. Phys*, 16, pp. 12219–12237. doi: 10.5194/acp-16-12219-2016.

Héron, D. *et al.* (2020) 'Mesoscale simulations of tropical cyclone Enawo (March 2017) and its impact on TTL water vapor', *Atmospheric Chemistry and Physics*, pp. 1–31. doi: 10.5194/acp-2020-870.

Hersbach, H. *et al.* (2020) 'The ERA5 global reanalysis', *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. John Wiley and Sons Ltd, 146(730), pp. 1999–2049. doi: 10.1002/qj.3803.

Hewitt, C. N., Hayward, S. and Tani, A. (2003) 'The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere', *Journal of Environmental Monitoring*, pp. 1–7. doi: 10.1039/b204712h.

Hewitt, C. N., Kok, G. L. and Fall, R. (1990) 'Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters', *Nature*. Nature Publishing Group, 344(6261), pp. 56–58. doi: 10.1038/344056a0.

Hollaway, M. J. *et al.* (2012) 'Intercontinental trans-boundary contributions to ozone-induced crop yield losses in the Northern Hemisphere', *Biogeosciences*, 9(1), pp. 271–292. doi: 10.5194/BG-9-271-2012.

Holzinger, R. *et al.* (1999) 'Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide', *Geophysical Research Letters*. John Wiley & Sons, Ltd, 26(8), pp. 1161–1164. doi: 10.1029/1999GL900156.

Holzinger, R. *et al.* (2005) 'Oxygenated compounds in aged biomass burning plumes over the Eastern Mediterranean: Evidence for strong secondary production of methanol and acetone', *Atmospheric Chemistry and Physics*. European Geosciences Union, 5(1), pp. 39–46. doi: 10.5194/acp-5-39-2005.

Houweling, S., Dentener, F. and Lelieveld, J. (1998) 'The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 103(3339), pp. 10673–10696. doi: 10.1029/97JD03582.

Hu, Q. *et al.* (2016) 'Methyl iodine over oceans from the Arctic Ocean to the maritime Antarctic', *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 6(1), pp. 1–8. doi: 10.1038/srep26007.

Hu, Q. H. *et al.* (2013) 'Secondary organic aerosols over oceans via oxidation of isoprene and monoterpenes from Arctic to Antarctic', *Scientific Reports*, 3. doi: 10.1038/srep02280.

Inventaire Forestier National (IFN) (2006) *Inventaire forestier départemental Puy-de-Dôme IV e inventaire 2003*.

IPCC (2021) 'Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen', *Cambridge University Press*, (In Press), p. 3949. Available at: [https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC\\_AR6\\_WGI\\_Full\\_Report.pdf](https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf).

Isabelle, P. (2014) 'Simplification de l'estimation des taux d'évapotranspiration sur les tourbières boréales par la quasi-neutralité de l'atmosphère.', p. 174.

- Jaars, K. *et al.* (2014) 'Ambient aromatic hydrocarbon measurements at Welgegund, South Africa', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(13), pp. 7075–7089. doi: 10.5194/acp-14-7075-2014.
- Jacob, D. J. *et al.* (2002) 'Atmospheric budget of acetone', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 107(9–10), p. ACH 5-1. doi: 10.1029/2001jd000694.
- Jacob, D. J. *et al.* (2005) 'Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations'. John Wiley & Sons, Ltd, 110. doi: 10.1029/2004JD005172.
- Janson, R. and Serves, C. De (2001) 'Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe', 35, pp. 4629–4637.
- Jeffries, H. E. and Crouse, R. (1990) *Scientific and technical issues related to the application of incremental reactivity*. Available at: [https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as\\_sdt=0%2C5&q=jeffries+crouse+1990&btnG=](https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=jeffries+crouse+1990&btnG=) (Accessed: 17 April 2021).
- Jenkin, M. E. and Clemitshaw, K. C. (2000) 'Ozone and other secondary photochemical pollutants: Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer', *Atmospheric Environment*. Elsevier Science Ltd, pp. 2499–2527. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00478-1.
- Johnston, A. *et al.* (2017) 'Identification and characterisation of isoprene-degrading bacteria in an estuarine environment', *Environmental Microbiology*. Blackwell Publishing Ltd, 19(9), pp. 3526–3537. doi: 10.1111/1462-2920.13842.
- Kameyama, S. *et al.* (2011) 'Application of PTR-MS to an incubation experiment of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*', *Geochemical Journal*, 45, p. 355.
- Kanakidou, M. *et al.* (2000) 'Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. John Wiley & Sons, Ltd, 105(D7), pp. 9243–9354. doi: 10.1029/1999JD901148.
- Kanakidou, M. *et al.* (2005) 'Organic aerosol and global climate modelling: A review', *Atmospheric Chemistry and Physics*. European Geosciences Union, 5(4), pp. 1053–1123. doi: 10.5194/ACP-5-1053-2005.
- Karl, M. *et al.* (2009) 'A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models', *Biogeosciences*. Copernicus GmbH, 6(6), pp. 1059–1087. doi: 10.5194/bg-6-1059-2009.
- Kean, A. J. *et al.* (2002) 'Trends in exhaust emissions from in-use California light-duty vehicles, 1994–2001', in *SAE Technical Papers*. doi: 10.4271/2002-01-1713.
- Kempf, K. *et al.* (1996) 'Hydrocarbon emissions from spruce species using environmental chamber and branch enclosure methods', *Atmospheric Environment*. Pergamon Press Inc, 30(9), pp. 1381–1389. doi: 10.1016/1352-2310(95)00462-9.
- Kesselmeier, J. *et al.* (1997) 'Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms', *Atmospheric Environment*, 31, pp. 119–133. doi: 10.1016/S1352-2310(97)00079-4.
- Kesselmeier, J. *et al.* (2000) 'Atmospheric volatile organic compound (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia', *Atmospheric Environment*, 34, pp. 4063–4072. Available at: <https://www.ipen.br/biblioteca/2000/08324.pdf>.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M. (1999) 'An overview on Emission, Physiology and Ecology.pdf', *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, pp. 23–88. doi: 10.1023/A:1006127516791.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M. (1999) 'Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology', *Journal of Atmospheric Chemistry*. Springer, pp. 23–88. doi: 10.1023/A:1006127516791.
- Kettle, A. J. *et al.* (2001) 'Assessing the flux of different volatile sulfur gases from the ocean to the atmosphere', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. John Wiley & Sons, Ltd, 106(D11),

pp. 12193–12209. doi: 10.1029/2000JD900630.

Khan, M. A. H. *et al.* (2016) 'A modelling study of the atmospheric chemistry of DMS using the global model, STOCHEM-CRI', *Atmospheric Environment*. Elsevier Ltd, 127, pp. 69–79. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.12.028.

Kiene, R. P. (1996) 'Production of methanethiol from dimethylsulfoniopropionate in marine surface waters', *Marine Chemistry*, 54(1–2), pp. 69–83. doi: 10.1016/0304-4203(96)00006-0.

Kilgour, D. B. *et al.* (2021) 'Marine gas-phase sulfur emissions during an induced phytoplankton bloom', *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* doi: 10.5194/acp-2021-615.

Kloster, S. *et al.* (2006) *DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system-a global model study*, *Biogeosciences*. Available at: [www.biogeosciences.net/bg/3/29/](http://www.biogeosciences.net/bg/3/29/) (Accessed: 17 November 2020).

Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H. (2008) 'Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere', *Atmospheric Environment*. Pergamon, pp. 3593–3624. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003.

Lac, C. *et al.* (2018) 'Overview of the Meso-NH model version 5.4 and its applications', *Geoscientific Model Development*. Copernicus GmbH, 11(5), pp. 1929–1969. doi: 10.5194/gmd-11-1929-2018.

Lacaux, J. P. *et al.* (1992) 'Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the African equatorial forest', *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(4), pp. 541–551. doi: 10.1016/0960-1686(92)90167-J.

Lafore, J. P. *et al.* (1998) 'The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I: adiabatic formulation and control simulations', *Annales Geophysicae*. Copernicus GmbH, 16(1), pp. 90–109. doi: 10.1007/s00585-997-0090-6.

Lamb, B. *et al.* (1987) 'A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions', *Atmospheric Environment (1967)*. Elsevier, 21(8), pp. 1695–

1705. doi: 10.1016/0004-6981(87)90108-9.

Lana, A. *et al.* (2011) 'An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean', *Global Biogeochemical Cycles*. John Wiley & Sons, Ltd, 25(1), p. n/a-n/a. doi: 10.1029/2010GB003850.

Laothawornkitkul, J. *et al.* (2009) 'Biogenic volatile organic compounds in the Earth system: Tansley review', *New Phytologist*, 183(1), pp. 27–51. doi: 10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x.

Lawson, S. J. *et al.* (2020) 'Methanethiol, dimethyl sulfide and acetone over biologically productive waters in the southwest Pacific Ocean', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(5), pp. 3061–3078. doi: 10.5194/acp-20-3061-2020.

Leck, C. and Rodhe, H. (1991) 'Emissions of marine biogenic sulfur to the atmosphere of northern Europe', *Journal of Atmospheric Chemistry* 1991 12:1. Springer, 12(1), pp. 63–86. doi: 10.1007/BF00053934.

Lee, C. L. and Brimblecombe, P. (2016) 'Anthropogenic contributions to global carbonyl sulfide, carbon disulfide and organosulfides fluxes', *Earth-Science Reviews*. Elsevier, 160, pp. 1–18. doi: 10.1016/J.EARSCIREV.2016.06.005.

Lee, E., Chan, C. K. and Paatero, P. (1999) 'Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong', *Atmospheric Environment*, 33(19), pp. 3201–3212. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00113-2.

Leighton, P. (1961) 'Photochemistry of air pollution', in *American Journal of Public Health and the Nations Health*. Elsevier Science, p. 158. doi: 10.2105/ajph.52.5.878.

Leiva G, M. A. *et al.* (2013) 'A five-year study of particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and cerebrovascular diseases', *Environmental Pollution*. Elsevier, 181, pp. 1–6. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2013.05.057.

Leriche, M. *et al.* (2013) 'A cloud chemistry module for the 3-D cloud-resolving mesoscale model Meso-NH with application to idealized cases', *Geoscientific Model Development*, 6(4), pp. 1275–1298. doi: 10.5194/gmd-6-1275-2013.

- Lesouëf, D. *et al.* (2011) 'Numerical simulations of local circulations and pollution transport over Reunion Island', *Annales Geophysicae*, 29(1), pp. 53–69. doi: 10.5194/angeo-29-53-2011.
- Lesouëf, D. *et al.* (2013) 'Low Tropospheric Layers Over Reunion Island in Lidar-Derived Observations and a High-Resolution Model', *Boundary-Layer Meteorology*. Springer, 149(3), pp. 425–453. doi: 10.1007/s10546-013-9851-9.
- Li, B. *et al.* (2021) 'A comprehensive review on anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emission estimates in China: Comparison and outlook', *Environment International*. Elsevier Ltd, 156, p. 106710. doi: 10.1016/j.envint.2021.106710.
- 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*. Elsevier, 173(3), pp. 191–241. doi: 10.1016/s0168-1176(97)00281-4.
- Liss, P. S. and Slater, P. G. (no date) *Flux of Gases across the Air-Sea Interface*, *Nature*.
- Lo, J. C.-F., Yang, Z.-L. and Pielke, R. A. (2008) 'Assessment of three dynamical climate downscaling methods using the Weather Research and Forecasting (WRF) model', *Journal of Geophysical Research*, 113(D9). doi: 10.1029/2007jd009216.
- Logan, S. R. (1982) *The Origin and Status of the Arrhenius Equation*. UTC. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (Accessed: 1 May 2021).
- Loreto, F. and Schnitzler, J. P. (2010) 'Abiotic stresses and induced BVOCs', *Trends in Plant Science*. Elsevier Current Trends, pp. 154–166. doi: 10.1016/j.tplants.2009.12.006.
- Loreto, F. and Velikova, V. (2001) 'Isoprene produced by leaves protects the photosynthetic apparatus against ozone damage, quenches ozone products, and reduces lipid peroxidation of cellular membranes', *Plant Physiology*. American Society of Plant Biologists, 127(4), pp. 1781–1787. doi: 10.1104/pp.010497.
- Luo, G. and Yu, F. (2010) 'A numerical evaluation of global oceanic emissions of  $\alpha$ -pinene and isoprene', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 10(4), pp. 2007–2015. doi: 10.5194/acp-10-2007-2010.
- Mackie, A. E. and Wheatley, R. E. (1999) 'Effects and incidence of volatile organic compound interactions between soil bacterial and fungal isolates', *Soil Biology and Biochemistry*. Pergamon, 31(3), pp. 375–385. doi: 10.1016/S0038-0717(98)00140-0.
- Madronich, S. and Calvert, J. G. (1990) 'Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere', *Journal of Geophysical Research*. John Wiley & Sons, Ltd, 95(D5), pp. 5697–5715. doi: 10.1029/JD095iD05p05697.
- Mäki, M. *et al.* (2019) 'Boreal forest soil is a significant and diverse source of volatile organic compounds', *Plant and Soil*, 441(1–2), pp. 89–110. doi: 10.1007/s11104-019-04092-z.
- Mäki, M. (2019) 'Volatile organic compound fluxes from northern forest soils', *Dissertationes Forestales*, 2019(275). doi: 10.14214/df.275.
- Manley, S. L. (2002) 'Phytogenesis of halomethanes: A product of selection or a metabolic accident?', in *Biogeochemistry*. Springer, pp. 163–180. doi: 10.1023/A:1019859922489.
- Mannschreck, K. *et al.* (2004) *Atmospheric Chemistry and Physics Assessment of the applicability of NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> photostationary state to long-term measurements at the Hohenpeissenberg GAW Station, Germany*, *Atmos. Chem. Phys.* Available at: [www.atmos-chem-phys.org/acp/4/1265/](http://www.atmos-chem-phys.org/acp/4/1265/) (Accessed: 17 April 2021).
- Marandino, C. A. *et al.* (2007) 'Eddy correlation measurement of the air/sea flux of dimethylsulfide over the North Pacific Ocean', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 112(3). doi: 10.1029/2006JD007293.

- Masson, V. *et al.* (2003) 'A global database of land surface parameters at 1-km resolution in meteorological and climate models', *Journal of Climate*, 16(9), pp. 1261–1282. doi: 10.1175/1520-0442-16.9.1261.
- McGillis, W. R. *et al.* (2000) 'Water-air flux of dimethylsulfide', *Journal of Geophysical Research: Oceans*. John Wiley & Sons, Ltd, 105(C1), pp. 1187–1193. doi: 10.1029/1999JC900243.
- McKay, W. A. *et al.* (1996) 'Emissions of hydrocarbons from marine phytoplankton - Some results from controlled laboratory experiments', *Atmospheric Environment*. Elsevier Ltd, 30(14), pp. 2583–2593. doi: 10.1016/1352-2310(95)00433-5.
- Van Meeningen, Y. *et al.* (2016) 'BVOC emissions from English oak (*Quercus robur*) and European beech (*Fagus sylvatica*) along a latitudinal gradient', *Biogeosciences*, 13(21), pp. 6067–6080. doi: 10.5194/bg-13-6067-2016.
- Mekić, M. *et al.* (2018) 'Quantification of gas phase methyl iodide using H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> as the reagent ion in the PTR-MS technique', *International Journal of Mass Spectrometry*. Elsevier, 424, pp. 10–15. doi: 10.1016/j.ijms.2017.11.004.
- Mellouki, A., Wallington, T. J. and Chen, J. (2015) 'Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate'. doi: 10.1021/cr500549n.
- Meskhidze, N. *et al.* (2015) 'Quantifying environmental stress-induced emissions of algal isoprene and monoterpenes using laboratory measurements', *Biogeosciences*, 12(3), pp. 637–651. doi: 10.5194/bg-12-637-2015.
- Meskhidze, N. and Nenes, A. (2006) 'Phytoplankton and cloudiness in the southern ocean', *Science*. American Association for the Advancement of Science, 314(5804), pp. 1419–1423. doi: 10.1126/science.1131779.
- Michoud, V. *et al.* (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, pp. 8837–8865. doi: 10.5194/acp-17-8837-2017.
- Millet, D. B. *et al.* (2008) 'New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol', *Atmospheric Chemistry and Physics*. European Geosciences Union, 8(23), pp. 6887–6905. doi: 10.5194/acp-8-6887-2008.
- Millet, D. B. *et al.* (2010) 'Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(7), pp. 3405–3425. doi: 10.5194/acp-10-3405-2010.
- Misztal, P. K. *et al.* (2015) 'Atmospheric benzenoid emissions from plants rival those from fossil fuels', *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 5(June), pp. 1–10. doi: 10.1038/srep12064.
- Mohd Hanif, N. *et al.* (2021) 'Ambient volatile organic compounds in tropical environments: Potential sources, composition and impacts – A review', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 285(June), p. 131355. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131355.
- Molina, M. J. and Rowland, F. S. (1974) 'Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone', *Nature* 1974 249:5460. Nature Publishing Group, 249(5460), pp. 810–812. doi: 10.1038/249810a0.
- Monson, R. K. *et al.* (1992) 'Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature', *Plant Physiology*, 98(3), pp. 1175–1180. doi: 10.1104/pp.98.3.1175.
- Monson, R. K. *et al.* (2013) 'Why only some plants emit isoprene', *Plant, Cell and Environment*, 36(3), pp. 503–516. doi: 10.1111/pce.12015.
- Monti, P. *et al.* (2002) 'Observations of flow and turbulence in the nocturnal boundary layer over a slope', *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59(17), pp. 2513–2534. doi: 10.1175/1520-0469(2002)059<2513:OOFATI>2.0.CO;2.
- Moore, R. M. and Groszko, W. (1999) 'Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere', *Journal of Geophysical Research: Oceans*. Blackwell Publishing Ltd, 104(C5), pp. 11163–11171. doi: 10.1029/1998jc900073.
- Moreau, S. *et al.* (2017) 'Eddy-induced carbon

- transport across the Antarctic Circumpolar Current', *Global Biogeochemical Cycles*. Blackwell Publishing Ltd, 31(9), pp. 1368–1386. doi: 10.1002/2017GB005669.
- Mouchel-Vallon, C. *et al.* (2017) 'CLEPS 1.0: A new protocol for cloud aqueous phase oxidation of VOC mechanisms', *Geoscientific Model Development*. Copernicus GmbH, 10(3), pp. 1339–1362. doi: 10.5194/gmd-10-1339-2017.
- Mouillot, F. *et al.* (2006) 'Global carbon emissions from biomass burning in the 20th century', *Geophysical Research Letters*, 33(1). doi: 10.1029/2005GL024707.
- Moukhtar, S. *et al.* (2005) 'Monoterpene emissions from Beech (*Fagus sylvatica*) in a French forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale', *Atmospheric Environment*, 39(19), pp. 3535–3547. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.02.031.
- Moukhtar, S. *et al.* (2006) 'Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) emissions from *Abies alba* in a French forest', *Science of the Total Environment*, 354(2–3), pp. 232–245. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.044.
- Müller, J.-F. (1992) 'Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases', *Journal of Geophysical Research*. John Wiley & Sons, Ltd, 97(D4), p. 3787. doi: 10.1029/91JD02757.
- Murray, L. T. *et al.* (2014) 'Factors controlling variability in the oxidative capacity of the troposphere since the Last Glacial Maximum', *Atmos. Chem. Phys*, 14, pp. 3589–3622. doi: 10.5194/acp-14-3589-2014.
- Mutzel, A. *et al.* (2016) 'Monoterpene SOA - Contribution of first-generation oxidation products to formation and chemical composition', *Atmospheric Environment*. Elsevier Ltd, 130, pp. 136–144. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.10.080.
- Na, K. (2006) 'Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel', *Journal of Environmental Management*. Academic Press, 81(4), pp. 392–398. doi: 10.1016/j.jenvman.2005.11.004.
- Nash T. (1953) 'The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction', *The Biochemical journal*, 55(1947), pp. 416–421.
- Ng, N. L. *et al.* (2007) 'Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(14), pp. 3909–3922. doi: 10.5194/acp-7-3909-2007.
- Nightingale, P. D. (1991) *Low molecular weight halocarbons in seawater. Ph.D. thesis*. University of East Anglia.
- Northway, M. J. *et al.* (2004) 'Evaluation of the role of heterogeneous oxidation of alkenes in the detection of atmospheric acetaldehyde', *Atmospheric Environment*. Pergamon, 38(35), pp. 6017–6028. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.06.039.
- Novak, G. A. and Bertram, T. H. (2020) 'Reactive VOC Production from Photochemical and Heterogeneous Reactions Occurring at the Air–Ocean Interface'. doi: 10.1021/acs.accounts.0c00095.
- Nowak, D. J. *et al.* (2000) '1-s2.0-S1352231099003945-main.pdf', 34.
- Paatero, P. and Tapper, U. (1994) 'Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values', *Environmetrics*. John Wiley & Sons, Ltd, 5(2), pp. 111–126. doi: 10.1002/env.3170050203.
- Pacyna, J. M. and Graedel, T. E. (1995) 'Atmospheric Emissions Inventories: Status and Prospects', *Annual Review of Energy and the Environment*. Annual Reviews, 20(1), pp. 265–300. doi: 10.1146/annurev.eg.20.110195.001405.
- Paoletti, E. (2009) 'Ozone and urban forests in Italy', *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 157(5), pp. 1506–1512. doi: 10.1016/j.envpol.2008.09.019.
- Parra, R., Gassó, S. and Baldasano, J. M. (2004) 'Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of

- Catalonia, Spain', *Science of the Total Environment*, 329(1–3), pp. 241–259. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.03.005.
- Pfister, G. G. *et al.* (2008) 'Analysis of the Summer 2004 ozone budget over the United States using Intercontinental Transport Experiment Ozone Network Study (IONS) observations and Model of Ozone and Related Tracers (MOZART-4) simulations', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. John Wiley & Sons, Ltd, 113(D23), p. 23306. doi: 10.1029/2008JD010190.
- Phandee, S. and Buapet, P. (2018) 'Photosynthetic and antioxidant responses of the tropical intertidal seagrasses *Halophila ovalis* and *Thalassia hemprichii* to moderate and high irradiances', *Botanica Marina*. Walter de Gruyter GmbH, 61(3), pp. 247–256. doi: 10.1515/bot-2017-0084.
- Pinty, J.-P. and Jabouille, P. (1998) 'A mixed-phase cloud parameterization for use in a mesoscale non-hydrostatic model: Simulations of a squall line and of orographic precipitation', *In Proceedings of the AMS conference on cloud physics*, pp. 217–220.
- Planche, C. *et al.* (2017) 'Spatial and temporal CCN variations in convection-permitting aerosol microphysics simulations in an idealised marine tropical domain', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 17(5), pp. 3371–3384. doi: 10.5194/acp-17-3371-2017.
- Platt, U. and Heintz, F. (1994) 'Nitrate Radicals in Tropospheric Chemistry', *Israel Journal of Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 34(3–4), pp. 289–300. doi: 10.1002/IJCH.199400033.
- Poisson, N., Kanakidou, M. and Crutzen, P. J. (2000) 'Impact of Non-Methane Hydrocarbons on Tropospheric Chemistry and the Oxidizing Power of the Global Troposphere: 3-Dimensional Modelling Results', *Journal of Atmospheric Chemistry* 2000 36:2. Springer, 36(2), pp. 157–230. doi: 10.1023/A:1006300616544.
- Pokorska, O. *et al.* (2012) 'Emissions of biogenic volatile organic compounds from *Fraxinus excelsior* and *Quercus robur* under ambient conditions in Flanders (Belgium)', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Taylor & Francis Group, 92(15), pp. 1729–1741. doi: 10.1080/03067319.2011.581757.
- Pokorska, Olga *et al.* (2012) 'Isoprene and terpenoid emissions from *Abies alba*: Identification and emission rates under ambient conditions', *Atmospheric Environment*, 59, pp. 501–508. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.04.061.
- Prinn, R. G. *et al.* (1995) 'Atmospheric trends and lifetime of CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> and global OH concentrations', *Science*. American Association for the Advancement of Science, pp. 187–192. doi: 10.1126/science.269.5221.187.
- Quinn, P. K. and Bates, T. S. (2011) 'The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions', *Nature*. Nature Publishing Group, pp. 51–56. doi: 10.1038/nature10580.
- Randriambelo, T., Baray, J. L. and Baldy, S. (2000) 'Effect of biomass burning, convective venting, and transport on tropospheric ozone over the Indian Ocean: Reunion Island field observations', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 105(D9), pp. 11813–11832. doi: 10.1029/1999JD901097.
- Read, K. A. *et al.* (2012) 'Multiannual Observations of Acetone, Methanol, and Acetaldehyde in Remote Tropical Atlantic Air: Implications for Atmospheric OVOC Budgets and Oxidative Capacity', *Environmental Science and Technology*. American Chemical Society, 46(20), pp. 11028–11039. doi: 10.1021/ES302082P.
- Reimann, S. and Lewis, A. C. (2007) *Anthropogenic VOC, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. doi: 10.1002/9780470988657.
- Ren, Y. *et al.* (2020) 'Kinetic and product studies of the reactions of NO<sub>3</sub> with a series of unsaturated organic compounds', *Journal of Environmental Sciences (China)*. Chinese Academy of Sciences, 95, pp. 111–120. doi: 10.1016/j.jes.2020.03.022.
- Renard, P. *et al.* (2020) 'Classification of Clouds Sampled at the Puy de Dôme Station (France) Based on Chemical Measurements and Air Mass History Matrices', *Atmosphere*. MDPI AG, 11(7), p. 732. doi: 10.3390/atmos11070732.

- Renard, P. *et al.* (2021) 'Free amino acids measurements in cloud water at the puy de Dôme station', *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* Available at: <https://acp.copernicus.org/preprints/acp-2021-576/> (Accessed: 26 August 2021).
- Richards, L. W. (1983) 'Comments on the oxidation of NO<sub>2</sub> to nitrate—day and night', *Atmospheric Environment (1967)*. Elsevier, 17(2), pp. 397–402. doi: 10.1016/0004-6981(83)90057-4.
- Rinnan, R. and Albers, C. N. (2020) 'Soil Uptake of Volatile Organic Compounds: Ubiquitous and Underestimated?', *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. Blackwell Publishing Ltd, 125(6), p. e2020JG005773. doi: 10.1029/2020JG005773.
- Rinne, H. J. I. *et al.* (2002) 'Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature', *Atmospheric Environment*. Pergamon, 36(14), pp. 2421–2426. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00523-4.
- Rocco, M. *et al.* (2020) 'Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island', *Atmosphere*. MDPI AG, 11(2), p. 140. doi: 10.3390/atmos11020140.
- Rocco, M. *et al.* (2021) 'Oceanic phytoplankton are a potentially important source of benzenoids to the remote marine atmosphere', *Communications Earth & Environment*, 2(1), p. 175. doi: 10.1038/s43247-021-00253-0.
- Rolph, G., Stein, A. and Stunder, B. (2017) 'Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY', *Environmental Modelling and Software*. Elsevier Ltd, 95, pp. 210–228. doi: 10.1016/j.envsoft.2017.06.025.
- Rosanka, S. *et al.* (2021) 'Oxidation of low-molecular-weight organic compounds in cloud droplets: Development of the Jülich Aqueous-phase Mechanism of Organic Chemistry (JAMOC) in CAABA/MECCA (version 4.5.0)', *Geoscientific Model Development*. Copernicus GmbH, 14(6), pp. 4103–4115. doi: 10.5194/GMD-14-4103-2021.
- Rose, C. *et al.* (2018) 'Modeling the partitioning of organic chemical species in cloud phases with CLEPS (1.1)', *Atmos. Chem. Phys*, 18, pp. 2225–2242. doi: 10.5194/acp-18-2225-2018.
- Rumchev, K., Brown, H. and Spickett, J. (2007) 'Volatile organic compounds: Do they present a risk to our health?', *Reviews on Environmental Health*, pp. 39–55. doi: 10.1515/REVEH.2007.22.1.39.
- Ryan, A. *et al.* (2009) 'Defining hybrid poplar (*Populus deltoides* x *Populus trichocarpa*) tolerance to ozone: Identifying key parameters', *Plant, Cell and Environment*. John Wiley & Sons, Ltd, 32(1), pp. 31–45. doi: 10.1111/j.1365-3040.2008.01897.x.
- Saiz-Lopez, A. *et al.* (2011) 'Atmospheric Chemistry of Iodine', *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 112(3), pp. 1773–1804. doi: 10.1021/CR200029U.
- Saiz-Lopez, A. *et al.* (2012) 'Atmospheric Chemistry of Iodine', *Chem. Rev*, 112, pp. 1773–1804. doi: 10.1021/cr200029u.
- Saltzman, E. S. *et al.* (1993) 'Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water', *Journal of Geophysical Research*, 98(C9). doi: 10.1029/93JC01858.
- Sander, R. (2014) 'Compilation of Henry's law constants, version 3.99', *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 14, pp. 29615–30521. doi: 10.5194/acpd-14-29615-2014.
- Sauvage, S. *et al.* (2009) 'Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas', *Atmospheric Environment*, 43(15), pp. 2430–2441. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.001.
- Schär, C. (2002) 'Mesoscale mountains and the larger-scale atmospheric dynamics: A review', *International Geophysics*. Academic Press, 83(C), pp. 29–42. doi: 10.1016/S0074-6142(02)80155-3.
- Schlundt, C. *et al.* (2017) 'Oxygenated volatile organic carbon in the western Pacific convective center: ocean cycling, air-sea gas exchange and atmospheric transport', *Atmos. Chem. Phys*, 17, pp. 10837–10854. doi: 10.5194/acp-17-10837-2017.

- Schmidt, G. (2018) *Etude de l'impact de la nature et de la préparation du combustible utilisé par des appareils domestiques de chauffage au bois sur la pollution atmosphérique particulaire*. Université de Haute Alsace-Mulhouse. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02537164> (Accessed: 1 May 2021).
- von Schneidemesser, E., Monks, P. S. and Plass-Duelmer, C. (2010) 'Global comparison of VOC and CO observations in urban areas', *Atmospheric Environment*, 44(39), pp. 5053–5064. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.010.
- Schneider, S. R. *et al.* (2019) 'Formation of Secondary Organic Aerosol from the Heterogeneous Oxidation by Ozone of a Phytoplankton Culture'. doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00201.
- Schnitzler, J.-P. *et al.* (2004) 'Contribution of Different Carbon Sources to Isoprene Biosynthesis in Poplar Leaves', *Plant Physiology*. Oxford Academic, 135(1), pp. 152–160. doi: 10.1104/PP.103.037374.
- Seco, R., Peñuelas, J. and Filella, I. (2007) 'Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations', *Atmospheric Environment*, 41(12), pp. 2477–2499. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.029.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2016) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*.
- Sellegri, K. *et al.* (2021) 'Sea2Cloud R/V Tangaroa voyage: from biogenic emission fluxes to Cloud properties in the South Western Pacific', *in preparation for BAMS*.
- Sharkey, T. D., Wiberley, A. E. and Donohue, A. R. (2008) 'Isoprene emission from plants: Why and how', *Annals of Botany*, pp. 5–18. doi: 10.1093/aob/mcm240.
- Shaw, S. L., Gantt, B. and Meskhidze, N. (2010) 'Production and Emissions of Marine Isoprene and Monoterpenes: A Review', *Advances in Meteorology*. Hindawi Limited, 2010, pp. 1–24. doi: 10.1155/2010/408696.
- Shiraiwa, M. and Seinfeld, J. H. (2012) 'Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning', *Geophysical Research Letters*. Blackwell Publishing Ltd, 39(24). doi: 10.1029/2012GL054008.
- Sicard, P. *et al.* (2021) 'High spatial resolution WRF-Chem model over Asia: Physics and chemistry evaluation', *Atmospheric Environment*, 244, p. 118004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118004>.
- Sillman, S. (2002) 'Some theoretical results concerning O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry and NO<sub>x</sub>-VOC indicators', *Journal of Geophysical Research*. Blackwell Publishing Ltd, 107(D22), p. 4659. doi: 10.1029/2001JD001123.
- Simó, R. and Dachs, J. (2002) 'Global ocean emission of dimethylsulfide predicted from biogeophysical data', *Global Biogeochemical Cycles*. American Geophysical Union, 16(4), pp. 26-1-26–10. doi: 10.1029/2001GB001829.
- Simon, V., Luchetta, L. and Torres, L. (2001) 'Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem', *Atmospheric Environment*, 35(SUPPL. 1). doi: 10.1016/S1352-2310(00)00565-3.
- Simpson, D. *et al.* (1995) 'Biogenic emissions in Europe 1. uncertainties emissions', *Journal of Geophysical Research*, 100(D11).
- Sindelarova, K. *et al.* (2014) 'Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17), pp. 9317–9341. doi: 10.5194/acp-14-9317-2014.
- Sindelarova, Katerina *et al.* (2014) 'Atmospheric Chemistry and Physics', *European Geosciences Union*, 14, pp. 9317–9341. doi: 10.5194/acp-14-9317.
- Singh, H. B. *et al.* (1994) 'Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks', *Journal of Geophysical Research*. American Geophysical Union (AGU), 99(D1), p. 1805. doi: 10.1029/93jd00764.
- Singh, H. B. *et al.* (2003) 'Oxygenated volatile

organic chemicals in the oceans: Inferences and implications based on atmospheric observations and air-sea exchange models', *Geophysical Research Letters*. American Geophysical Union (AGU), 30(16), p. 1862. doi: 10.1029/2003gl017933.

Sinha, P. *et al.* (2003) 'Distributions of trace gases and aerosols during the dry biomass burning season in southern Africa', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 108(17), p. 4536. doi: 10.1029/2003jd003691.

Sinha, V. *et al.* (2007) 'Air-sea fluxes of methanol, acetone, acetaldehyde, isoprene and DMS from a Norwegian fjord following a phytoplankton bloom in a mesocosm experiment', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(3), pp. 739–755. doi: 10.5194/acp-7-739-2007.

Sivia, S. G. *et al.* (2014) 'Simulations and parameterisation of shallow volcanic plumes of Piton de la Fournaise, La Réunion Island using Méso-NH version 4-9-3', *Geoscientific Model Development Discussions*, 7(6), pp. 8361–8397. doi: 10.5194/gmdd-7-8361-2014.

Song, C. *et al.* (2020) 'Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from gasoline- and liquified natural gas (LNG)-fueled vehicles in tunnel studies', *Atmospheric Environment*. Elsevier Ltd, 234, p. 117626. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117626.

Spivakovsky, C. M. *et al.* (2000) 'Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 105(D7), pp. 8931–8980. doi: 10.1029/1999JD901006.

Srikanta Dani, K. G. *et al.* (2017) 'Relationship between isoprene emission and photosynthesis in diatoms, and its implications for global marine isoprene estimates', *Marine Chemistry*. Elsevier B.V., 189, pp. 17–24. doi: 10.1016/j.marchem.2016.12.005.

Stahl, P. D. and Parkin, T. B. (1996) 'Microbial Production of Volatile Organic Compounds in Soil Microcosms', *Soil Science Society of America Journal*. Wiley, 60(3), pp. 821–828. doi:

10.2136/sssaj1996.03615995006000030020x.

Stein, A. F. *et al.* (2015) 'Noaa's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system', *Bulletin of the American Meteorological Society*. American Meteorological Society, pp. 2059–2077. doi: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.

Steinbacher, M. *et al.* (2007) 'Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement techniques', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(11), pp. 1–13. doi: 10.1029/2006JD007971.

Steinbrecher, R. *et al.* (1999) 'A Revised Parameterisation for Emission Modelling of Isoprenoids for Boreal Plants', (3).

Steinbrecher, R. and Ziegler, H. (1997) 'Monoterpene production by trees', *Trees: contributions to modern tree physiology*, pp. 119–138. Available at: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201302876352> (Accessed: 8 August 2021).

Steiner, A. H. and Goldstein, A. L. (2007) 'Biogenic VOCs', in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing Ltd, pp. 82–128. doi: 10.1002/9780470988657.ch3.

Stemmler, K. *et al.* (2005) 'Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: Results from a highway tunnel study', *Atmospheric Environment*. Pergamon, 39(6), pp. 1009–1018. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.10.010.

STILES, W. (1946) *Plant physiology.*, *Science progress*. doi: 10.1017/9781108486392.

Stotzky, G., Schenck, S. and Papavizas, G. C. (1976) 'Volatile organic compounds and microorganisms', *Critical Reviews in Microbiology*. Informa Healthcare, 4(4), pp. 333–382. doi: 10.3109/10408417609102303.

Stull, R. B. (1988) 'Mean Boundary Layer Characteristics', in *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Springer Netherlands, pp. 1–27. doi: 10.1007/978-94-009-3027-8\_1.

Taraborrelli, D. *et al.* (2012) 'Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical

forests', *Nature Geoscience* 2012 5:3. Nature Publishing Group, 5(3), pp. 190–193. doi: 10.1038/ngeo1405.

Thera, B. T. P. *et al.* (2019) 'Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(23), pp. 15131–15156. doi: 10.5194/acp-19-15131-2019.

Thompson, C. *et al.* (2021) 'Projected characteristic changes of a typical tropical cyclone under climate change in the Southwest Indian Ocean', *Atmosphere*. MDPI AG, 12(2), p. 232. doi: 10.3390/atmos12020232.

Tie, X. *et al.* (2007) 'Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study', *Atmospheric Environment*, 41(9), pp. 1989–2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.053>.

Tollsten, L. and Müller, P. M. (1996) 'Volatile organic compounds emitted from beech leaves', *Phytochemistry*, 43(4), pp. 759–762. doi: 10.1016/0031-9422(96)00272-5.

Tost, H. *et al.* (2006) 'Technical note: A new comprehensive SCAVenging submodel for global atmospheric chemistry modelling', *Atmospheric Chemistry and Physics*. European Geosciences Union, 6(3), pp. 565–574. doi: 10.5194/ACP-6-565-2006.

Tsigaridis, K. and Kanakidou, M. (2003) 'Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(5), pp. 1849–1869. doi: 10.5194/acp-3-1849-2003.

Tulet, P. *et al.* (2010) 'Mixing of dust aerosols into a mesoscale convective system. Generation, filtering and possible feedbacks on ice anvils', *Atmospheric Research*. Elsevier, 96(2–3), pp. 302–314. doi: 10.1016/j.atmosres.2009.09.011.

Tulet, P. and Villeneuve, N. (2011) 'Large scale modeling of the transport, chemical transformation and mass budget of the sulfur emitted during the April 2007 eruption of Piton de

la Fournaise', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9), pp. 4533–4546. doi: 10.5194/acp-11-4533-2011.

Tyndall, G. S. *et al.* (2001) 'Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 106(D11), pp. 12157–12182. doi: 10.1029/2000JD900746.

Uitz, J. *et al.* (2010) 'Phytoplankton class-specific primary production in the world's oceans: Seasonal and interannual variability from satellite observations', *Global Biogeochemical Cycles*, 24(3). doi: 10.1029/2009GB003680.

Uysal, N. and Schapira, R. M. (2003) 'Effects of ozone on lung function and lung diseases', *Current Opinion in Pulmonary Medicine*, 9(2), pp. 144–150. doi: 10.1097/00063198-200303000-00009.

VanReken, T. M. *et al.* (2005) 'Cloud condensation nucleus activation properties of biogenic secondary organic aerosol', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 110(7), pp. 1–9. doi: 10.1029/2004JD005465.

Venzac, H. *et al.* (2009) 'Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France', *Atmospheric Chemistry and Physics*. European Geosciences Union, 9(4), pp. 1465–1478. doi: 10.5194/acp-9-1465-2009.

Vérèmes, H. *et al.* (2016) 'Multiple subtropical stratospheric intrusions over Reunion Island: Observational, Lagrangian, and Eulerian numerical modeling approaches', *Journal of Geophysical Research*, 121(24), pp. 14414–14432. doi: 10.1002/2016JD025330.

Verreyken, B. *et al.* (2020) 'Characterisation of African biomass burning plumes and impacts on the atmospheric composition over the south-west Indian Ocean', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 20(23), pp. 14821–14845. doi: 10.5194/acp-20-14821-2020.

Verreyken, B. *et al.* (2021) 'Measurement report: Source apportionment of volatile organic compounds at the remote high-altitude Maïdo observatory', *Atmospheric Chemistry and Physics*

*Discussions*, pp. 1–37. doi: 10.5194/acp-2021-124.

Verreyken, B., Brioude, J. and Evan, S. (2019) 'Development of turbulent scheme in the FLEXPART-AROME v1.2.1 Lagrangian particle dispersion model', *Geoscientific Model Development*. Copernicus GmbH, 12(10), pp. 4245–4259. doi: 10.5194/gmd-12-4245-2019.

Vigouroux, C. *et al.* (2012) 'Atmospheric Chemistry and Physics FTIR time-series of biomass burning products (HCN, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, and HCOOH) at Reunion Island (21 • S, 55 • E) and comparisons with model data', *Atmos. Chem. Phys.*, 12, pp. 10367–10385. doi: 10.5194/acp-12-10367-2012.

Vione, D. *et al.* (2003) 'The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: A review', *Annali di Chimica*, 93(4), pp. 477–488.

Vlasenko, A. *et al.* (2009) 'Measurements of VOCs by proton transfer reaction mass spectrometry at a rural Ontario site: Sources and correlation to aerosol composition', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(21). doi: 10.1029/2009JD012025.

Vrekoussis, M. *et al.* (2004) *Atmospheric Chemistry and Physics Role of the NO<sub>3</sub> radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign*, *Atmos. Chem. Phys.* Available at: [www.atmos-chem-phys.org/acp/4/169/](http://www.atmos-chem-phys.org/acp/4/169/) (Accessed: 8 May 2021).

Wang, J., Zhang, C. and Zhou, J. (2019) 'Determination and Characteristic Analysis of Atmospheric Non-Methane Hydrocarbons in a Regional Hub City of North China Plain', *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 223, p. 012052. doi: 10.1088/1755-1315/223/1/012052.

Wang, S. *et al.* (2020) 'Global Atmospheric Budget of Acetone: Air-Sea Exchange and the Contribution to Hydroxyl Radicals', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. Blackwell Publishing Ltd, 125(15), p. e2020JD032553. doi: 10.1029/2020JD032553.

Wang, Y. *et al.* (2012) 'Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Wang, Y. *et al.* (2012) "Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS)", in *Mass Spectrometry Handbook*, pp. 605–630. doi: 10.1002/9781118180730.ch28.', in *Mass Spectrometry Handbook*, pp. 605–630. doi: 10.1002/9781118180730.ch28.

Wanninkhof, R. (2014) 'Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited', *Limnology and Oceanography: Methods*. American Society of Limnology and Oceanography Inc., 12(JUN), pp. 351–362. doi: 10.4319/LOM.2014.12.351.

Warneke, C. *et al.* (2000) 'Biogenic emission measurement and inventories determination of biogenic emissions in the eastern United States and Texas and comparison with biogenic emission inventories', *J. Geophys. Res.*, 115, pp. 0–18. doi: 10.1029/2009JD012445.

Warneke, C. *et al.* (2001) 'Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison', *International Journal of Mass Spectrometry*, 207(3), pp. 167–182. doi: 10.1016/S1387-3806(01)00366-9.

Watson, A. J. and Liss, P. S. (1998) 'Marine biological controls on climate via the carbon and sulphur geochemical cycles', *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. Royal Society, 353(1365), pp. 41–51. doi: 10.1098/rstb.1998.0189.

Whiteman, D. D. (2000) *Mountain Meteorology: Fundamentals and Applications*, Oxford University Press. Available at: [https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=Mz\\_7qLK5hQcC&oi=fnd&pg=PA3&dq=Whitemann,+C.+D.+\(2000\).+Mountain+meteorology+:+fundamentals+and+applications.+Oxford+University+Press.&ots=6Y2cwvrLZ9&sig=u9Hr0xK2-YoTPQSLMO8Hi180-G0#v=onepage&q=Whitemann%2C%20C.%20D.](https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=Mz_7qLK5hQcC&oi=fnd&pg=PA3&dq=Whitemann,+C.+D.+(2000).+Mountain+meteorology+:+fundamentals+and+applications.+Oxford+University+Press.&ots=6Y2cwvrLZ9&sig=u9Hr0xK2-YoTPQSLMO8Hi180-G0#v=onepage&q=Whitemann%2C%20C.%20D.) (Accessed: 8 May 2021).

Williams, T. L., Adams, N. G. and Babcock, L. M. (1998) 'Selected ion flow tube studies of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.1</sub> reactions with sulfides and thiols',

*International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. Elsevier, 172(1–2), pp. 149–159. doi: 10.1016/S0168-1176(97)00081-5.

Wirgot, N. *et al.* (2019) 'Metabolic modulations of *Pseudomonas graminis* in response to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in cloud water', *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 9(1), pp. 1–14. doi: 10.1038/s41598-019-49319-2.

Wohl, C. *et al.* (2020) 'Underway seawater and atmospheric measurements of volatile organic compounds in the Southern Ocean', *Biogeosciences*. Copernicus GmbH, 17(9), pp. 2593–2619. doi: 10.5194/bg-17-2593-2020.

Yamagata, T. *et al.* (2004) 'Coupled ocean-atmosphere variability in the tropical Indian ocean', *Geophysical Monograph Series*, 147, pp. 189–211. doi: 10.1029/147GM12.

Yáñez-Serrano, A. M. *et al.* (2016) 'Atmospheric mixing ratios of methyl ethyl ketone (2-butanone) in tropical, boreal, temperate and marine environments', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(17), pp. 10965–10984. doi: 10.5194/acp-16-10965-2016.

Yáñez-Serrano, A. M. *et al.* (2020) 'Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change', *Global Change Biology*, 26(9), pp. 4722–4751. doi: 10.1111/gcb.15185.

Yassaa, N. *et al.* (2006) 'Development and application of a headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry method for the determination of dimethylsulfide emitted by eight marine phytoplankton species', *Limnology and Oceanography: Methods*. American Society of Limnology and Oceanography Inc., 4(10), pp. 374–381. doi: 10.4319/lom.2006.4.374.

Ylisirniö, A. *et al.* (2020) 'Composition and volatility of secondary organic aerosol (SOA) formed from oxidation of real tree emissions compared to simplified volatile organic compound (VOC) systems', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 20(9), pp. 5629–5644. doi: 10.5194/acp-20-5629-2020.

Yokelson, R. J. *et al.* (2008) *The tropical forest and*

*fire emissions experiment: laboratory fire measurements and synthesis of campaign data*, *Atmos. Chem. Phys.* Available at: [www.atmos-chem-phys.net/8/3509/2008/](http://www.atmos-chem-phys.net/8/3509/2008/) (Accessed: 1 May 2021).

Yu, Z. and Li, Y. (2021) 'Marine volatile organic compounds and their impacts on marine aerosol—A review', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 768(1088), p. 145054. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145054.

Yuan, B. *et al.* (2012) 'Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 117 (D24)(24). doi: 10.1029/2012JD018236.

Yuan, Z. *et al.* (2009) 'Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing', *J. Geophys. Res.*, 114, pp. 0–15. doi: 10.1029/2008JD011190.

Zardi, D. and Rotach, M. W. (2021) 'Transport and Exchange Processes in the Atmosphere over Mountainous Terrain: Perspectives and Challenges for Observational and Modelling Systems, from Local to Climate Scales'. doi: 10.3390/atmos12020199.

Zhai, X. *et al.* (2018) 'Distribution and sea-air fluxes of biogenic gases and relationships with phytoplankton and nutrients in the central basin of the South China Sea during summer', *Marine Chemistry*. Elsevier, 200, pp. 33–44. doi: 10.1016/J.MARCHEM.2018.01.009.

Zhang, M. *et al.* (2021) 'Sensitivity of different BVOC emission schemes in WRF-Chem(v3.6) to vegetation distributions and its impacts over East China', *Geoscientific Model Development Discussions*, 2021, pp. 1–46. doi: 10.5194/gmd-2021-29.

Zheng, B. *et al.* (2021) 'Mapping anthropogenic emissions in China at 1 km spatial resolution and its application in air quality modeling', *Science Bulletin*, 66(6), pp. 612–620. doi: 10.1016/j.scib.2020.12.008.

Zhou, X. and Mopper, K. (1997) 'Photochemical production of low-molecular-weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange', *Marine Chemistry*. Elsevier, 56(3–4), pp. 201–213. doi: 10.1016/S0304-4203(96)00076-X.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX



## LISTE DES ILLUSTRATIONS

### CHAPITRE I :

Figure I- 1 : Schéma des échanges de COVs entre le sol et l'air (adapté de Rinnan and Albers, 2020) .....	26
Figure I- 2 : Schéma des émissions de COVs au-dessus de l'océan (repris de Novak and Bertram, 2020). .....	29
Figure I- 3 : Evolution de la concentration en DMS et en isoprène en fonction de la latitude et de la population en phytoplancton d'après (Dani and Loreto, 2017). .....	30
Figure I- 4 : Réaction d'oxydation d'un COV et ses produits d'après (Kroll et Seinfeld, 2008). Les flèches noires larges correspondent à des réactions qui peuvent mener à une diminution de la volatilité ; et les flèches grises, à une augmentation de la volatilité. ....	32
Figure I- 5: Production d'ozone suite à l'oxydation des COVs, réaction des RO <sub>x</sub> avec les NO <sub>x</sub> , cycle de Leighton. ....	34
Figure I- 6: Isoplèthes : taux d'ozone en fonction de la concentration en NO <sub>x</sub> et en COVs dans l'atmosphère (Jenkin et Clemitshaw, 2000). ....	34
Figure I- 7 : Evolution de la couche limite atmosphérique (CLA) au cours du temps, d'après (Stull, 1988) et adapté par (Isabelle, 2014). ....	39
Figure I- 8: Différents phénomènes de transport des masses d'air : brises de mer et de terre, vent anabatiques et catabatiques faisant partie des brises de montagne. ....	41
Figure I- 9: a) Exemple de rétro-trajectoires CAT d'après (Renard et al., 2020). B) Exemple de simulation de méso-NH du flux d'aérosols en $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ provenant de la mer dans un cyclone. ....	42
Figure I- 10: Carte du monde avec les différents sites de mesures de COVs durant cette thèse. Source : Géoportail, Visualisation cartographique - Géoportail (geoportail.gouv.fr), accès le 14/06/2021. ....	45
Figure I- 11 : Sites de mesures durant FARCE 2015 d'après (Duflot et al., 2019). ....	49
Figure I- 12 : Comparaison des concentrations annuelles de COVs au puy de Dôme, Hohenpeissenberg et au Mont Cimone. ....	60
Figure I- 13 : Potentiel hydriques normaux (état de bonne santé de la plante de la racine jusqu'aux feuilles et photo d'une chambre à pression. ....	61

## CHAPITRE II :

Figure II- 1 : Représentation schématique du fonctionnement du PTR-MS d'après (Wang et al., 2012). HC= Hollow-Cathode discharge source, SD= Source Drift region. ....	75
Figure II- 2 : Représentation schématique de la trajectoire des ions dans un quadripôle. ....	77
Figure II- 3: Représentation schématique d'une cartouche TENAX TA. ....	79
Figure II- 4 : Schéma du parcours des COVs dans les étapes de désorption des cartouches.....	80
Figure II- 5 : Mécanisme simplifié de la réaction de Hantzsch. ....	82
Figure II- 6 : Diagramme d'Ishikawa permettant d'évaluer les causes d'incertitudes sur la mesure de la concentration ( <a href="http://bazin-conseil.fr/validation-de-methodes.html">http://bazin-conseil.fr/validation-de-methodes.html</a> , consulté le 22/06/2021).....	86
Figure II- 7 : Méthodologie d'application du PMF .....	92

## CHAPITRE III :

Figure III- 1 : Situation géographique de l'île de la Réunion et focus sur les différents sites de mesures des campagnes OCTAVE (sites en vert) et BIO-MAÏDO (sites en bleu et blanc avec mesures de COVs).....	101
Figure III- 2: Carte postale des sites de mesures durant les campagnes OCTAVE et BIO-MAÏDO. ....	105

### Partie 1 : Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island

Figure III-1- 1 : Situation map showing the location of the different measurement sites. ....	111
Figure III-1- 2 : Number of back trajectories points and percentage per direction sector. ....	111
Figure III-1- 3 : partitioning of the average concentrations of the main COVs in ppbv ( $\pm 1\sigma$ ) .....	119
Figure III-1- 4 : Times series of gases ( $\text{NO}_x$ and $\text{O}_3$ ) and meteorological parameters. ....	120
Figure III-1- 5 : Time series of VOCs concentration(ppb) at Maïdo observatory and Bélouve.....	121
Figure III-1- 6 : diurnal variation of reactive gases ( $\text{NO}_x$ and $\text{O}_3$ ), meteorological parameters and VOCs concentrations in ppb.....	122
Figure III-1- 7: Measured formaldehyde at the Maïdo observatory and calculated formaldehyde concentrations.....	126
Figure III-1- 8 : contribution of factors (A), Recalculated concentrations for each factors (B) .....	128

Figure III-1- 9 : (A) Estimation of formaldehyde sources at the Maïdo site with CKB and PMF analysis. (B) CKB (C) PMF .....	131
Figure III-1- 11 : A2 : Q value determined for five factors for different $F_{peak}$ .....	139
Figure III-1- 10 : A1 : Determination of optimal factor.....	139

## Partie 2 : High resolution dynamical analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) measurements during the BIO-MAÏDO field campaign (Réunion Island, Indian Ocean)

Figure III-2- 1: Flowchart of Meso-CAT model resulting from the coupling of Meso-NH and CAT models. .	151
Figure III-2- 2 : A: Corine Land Cover-2018 map of Réunion island. The colormap is based on the Corine category numbers and the white rectangles show the limits of the Meso-NH domains. All categories are grouped in oceanic, anthropogenic, cultures, biogenic and others categories. B: Location of the measurement sites: Petite France (PF, 950 m a.s.l.) and Maïdo observatory (MO, 2200 m a.s.l.). The black rectangle indicates the limits of the high resolution (100 m) Meso-NH domain. ....	152
Figure III-2- 3 : Backward trajectories from the Maïdo observatory computed with (A) Meso-CAT at 500 m spatial resolution, (B) Meso-CAT at 100 m spatial resolution, (C) FLEXPART-AROME at 2.5 km horizontal resolution and considering total column (D) FLEXPART-AROME at 2.5 km horizontal resolution and considering 0-1 km above the ground level and (E) Hysplit with GDAS at 1° and (F) Hysplit with GFSG at 0.5°. ....	154
Figure III-2- 4 : (A) Dynamic connection occurrence (%) from 26 March to 6 April considering both 500 m and 100 m domains with 15-minute time resolution trajectories. Top: Daily variation of dynamic connection occurrence from 0h UT to 23h UT. Bottom: Dynamic connection occurrence for each day. (B) Diurnal variation of wind direction averaged from 15 March to 6 April 2019. Solid blue line and dashed purple line represent 1-hour averaged wind direction at PF and MO, respectively. Blue and purple dots: 1-minute averaged wind direction at PF and MO, respectively. ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure III-2- 5: Concentration of VOC (methanol, acetone, isoprene, MACR+MVK, benzene,) from 31 March 2019 to 1 April 2019, with average concentration during the night (20h to 23h UT) in Petite France (blue) and at the Maïdo observatory (purple). ....	164
Figure III-2- 6 : Normalized concentration of VOC to average night concentration (methanol, acetone, isoprene, MACR+MVK, benzene) for 28 March, 31 March, 1 April and 3 April 2019 at PF (blue) and MO (purple). Average concentration during the night were obtained from 20h to 23h UT. Grey areas represent nighttime. ....	172
Figure III-2- 7 Corine Land cover categories of air masses (in %) for 31 March 2019 (a), 28 March 2019 (b), 31 March 2019 (c), 1 April 2019 and (d), 3 April 2019 calculated from 500 m backward trajectories every 15 minutes from the Maïdo observatory for points under 500 m. Six categories have been distinguished: oceanic	

(blue), anthropogenic (orange), cultures (light green), biogenic (dark green), others (purple) and high-altitude trajectories (brown).....	174
--	-----

## Annexe:

Figure III-2-S. 1 : Example of back-trajectories to PF. Air masses passed over MO and go to PF. ....	181
Figure III-2-S. 2 : Diurnal variation of chemical and meteorological parameters: a) Ozone (ppb), b) CO (ppb), c) NO <sub>2</sub> (ppb), d) NO (ppb), e) temperature (°C), f) relative humidity (RH) (%), g) wind speed (m s <sup>-1</sup> ) and h) wind direction (°).....	181
Figure III-2-S. 3 : Forward and backward trajectories from PF and MO in the 500 m spatial resolution domain on 28 March 2019 from 0h UT to 22h UT every 2 hours.....	182
Figure III-2-S. 4 : Same than Figure S.3 for 31 March 2019. ....	183
Figure III-2-S. 5 : Same than Figure S.3 for 1 April 2019.....	184
Figure III-2-S. 6 : Same than Figure S.3 for 3 April 2019.....	185

## CHAPITRE IV :

Figure IV- 1 : Instrumentation et trajectoire du bateau (Sellegri et al., 2021) pendant la campagne Sea2Cloud. ....	194
Figure IV- 2: Concentration d’ozone en ppb dans chaque ASIT (vert foncé = ASIT-O <sub>3</sub> , vert clair = ASIT de contrôle). De même pour le Photosynthetically Active Radiation (PAR) en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . ....	197
Figure IV- 3: Température vs salinité à partir du système de mesure sous-marin représentant les différentes masses d’eau rencontrées pendant la campagne. Les lettres A, B et C correspondent aux échantillons d’eau effectués dans les ASITs pour chaque expérience. Avec la permission d’Alexia Saint-Macary. ....	198
Figure IV- 4: Pourcentage du volume des diatomées et des flagellées dans l’eau de mer pour chaque premier jour d’expérience par fraction de taille dans les expériences A, B et C. Par Alexia Saint-Macary et Stacy Deppeler. ....	199
Figure IV- 5: Flux de DMS et méthaneithiol en $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ dans l’ASIT de contrôle (orange) et l’ASIT-O <sub>3</sub> (jaune). Photosynthetically Active Radiation (PAR) en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ est en vert. Les zones grisées représentent les changements entre deux expériences (ouverture et nettoyage des ASITs). ....	201
Figure IV- 6: Concentrations de DMS et DMSP dans l’eau en nM. Orange = ASIT-O <sub>3</sub> , jaune = ASIT de contrôle. ....	203

Figure IV- 7: Corrélations entre les flux de DMS et de MeSH et les espèces de phytoplancton mesurées dans les deux ASITs. ....	205
Figure IV- 8: Concentration de DMS dans l'air mesurée et recalculée par la loi de Henry. ....	208
Figure IV- 9: Flux calculé vs. Flux mesuré en $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ dans l'ASIT de contrôle et l'ASIT- $\text{O}_3$ . ....	209
Figure IV- 10: Flux de COVB en $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ pour l'isoprène, monoterpènes, $\text{CH}_3\text{I}$ . Bleu : ASIT de contrôle, orange : ASIT- $\text{O}_3$ . Les zones grisées représentent les changements entre deux expériences (ouverture et nettoyage des ASITs). ....	212
Figure IV- 11: Flux des COVO en $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ : méthanol, acétaldéhyde, acétone et MEK. Bleu : ASIT de contrôle, orange : ASIT- $\text{O}_3$ . Les zones grisées représentent les changements entre deux expériences (ouverture et nettoyage des ASITs). ....	215
Figure IV- 12. ....	222
Figure IV- 13. ....	222
Figure IV- 15. ....	223
Figure IV- 14. ....	223

## Figures Supplementary Material :

Figure IV- S. 1 : Concentrations in ppb of benzene, toluene, xylenes, isoprene and monoterpenes in the pre-ASITs (bypass) and into the two ASITs. ....	228
Figure IV- S. 2 : Ratios of xylenes (A) and toluene (B) on benzene fluxes from the three experiments (Grey: EXP A, orange: EXP B and blue: EXP C). ....	229
Figure IV- S. 3 : Average concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes observed in the headspace of monocultures of coccolithophore species ( <i>Emiliania huxleyi</i> (4-5 $\mu\text{m}$ ), <i>Calcidiscus leptoporus</i> (5-8 $\mu\text{m}$ )), diatoms ( <i>Phaeodactylum tricornutum</i> (5-12 $\mu\text{m}$ ), <i>Chaetoceros neogracilis</i> (10-50 $\mu\text{m}$ )) and chlorophyte ( <i>Dunaliella tertiolecta</i> (5-25 $\mu\text{m}$ )) in comparison to the concentrations found in blank and control (f2 medium). N = replicates. All cultures were kept at room temperature between 20– 25 °C and adapted to a 12–12 hour light–dark cycle (light intensity of $\sim 250 \mu\text{E s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). The samplings of VOC emissions were performed in the middle of the light cycle (between 10:00–14:00) where all algae were in the transition from the exponential to the stationary phase of growth. ....	230
Figure IV- S. 4 : Benzene (A) and xylenes (B) 5 minutes averaged concentrations in ppb along the voyage track. ....	230
Figure IV- S. 5 : Relative deviation of nano eukaryotic phytoplankton (Nano), pico eukaryotic phytoplankton (Pico) and <i>Synechococcus</i> cell abundances in the seawater. ....	231
Figure IV- S. 6 : Concentration of BTEX in seawater in $\mu\text{g/L}$ (water) from workboat (WKB) and ASIT sampling at 6 a.m. from March 25. Error bar is the standard deviation of all measurements. ....	231

Figure IV- S. 7 : Correlation of benzene (A), xylenes (B) and toluene (C) concentrations measurements (ppt) by the PTR MS and the GC MS.....	232
--	-----

## CHAPITRE V :

Figure V- 1 : Etapes du projet BIO-PUY-GAZ.....	253
Figure V- 2 : Sites de mesures CO-PDD d’après Baray et al., (2020). .....	255
Figure V- 3 : Schéma du principe de mesure des COVB de la chambre de mesure BIO-PUY-GAZ et photo de la chambre en fonctionnement avec du genêt à baie en cours d’analyse.....	257
Figure V- 4: Sites de prélèvement des espèces choisies. Le prélèvement a été effectué le 9 juillet 2020 en matinée. Image satellite de Google map et adaptée. ....	258
Figure V- 5 : Mesures de concentrations en COVs dans le blanc de la chambre. ....	260
Figure V- 6 : Répartition des concentrations majoritairement présentes dans les échantillons d’air ambiant et proche des arbres (hêtre, épicéa et noisetier). ....	262
Figure V- 7: Répartition des concentrations de COVs pour chaque espèce mesurée dans la chambre. ....	264
Figure V- 8: Concentration en COVs majoritaires mesurés pour l’épicéa commun ( <i>Picea abies excelsa</i> ). L’isoprène est marqué en vert et les composés anthropiques (benzène, toluène) en orange pour une meilleure visualisation. Barre d’erreur = incertitude sur la mesure. ....	266
Figure V- 9: Composés organiques volatils majoritairement émis par le hêtre commun ( <i>Fagus sylvatica</i> ) par mesure dans la chambre VELVET. ....	268
Figure V- 10 : Comparaison des concentrations mesurées pour le hêtre avec la littérature. ....	268
Figure V- 11: Composés organiques volatils majoritairement émis par le noisetier ( <i>Corylus avellana</i> ). ....	269

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I :

Tableau I- 1 : Diversité chimique des COVs et exemples. ....	22
Tableau I- 2 : Tableau résumant les temps de vie des principaux COVs dans l'atmosphère d'après (Prinn et al., 1995; Atkinson, 2000; Bell et al., 2002; Atkinson and Arey, 2003; Khan et al., 2016; Ren et al., 2020). <sup>1</sup> estimé à partir d'une concentration moyenne de $\text{NO}_3=5\times 10^8$ molécules $\text{cm}^{-3}$ et de $k_{\text{NO}_3+\text{DMS}}=1.02\times 10^{-12}$ $\text{cm}^3$ molécules <sup>-1</sup> $\text{s}^{-1}$ (Vrekoussis et al., 2004). ....	38
Tableau I- 3 : Concentration des COVs par type d'émissions sur l'île de la Réunion. <sup>1</sup> Mesures effectuées à l'observatoire du Maïdo d'après (Verreyken et al., 2021). <sup>2</sup> Concentrations relevées par (Dufлот et al., 2019). <sup>3</sup> Mesures en milieu urbain d'après (Bhugwant, Siéja & Sacco, 2005). ....	50
Tableau I- 4: Inventaire des concentrations des principaux COV mesurés au-dessus des océans, leurs flux et les principaux phytoplanctons émetteurs: Orange = haptophytes /coccolithes/, 2-50 $\mu\text{m}$ ; bleu = cyanobactéries (font partie du picophytoplancton), 0.2-2 $\mu\text{m}$ ; vert = diatomées, 2 $\mu\text{m}$ – 1 mm; jaune = chlorophytes, 7 – 24 $\mu\text{m}$ . ....	56
Tableau I- 5 : Concentrations moyennes, valeurs médianes et écart-type en ppt des concentrations au puy de Dôme de 2010 à 2019. ....	59
Tableau I- 6 : Fréquence du type d'arbre dans la chaîne des puys (d'après l'Inventaire National Forestier du Puy-de-Dôme de 2003, (Inventaire Forestier National (IFN), 2006) et principaux COVs émis par ces arbres. ....	64

### CHAPITRE II :

Tableau II- 1 : Concentration et incertitudes associées aux COVs étudiés pendant les différentes campagnes d'une bouteille NPL. TMB= triméthylbenzène. ....	81
Tableau II- 2 : Tableau résumant les principaux instruments utilisés au cours des différentes campagnes de terrain. ....	84
Tableau II- 3 : Exemple de limite de détection calculée pour chaque composé mesuré par le PTR-MS et répétabilité calculée pour une calibration du PTR-MS à 2 pbb. ....	85
Tableau II- 4 : Paramètres du SASS. ....	87
Tableau II- 5 : Incertitude recalculée sur la masse des composés dans la bouteille de NPL à 100 mL/min. ..	89

## CHAPITRE III :

### Partie 1 : Analysis of Volatile Organic Compounds during the OCTAVE Campaign: Sources and Distributions of Formaldehyde on Reunion Island

Tableau III-1- 1 : Online instrumentation during OCTAVE campaign.....	112
Tableau III-1- 2 : Summary of data quality. ....	118
Tableau III-1- 3 : Determination coefficients ( $R^2$ ) between gases and meteorological parameters and factors. .....	127
Tableau III-1- 4 : Table A1, constant reactivity with OH and OH for k constants.....	135

### Partie 2 : High resolution dynamical analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) measurements during the BIO-MAÏDO field campaign (Réunion Island, Indian Ocean)

Tableau III-2- 1 : Summary table of detection limits (LD) in ppb, and median relative accuracy, precision and uncertainty (in %) of the compound mixing ratios during the campaign. Whereas the precision reflects the random error on the measurements obtained by applying counting statistics, the systematic error includes errors on the VOC mixing ratios in the standard and on the dilution of the calibration gas in the calibration unit. The total combined uncertainty ( $1\sigma$ ) is given by $precision^2 + systematic\ error^2$ . ....	157
Tableau III-2- 2 : Summary table for dynamical connection percentages for the four selected days and from 15 March to 6 April.....	161
Tableau III-2- 3 : Estimation of daytime (2h UT - 14h UT) and nighttime (14h UT - 2h UT) ratios [CMAIDO] / [CPF] (mean +/- standard deviation) for each selected day. ....	166

#### Annexe/Supplementary:

Tableau III-2-S. 1 : Averaged measured concentrations during all day (day and night including) and during the night (from 20h to 23h UT except for 28 March for which night mean values have been calculated from 2h to 4h UT due to a lack of measurement at MO) and their standard deviation at the MO and at PF sites for 28 and 31 March and 1 and 3 April 2019. $\sigma$ represents the ratio of isoprene oxidation products and isoprene concentrations.....	187
--	-----

## CHAPITRE IV :

Tableau IV- 1 : Limites de détection et % de données au-dessus de la limite de détection pour les COVs mesurés pendant Sea2Cloud dans les ASITs. ....	197
Tableau IV- 2: Flux moyens en $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ et leur écart-type dans les deux ASITs pour les 3 expériences et comparaison avec la littérature.....	201
Tableau IV- 3: Corrélations des flux de DMS et de MeSH avec les paramètres mesurés dans l'eau (population de phytoplanctons, bactéries, Total Organic Carbon (TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), Particulate nitrogen (PC), Particulate Carbon (PC), acides aminés (AA), iodide et iodate). Les valeurs en gras sont les corrélations significatives avec en bleu, les anti-corrélations et en rouge les corrélations positives. ....	206
Tableau IV- 4: Flux moyens et leur écart-type en $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ des COVB et COVO pour les 3 expériences dans chaque ASIT et leur comparaison avec la littérature. ....	211
Tableau IV- 5: Corrélations avec les paramètres de l'eau (population phytoplanctonique, Total Organic Carbon (TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), Particulate Nitrogen (PN), Particulate Carbon (PC), acides aminés (AA), iodide and iodate.....	218
Tableau IV- 6 : detection limits (MDL) for BTEX. ....	225

### Annexe/Supplementary:

Tableau IV- S. 1 : Summary of measurements during the voyage for each experiment.....	234
Tableau IV- S. 2 : Correlations and slopes between BTEX and DMS, monoterpenes and isoprene for the three experiments in the ASIT control and ASIT-O <sub>3</sub> . Significant correlations (> 0.5) are in bold. ....	237
Tableau IV- S. 3 : Correlation of BTEX with cytometry data. High correlations are in bold. Prks = prokaryotic pico-syne.....	238
Tableau IV- S. 4 : Comparison of ambient concentrations of BTEX and Chlorophyll-a measured over seawater with literature. <sup>(1)</sup> Average $\pm$ standard deviation of Chl-a concentration from CTD samples at 5 m depth from Moreau et al.(Moreau et al., 2017). <sup>(2)</sup> Average $\pm$ standard deviation of Chl-a samples taken by CTD (max depth 5.15m) and workboat samples (Bell et al., 2015)(Bell et al., 2015). (A), (B), (C) refer to experiments during Sea2Cloud.....	239
Tableau IV- S. 5: Corrélations entre les flux de COVs dans l'ASIT de contrôle. Valeurs en gras= corrélation significative (>0.5).....	242
Tableau IV- S. 6: Corrélations entre les flux de COVs dans l'ASIT-O <sub>3</sub> . Les valeurs en gras représentent des corrélations significatives (>0.5).....	244

Tableau IV- S. 7 Corrélations avec les différents paramètres de l'eau (population de phytoplanctons, bactéries, Total Organic Carbon (TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), Particulate Nitrogen (PN), Particulate Carbon (PC), acides aminés (AA), iodide and iodate) et les flux de COVs dans l'ASIT de contrôle et l'ASIT-O <sub>3</sub> . Les valeurs en gras représentent les corrélations significatives, bleu =corrélations négatives, rouge = corrélations positives. ....	246
Tableau IV- S. 8: Corrélations entre les flux de COVs et les acides aminés (AA).....	247

## CHAPITRE V :

Tableau V- 1 : Composés présents dans les solutions standard étalon terpènes MIX 1 et MIX 2 et leur limite de détection estimée par la GC-MS du laboratoire. n.d. = non détecté. ....	259
Tableau V- 2 : Prélèvements effectués en forêt à l'aide de la pompe manuelle, heures de début et de fin de prélèvement. ....	261
Tableau V- 3 : Concentration (ppt) des composés mesurés en ambient. Les colonnes grisées montrent les concentrations les plus élevées en COVB. TMB = triméthylbenzène.....	263
Tableau V- 4 : Estimation des ratios à l'émission d'isoprène et de la somme des monoterpènes pour 3 espèces d'arbres : le hêtre commun ( <i>Fagus sylvatica</i> ), l'épicéa commun ( <i>Picea abies excelsa</i> ) et le noisetier ( <i>Corylus avellana</i> ). m <sub>dry</sub> : masse du rameau pesé une fois séché. ....	265
Tableau V- 5 : Comparaison des ratios à l'émission pour l'isoprène et certaines espèces de monoterpènes pour l'épicéa commun.....	267
Tableau V- 6 : Comparaison des ratios à l'émission pour l'isoprène et les espèces de monoterpènes majoritaires mesurés à l'émission pour le <i>Corylus cornula</i> L. ....	270





## Résumé

Les composés organiques volatils (COVs) sont des composés clés de l'atmosphère. Ils s'oxydent et forment de l'ozone troposphérique et des aérosols organiques secondaires (AOS) ayant un impact sanitaire et climatique important. Il est donc important de savoir quantifier leurs sources et leurs origines dans l'atmosphère. Plus particulièrement, les sources et origines de COVs biogéniques (COVB) sont souvent mal représentés et présentent de fortes disparités dans les milieux de mesure. Les COVs oxygénés (COVO) sont aussi des composés très réactifs dans l'atmosphère pour lesquels leur répartition est peu étudiée. L'analyse des déterminants de ces composés est nécessaire afin de comprendre les processus chimiques et dynamiques permettant leur modélisation. Un des déterminants est le transport de ces COVs au cours du temps. Il est crucial de coupler ces transports à la chimie atmosphérique pour prendre en compte tous les processus de transformation du COV. Dans ce contexte, le but de la thèse a été de concilier les considérations de chimie et de dynamique atmosphérique afin de mieux appréhender la problématique des COVs dans l'atmosphère et d'étudier les déterminants des COVs dans différents milieux naturels. Dans cette optique, les campagnes de mesures intensives OCTAVE, BIO-MAÏDO sur l'île de la Réunion et Sea2Cloud aux larges des côtes néo-zélandaises ont été effectuées. Les sources et origines en milieu tropical et océanique des COVs ont été étudiés. Dans un premier temps, à la Réunion, l'analyse factorielle (PMF) a montré que les sources de pollution de fond et anthropiques étaient les principaux contributeurs aux concentrations observées à l'observatoire du Maïdo (2200 m au-dessus du niveau de la mer). L'accent sur les origines du formaldéhyde par deux méthodes (Chemical kinetic based, CKB et PMF) a montré que celui-ci est majoritairement émis par des sources secondaires biogéniques. Dans un second temps, le couplage des mesures de concentrations en COVs et de la dynamique atmosphérique a été effectuée à l'aide du modèle Meso-CAT. En retraçant l'origine de la masse d'air, nous avons trouvé que celles-ci étaient principalement d'origine océanique et biogénique. Ensuite, les mesures en milieu océanique ont permis d'identifier et de quantifier de nouveaux composés à l'émission par les phytoplanctons : le benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) ; composés habituellement mesurés en milieu anthropique. Enfin, le développement d'une chambre de mesure pour les émissions biogéniques a permis une première caractérisation des émissions par les feuilles des arbres au puy de Dôme.

**Mots clefs :** Composés organiques volatils, biogénique, PMF, Meso-CAT, campagnes de mesures.

## Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are key component in the atmosphere: they play a large role in atmospheric oxidative capacity and form tropospheric ozone and secondary organic aerosol (SOA) upon oxidation. Then, they have a significant sanitary and climate impacts, and it is relevant to know their origins and sources in the atmosphere. Specifically, sources and origin of biogenic VOCs (BVOCs) show large discrepancies and are not well known in in-situ measurements. Oxygenated VOCs (OVOCs) are very reactive in the atmosphere and large discrepancies in their budget estimates still exist. The analysis of the determinants of VOCs is necessary to understand the chemical and dynamical processes allowing their modelling. One of the determinants is the transport of these VOCs over time. It is crucial to couple these transports to atmospheric chemistry to consider all the processes of VOC transformation. In this context, the aim of the thesis was to link the considerations of chemistry and atmospheric dynamics to better understand the VOCs partitioning in the atmosphere and to study which parameters are leading VOCs in different natural environments. In this perspective, the intensive field campaigns OCTAVE, BIO-MAÏDO on the island of Reunion and Sea2Cloud off the coast of New Zealand have been performed. The sources and origins of VOCs in tropical and oceanic environments have been studied. First, in Reunion Island, the factorial analysis (PMF) showed that background and anthropogenic sources were the main contributors to the concentrations observed at the Maïdo observatory (2200 m above sea level). The focus on the origins of formaldehyde by two methods (Chemical kinetic based, CKB and PMF) showed that this compound is mainly emitted by secondary biogenic sources. In a second step, the coupling of VOCs concentration measurements and atmospheric dynamics was performed using the Meso-CAT model. By tracing the origin of the air masses, we found that they were mainly from oceanic and biogenic origin. Then, measurements in the oceanic environment allowed us to identify and quantify new compounds emitted by phytoplankton: benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX); compounds usually measured in anthropogenic environment. Finally, the development of a measurement chamber for biogenic emissions allows a first characterization of emissions from tree leaves in the Puy de Dôme.

**Key words:** Volatile organic compounds, biogenic, PMF, Meso-CAT, intensive field campaigns