



Etude de l'aérosol organique secondaire d'origine biogénique : caractérisation de marqueurs moléculaires et étude de leur réactivité hétérogène d'intérêt atmosphérique

Pauline Pouyes

► To cite this version:

Pauline Pouyes. Etude de l'aérosol organique secondaire d'origine biogénique : caractérisation de marqueurs moléculaires et étude de leur réactivité hétérogène d'intérêt atmosphérique. Autre. Université de Bordeaux, 2024. Français. ⟨NNT : 2024BORD0471⟩. ⟨tel-05437720⟩

HAL Id: tel-05437720

<https://theses.hal.science/tel-05437720v1>

Submitted on 2 Jan 2026

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.



HAL Authorization

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Par Pauline POUYES

**Étude de l'aérosol organique secondaire d'origine biogénique :
caractérisation de marqueurs moléculaires et étude de leur
réactivité hétérogène d'intérêt atmosphérique**

Sous la direction de Emilie Perraudin et Eric Villenave

Soutenue le 13 décembre 2024

Membres du jury :

M. ALBINET Alexandre	Chercheur HDR, INERIS	Rapporteur
M. TOMAS Alexandre	Professeur, IMT Nord Europe	Rapporteur
Mme DAËLE Véronique	Directrice de recherche CNRS, ICARE	Présidente
M. ESTEVE Williams	Chargé de recherche, INRS	Examinateur
Mme GRATIEN Aline	Maître de conférences, Université Paris Cité	Examinatrice
Mme SARTELET Karine	Directrice de recherche, CEREAs Ecole des Ponts	Examinatrice
Mme PERRAUDIN Emilie	Maître de conférences, Université de Bordeaux	Directrice
M. VILLENAVE Éric	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur

Résumé

Parmi les principaux enjeux environnementaux, la problématique des aérosols atmosphériques secondaires, dont on ne peut réguler les émissions, fait l'objet de toutes les attentions depuis plusieurs années de par leurs impacts sur le changement climatique et la qualité de l'air. Ce travail a eu pour objectif d'étudier les principaux traceurs d'aérosols organiques secondaires (AOS) issus de l'oxydation de terpènes émis par la végétation. Deux aspects complémentaires ont été étudiés expérimentalement sur le terrain et en laboratoire. Un premier a consisté en la caractérisation chimique à l'échelle moléculaire de particules collectées au cours de campagnes de mesures intensives coordonnées en forêt des Landes et en forêt de Rambouillet par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol, dans le but de mieux comprendre les interactions biosphère-atmosphère. Le second volet s'est intéressé aux marqueurs atmosphériques en phase particulaire et plus spécifiquement aux limites de leur utilisation comme traceurs de sources et de processus atmosphériques de l'aérosol, en lien avec l'importance des processus (photo-) chimiques hétérogènes, très peu documentés jusqu'ici. Ainsi, la réactivité à l'interface gaz-particule de 6 traceurs (*i.e.* les acides térébique, terpénylique, pinonique, pinique, β -caryophyllinique et le MBTCA) issus de l'oxydation de l' α - et du β -pinène ainsi que du β -caryophyllène, a été investiguée avec les radicaux hydroxyles, l'ozone ou encore par photodégradation, avec l'objectif de déterminer les temps de vie atmosphériques de ces différents composés.

Mots clés : traceurs, réactivité hétérogène, temps de vie, qualité de l'air, aérosols, sources.

Abstract

Among the main environmental issues, secondary atmospheric aerosols, whose emissions cannot be regulated, have been the focus of much attention for several years because of their impact on both climate change and air quality. The aim of this work was to study the main tracers of secondary organic aerosols (SOA) produced by the oxidation of terpenes emitted by vegetation. Two complementary aspects were studied experimentally both on the field and in laboratory. The first one focused on the chemical characterisation at the molecular scale of atmospheric particles collected during intensive field campaigns in the Landes and Rambouillet forests, using liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry, to better understand biosphere-atmosphere interactions. The second part dealt with atmospheric markers in the particulate phase, and more specifically with the limitations of their use as tracers of aerosol sources as well as formation and fate processes, related to heterogeneous (photo-)chemical degradation, which has been very poorly documented to date. Thus, the reactivity at the gas-particle interface of 6 tracers (i.e. terebic, terpenylic, pinonic, pinic, β -caryophyllinic acids and MBTCA) generated from the oxidation of α - and β -pinene as well as β -caryophyllene, was investigated with hydroxyl radicals, ozone or by photodegradation, to determine their atmospheric lifetimes.

Keywords: tracers, heterogeneous reactivity, lifetime, air quality, aerosols, sources.

Remerciements

Nous y voilà. Nous sommes le 29 janvier 2025 et je viens de terminer les corrections de ce manuscrit alors je m'accorde un petit moment pour remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ces 3 années (et demi) de thèse.

Je souhaite tout d'abord remercier les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et plus particulièrement Alexandre Albinet et Alexandre Tomas, mes courageux rapporteurs qui n'ont eu que très peu de temps pour analyser ce travail (et j'en suis toujours autant désolée). J'adresse également mes sincères remerciements à Véronique Daële, Williams Estève, Aline Gratien et Karine Sartelet pour les échanges et les discussions scientifiques que nous avons pu partager ce jour-là.

Ces prochains mots sont pour vous, Eric et Emilie. Que dire ? Je commencerai d'abord par vous remercier pour la passion que vous transmettez dans votre enseignement et la qualité de ce dernier, car oui en réalité entre nous ça a commencé au semestre d'automne de l'année 2018 ! Merci pour les très nombreux échanges scientifiques mais également toutes les opportunités que vous m'avez proposées pendant ces 3 années (participation à une campagne terrain, conférences internationales, enseignement, etc.). Je m'étais promis que si je devais faire une thèse, je privilégierais une équipe encadrante bienveillante et je n'ai pas été déçue. Je me suis toujours sentie libre et en confiance de vous exprimer mon bonheur et mes joies comme mon désarroi, mes doutes et mes peines. J'apprécie la complémentarité et l'unité de votre duo (et même l'excessivité d'Eric, oui oui !). Vous m'avez toujours apporté votre soutien et nous avons su porter ce projet au bout malgré les difficultés scientifiques et surtout personnelles de chacun. Merci de ne m'avoir jamais lâchée.

Un immense merci à toi Pierre-marie. Tu as su me donner un autre regard sur la science et as contribué à mon plaisir de travailler dans ce laboratoire. Merci d'avoir passé du temps à m'expliquer les choses de manière claire, pour ta disponibilité et l'aide que tu m'as apportée à chaque fois que j'ai dû/pu/su te solliciter. Merci également pour les (au moins) centaines d'heures de discussions que nous avons échangées sur les philosophies de vie, le féminisme, la bouffe, la muscu (objectif 2025 : les triceps haha) et surtout le concours de jeux de mots pourris !

Je vais également remercier les autres membres du LPTC. Merci à Hélène, Manu, Patrick, Laurent, Sylvie, Karyn, Nathalie, Pierre, Edith, Emmanuelle, Marie-Hélène et Ludovic, ainsi qu'à l'ensemble des étudiants et non-permanents que j'ai pu croiser au cours de ces 3

années, pour tous les échanges scientifiques mais également l'accueil chaleureux que vous avez toujours su me réserver lors de ma venue au A12. Merci également à Judith pour sa contribution apportée à mes travaux de thèse dans le cadre de son stage de M2. Enfin, comment ne pas remercier Clara et Gwen ? Mes chères camarades de bureau et de thèse ! Vous avez permis de casser la monotonie que certaines semaines de travail ont pu engendrer. Alors merci pour les repas partagés, les nombreux échanges et tout le soutien apporté dans ce long, et loin d'être tranquille, périple qu'est une thèse (et vous savez de quoi je parle !). Et surtout, merci Gwen d'avoir géré d'une main de maître notre fin de séjour en Corse.

Aussi, je voudrais accorder quelques lignes à Geoffroy et Manon, pour les remercier de m'avoir encadrée au cours de mon tout premier stage au LPTC (en 2019 !) et qui m'ont finalement transmis, sans vraiment le savoir, l'envie de faire une thèse.

Je vais maintenant remercier l'ensemble de mes amis et de ma famille. Tout d'abord, un grand merci au LPTC gang (Adèle, Alexis, Clothilde, Lauriane, Lola, Louise, Nacho, Quentin et Soso) pour les repas du midi, les afterworks à La Parcelle, les anniversaires et les fous rires partagés, et tous les autres moments de vie qui ont égayé ma thèse. Un merci particulier à Loulou pour les soirées Geist, Lola d'être devenue la tatie officielle de bébé Rhune, ce petit monstre qui me sert de chat, et Adèle pour ta force tranquille et l'apaisement que m'apporte ta présence. Vous rendez la vie si simple et drôle, et j'ai toujours pu compter sur vous. Grâce à vous j'ai appris qu'il ne fallait pas me parler ou me dire quelque chose de potentiellement drôle lorsque je suis en train de boire, le sol et la table s'en souviennent encore (Lola, tu as compris ? Plus jamais tu ne tentes de lire du Basque stp). J'adresse également toute ma reconnaissance à Mageathe, Maxou et Soso, les copains qui ont commencé leurs thèses en même temps que moi et avec qui nous nous sommes toujours mutuellement soutenus. Merci à mes copines du lycée : Audrey, Clo', Maïa et Maud, celles de la fac : Audrey, Cécile x2 et Nana, et aussi à tous mes amis de Bordeaux : Agathe et Jojo, Audrey my dance partner, Cha', Cyrielle, Elsa, Fanny, Jadou, Magalie, Manon, Sophie, Styph' et enfin toi, Tim. Vous m'avez toujours apporté un soutien infailible et je vous en serai éternellement reconnaissante. Comment ne pas terminer par te remercier toi, Juliette. Tu as débarqué dans ma vie pendant ce voyage solo en Europe, à 2500 km de chez nous. J'avais déjà bien entamé cette thèse et ta rencontre a été une évidence. Tu as su me redonner l'estime et l'équilibre dont j'avais besoin pour accomplir ce travail titanesque. Merci de me comprendre. Merci de me faire rire aux éclats. Merci d'être ma meilleure amie. Je ne peux évidemment pas manquer de remercier toute ta famille. Alors : Agnès, Franck, Raf,

Babou et Michel (et aussi un peu Juanita quand même), merci pour l'accueil que vous m'avez réservé à chaque fois que j'ai eu besoin de changer d'air.

Je vais finir par remercier toute ma famille (je vais me limiter aux membres très proches parce qu'on est nombreux chez les Pouyès !). Maman, Papa, mes petites mamies, Pat', Seb, Maumau, Peio, Cam aka le Beauf : je vous aime à l'infini. Merci pour l'amour inconditionnel que vous me portez. Merci d'avoir toujours eu confiance en moi et de n'avoir jamais douté, même pas une seule seconde, de mes capacités à réussir. Et surtout merci d'être venus jusqu'à Bordeaux pour assister à ces 3h de soutenance sans être vraiment certains, encore aujourd'hui, d'avoir compris sur quoi j'ai travaillé (haha !).

Je voudrais finir en vous partageant un ressenti / une émotion. Sachez que ça ne doit pas souvent arriver qu'une doctorante dise ça, mais je voudrais revivre cette journée du vendredi 13 décembre 2024 (par chance je ne suis pas superstitieuse). Je ne me suis jamais sentie aussi bien, en confiance et entourée. J'ai adoré ma soutenance de thèse et les moments de convivialité qui ont suivi et je suis sincèrement fière du travail accompli.

Bon, je vous laisse sinon on va (encore) me dire que je suis trop bavarde !

Bonne lecture !

Pauline

« *Parfois l'air ça pue* »

Babou, 13 janvier 2024

Table des matières

Introduction.....	18
Chapitre 1 : Contexte scientifique	26
I) Les constituants gazeux de l'atmosphère.....	28
A) Les oxydants	30
1) Les oxydes d'azote et le radical nitrate	30
2) L'ozone troposphérique	32
3) Le radical hydroxyle	33
4) Le chlore atomique	34
B) Les composés organiques volatils.....	35
II) Les aérosols atmosphériques.....	37
A) Sources et transports	39
B) Impacts.....	42
C) Aérosols organiques secondaires (AOS)	48
1. Précurseurs d'AOSB	49
2. Réactivité des COVB.....	51
3. Formation des AOSB.....	54
4. Des traceurs pour quantifier l'AOSB	57
III) Stabilité des traceurs atmosphériques.....	62
A) Cas du lévoglucosan	63
B) Traceurs d'AOS biogénique.....	65
1. Réactivité en phase aqueuse	66
2. Réactivité en phase hétérogène à l'interface gaz/particule	71
Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....	77
I) Les composés d'intérêt principaux	79
II) Particules collectées en milieux forestiers	80
A) Description des sites de mesures.....	80
1. Forêt des Landes.....	80
2. Forêt de Rambouillet	82
B) Echantillonnage	83
III) Préparation de particules modèles en laboratoire	85
A) Choix des particules	85
B) Nettoyage et enrobage	86
C) Contrôle.....	88
D) Mélange de particules	89

IV) Réactivité avec le radical OH	89
A) Dispositif expérimental	89
B) Procédure expérimentale	93
C) Condition de vitesse de pseudo-premier ordre.....	93
V) Réactivité avec l'ozone	94
A) Dispositif expérimental	94
B) Procédure expérimentale	96
C) Condition de vitesse de pseudo-premier ordre.....	97
VI) Réactivité photochimique	98
A) Dispositif expérimental	98
B) Procédure expérimentale	100
C) Condition de vitesse de pseudo-premier ordre.....	100
VII) Analyse d'échantillons collectés et modèles	101
A) Quantification.....	102
1. Choix des étalons	102
2. Détermination des concentrations	104
B) Préparation et extraction	106
C) Analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol.....	107
D) Test et validation du protocole expérimental	110
Chapitre 3 : Campagnes terrain en milieux forestiers	115
LANDEX – Episode 1	119
CERVOLAND	149
I) Quantification des traceurs d'AOS biogéniques	151
II) Liens avec les paramètres environnementaux	152
A) Paramètres météorologiques.....	154
B) Origine des masses d'air	154
C) Oxydants atmosphériques.....	156
D) Précurseurs et produits d'oxydation en phase gazeuse	157
E) Formation de nouvelles particules atmosphériques.....	158
ACROSS	163
I) Paramètres environnementaux et périodes d'oxydation.....	167
II) Analyse de la composition chimique des PM _{2.5}	170
Chapitre 4 : Réactivité en phase hétérogène.....	175
Conclusion et perspectives	215
Références bibliographiques.....	223

Annexes	251
Annexe 1 : Liste non exhaustive des produits d'oxydation de terpènes rapportés dans la littérature.	253
Annexe 2 : Détection et étalonnage des concentrations en radicaux OH par fluorescence induite par laser.	267
Annexe 3 : Réactivité de traceurs moléculaires in situ au cours de la campagne ACROSS.....	271
Annexe 4 : Articles associés à la campagne ACROSS.....	277
Annexe 5 : Analyse non ciblée de composés suspects.....	349
Annexe 6 : Publications, communications et enseignements.....	357

Introduction

L'atmosphère est un compartiment environnemental vaste, contenant une immense variété de molécules dont certaines sont qualifiées de polluants dès lors que leur concentration en altère sa qualité. Depuis plusieurs années, les questionnements concernant la pollution atmosphérique puis le changement climatique sont au cœur des préoccupations sociétales. C'est principalement depuis le début de l'ère industrielle que la pollution de l'air s'est accélérée pour devenir un vrai problème sanitaire (**Lelieveld et al., 2015 ; Fowler et al., 2020**). Depuis, les activités anthropiques n'ont cessé de se développer, ayant pour conséquence la modification durable de la composition chimique de l'atmosphère au travers de la hausse de nos émissions polluantes. Ces dernières peuvent être gazeuses, comme dans les cas des oxydes d'azote (NO_x) ou des composés organiques volatils (COV), mais aussi particulaires, comme les suies. Une étude récente (**Lelieveld et al., 2020**) a estimé qu'en moyenne près de 9 millions de personnes décèdent chaque année dans le monde, en raison d'une mauvaise qualité de l'air ambiant. Depuis 2014, l'Organisation Mondiale de la Santé considère ainsi l'air des zones urbaines comme cancérigène avéré au niveau global, de par l'effet cocktail des polluants observés.

Aujourd'hui, un des axes prioritaires de la recherche en chimie atmosphérique concerne l'étude des aérosols. Ils jouent un rôle important dans le système climatique (**IPCC, 2021**) mais ont également des impacts sur la santé puisqu'ils sont responsables de certaines maladies respiratoires, cardiovasculaires et neurologiques. **Chowdhury et al. (2022)** ont estimé à 4,23 millions le nombre de décès annuels dus à l'exposition aux PM_{2.5} (particules fines de diamètres aérodynamiques inférieurs à 2,5 µm). Dans ces travaux de thèse, un intérêt tout particulier a été porté aux aérosols organiques secondaires biogéniques (AOSB) qui sont formés suite à des processus physico-chimiques de (photo)-oxydation de composés organiques volatils émis par la végétation, les écosystèmes forestiers représentant la première source d'émission naturelle de ces composés biogéniques. La complexité des travaux de recherche sur les aérosols secondaires repose sur le niveau de méconnaissance de certaines étapes de leur formation et devenir, notamment de par leur composition chimique variée et en constante évolution au cours de leur transport dans l'atmosphère (**Zhang et al., 2007 ; Jimenez et al., 2009 ; Heald et Kroll, 2020**), impliquant ainsi la variation potentielle de leurs propriétés physico-chimiques et donc de leurs impacts.

Pour étudier la formation et le devenir des aérosols atmosphériques, plusieurs approches existent : (i) l'analyse « online » permet de déterminer la composition chimique des aérosols lors de campagnes de mesures intensives sur le terrain ou d'expériences en chambres atmosphériques, tandis que (ii) l'analyse dite « offline » permet, en laboratoire, d'ajouter une

étape de séparation des composés, couplée à des instruments analytiques à haute résolution afin d'obtenir une spéciation plus fine de la composition particulaire. Idéalement, elles doivent être complétées avec l'étude du vieillissement des composés présents en phase particulaire, notamment les produits d'oxydation atmosphérique des COVB, dont certains sont utilisés comme traceurs de source ou de processus.

L'approche « traceur » est utilisée depuis des années pour identifier et, si possible, quantifier les sources d'aérosols et caractériser les processus réactionnels qui ont amené à la formation - *in situ* - de ces particules dans l'atmosphère. La principale caractéristique des traceurs, en plus de leur spécificité, est qu'ils présentent a priori une stabilité atmosphérique suffisante, de par leur structure moléculaire, vis-à-vis des processus photo- et physico-chimiques de vieillissement, pour être mesurés. Cependant, une première étude a remis en cause la validité de cette approche, notamment suite à leurs travaux sur la stabilité d'un composé, le lévoglucosan, un sucre largement utilisé par la communauté des sciences atmosphériques comme traceur de suivi de la combustion de biomasse (**Hennigan et al., 2010**). Face au développement des études utilisant les traceurs atmosphériques pour mieux évaluer certaines sources et processus de vieillissement des masses d'air pendant leur transport, il est nécessaire de fiabiliser leur utilisation en étudiant la stabilité et donc le temps de vie des traceurs d'intérêt.

Dans ce contexte, les objectifs de ces travaux de thèse ont été d'étudier la composition chimique de particules collectées lors de grandes campagnes de mesures intensives sur le terrain, pour comprendre leurs origines, leurs évolutions (indispensables pour appréhender leurs impacts associés) et également d'étudier la réactivité en phase hétérogène de certains produits d'oxydation des COVB utilisés communément (rapportés dans la littérature) comme traceurs.

Ce manuscrit décrit la démarche et les résultats obtenus lors de ce travail, articulés sous la forme de 4 chapitres :

- Le premier chapitre présente, au travers d'une revue bibliographique, les principales problématiques en lien avec les aérosols organiques secondaires et le contexte général dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse.
- Le deuxième chapitre de ce manuscrit décrit l'ensemble des instruments, des techniques et des méthodologies analytiques employés pour la caractérisation moléculaire des particules étudiées. Une première section présente les composés

d'intérêts ainsi que les différents types de particules considérées (i.e. collectées au cours de campagnes de mesure intensives ou générées en laboratoire comme modèles simplifiés de particules). L'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre d'expériences de réactivité hétérogène en laboratoire est présenté dans un second volet. Enfin, une dernière partie est consacrée à la description des étapes de préparation et d'analyse des échantillons, ainsi qu'au traitement des données, notamment les méthodes utilisées pour quantifier les différents traceurs.

- Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation chimique de particules collectées au cours de 3 campagnes de mesures intensives qui ont eu lieu entre 2017 et 2022 en forêt des Landes et en forêt de Rambouillet. La première partie du chapitre est consacrée à l'analyse de la phase particulaire collectée lors de la campagne LANDEX- Episode 1 (2017), dans le but de renseigner la formation et le devenir des AOS biogéniques. Elle est présentée ici spécifiquement sous la forme d'un article rédigé en anglais qui réunit une partie des travaux des différentes équipes impliquées sur la problématique de la phase particulaire, bien que deux articles regroupant la totalité des données des différents partenaires seront prochainement finalisés. La deuxième partie présente les résultats de la campagne CERVOLAND (2018) via la description (i) des concentrations de marqueurs caractérisés dans les particules, et (ii) de la variation temporelle de différents paramètres physico-chimiques et météorologiques afin de comprendre l'évolution des concentrations au cours de la campagne. La troisième partie porte sur la campagne ACROSS (2022), à laquelle j'ai pu participer activement, où une analyse descriptive de l'évolution des concentrations obtenues pour les différents composés d'intérêt est proposée. Une section est particulièrement consacrée aux résultats préliminaires d'une expérience originale de réactivité développée sur le terrain. À cette partie sont associés en **Annexe** deux articles, rédigés en anglais, et publiés par des collaborateurs, utilisant des données collectées pendant ACROSS par notre équipe et auxquels nous avons contribué. Chaque partie se verra complétée par un comparatif entre les campagnes afin de mettre en évidence les différences notables entre les deux écosystèmes forestiers. Une partie décrivant un travail d'analyse non-ciblée d'échantillons collectés sur le terrain et la recherche de composés dits suspects, encore non identifiables et/ou quantifiables est également présenté en **Annexe**.
- Le dernier chapitre est présenté sous la forme d'un article rédigé en anglais. Il se focalise sur l'étude de la stabilité de traceurs d'intérêt atmosphérique. Pour cela, leur

réactivité en phase hétérogène a été étudiée au laboratoire en présence d'oxydants (radicaux hydroxyles et ozone) ou de lumière (simulateur solaire).

Une conclusion générale reprend les éléments principaux de ce travail et présente les perspectives envisagées à plus ou moins long terme.

Cette thèse a été financée par l'Université de Bordeaux dans le cadre d'une bourse MESRI (Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation) obtenue au mérite sur concours. Elle a été conduite sous la co-direction d'Emilie Perraudin et d'Eric Villenave au sein de l'équipe de physico- et toxico-chimie de l'environnement (LPTC) du laboratoire EPOC (Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux) de l'Université de Bordeaux, et en collaboration avec Hélène Budzinski pour l'ensemble des analyses chimiques.

Chapitre 1 : Contexte scientifique

En sciences environnementales, l'atmosphère est définie comme une enveloppe essentiellement gazeuse qui entoure la Terre. Elle joue un rôle crucial dans la régulation du climat, la protection contre le rayonnement solaire et la possibilité de développer et maintenir la vie telle que nous la connaissons. Elle est composée de 5 couches distinctes, dont les limites sont définies par des inversions verticales du gradient de température. Elles s'étendent en altitude de :

- 0 à 10 km d'altitude aux pôles et jusqu'à 18 km au niveau de l'équateur pour la troposphère,
- 10-18 à 50 km pour la stratosphère,
- 50 à 80 km pour la mésosphère,
- 80 à 700 km pour la thermosphère,
- au-delà de 700 km pour l'exosphère qui est la couche la plus externe.

Bien qu'elle soit majoritairement constituée de gaz (azote, oxygène, argon, dioxyde de carbone, etc.), l'atmosphère contient également de la matière condensée sous forme liquide ou solide : les aérosols et les hydrométéores (gouttelettes ou cristaux de glace au sein des nuages).

Il s'agit donc d'un compartiment environnemental naturellement complexe dont la composition va fortement varier selon les régions terrestres, et notamment la latitude, et qui, *de facto*, pour sa partie la plus proche de la surface terrestre, est directement influencée par les émissions liées aux activités anthropiques et les émissions biogéniques.

1) Les constituants gazeux de l'atmosphère

La composition chimique de l'atmosphère est présentée dans le **Tableau 1-1**. L'air est principalement composé d'azote (N_2 , 78,08 vol.%) et d'oxygène (O_2 , 20,95 vol.%).

L'atmosphère contient également un grand nombre d'autres espèces gazeuses comme les gaz rares (argon, néon, hélium), chimiquement inertes, ainsi que des gaz à effet de serre, caractérisés par leur capacité à absorber le rayonnement infrarouge (IR) réémis par la Terre, qui influent donc le bilan radiatif terrestre, *e.g.* le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) ou encore l'ozone (O_3). Enfin, les gaz réactifs, principalement des dérivés (i) carbonés, *e.g.* le monoxyde de carbone (CO), et les composés organiques volatils (COV), (ii) azotés ou (iii) soufrés, ainsi que les oxydants, sous

forme moléculaire comme l’ozone ou radicalaire (OH, NO₃, Cl, etc.), qui sont présents en très faibles quantités mais vont jouer un rôle crucial dans les transformations (photo)chimiques au sein de l’atmosphère.

Tableau 1-1 : Caractéristiques des principaux constituants gazeux de l’atmosphère (d’après Delmas et al., 2005, NASA, 2024).

Constituants majeurs	Formule brute	Pourcentage volumique	Temps de résidence dans l’atmosphère
Azote	N ₂	78,084	15 x 10 ⁶ ans
Oxygène	O ₂	20,948	8 x 10 ³ ans
Vapeur d’eau	H ₂ O	0-4 (variable)	6 à 15 jours
Argon	Ar	0,934	Infini
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,0424	100-150 ans
Néon	Ne	1,818 x 10 ⁻³	Infini
Hélium	He	1,818 x 10 ⁻³	Infini
Méthane	CH ₄	≈ 1,922 x 10 ⁻⁴	10 ans
Hydrogène	H ₂	≈ 5,0 x 10 ⁻⁵	10 ans
Protoxyde d’azote	N ₂ O	≈ 3,36 x 10 ⁻⁵	~ 150 ans
Monoxyde de carbone	CO	≈ 1,2 x 10 ⁻⁵	2 mois
Ozone	O ₃	2-200 x 10 ⁻⁶	Heures - Jours
Ammoniac	NH ₃	≈ 0,1 à 1 x 10 ⁻⁶	20 jours
COV	C _x H _y O _z	≈ 0,1 à 1 x 10 ⁻⁶	Heures - Jours
Dioxyde d’azote	NO ₂	≈ 1 x 10 ⁻⁷	Heures - Jours
Dioxyde de soufre	SO ₂	≈ 2 x 10 ⁻⁸	1 jour
Sulfure d’hydrogène	H ₂ S	≈ 2 x 10 ⁻⁸	1 jour

L’article 2 de la loi n°96-1236 du 30 décembre 1996 (**Loi sur l’air, 1996**) définit la pollution atmosphérique comme « l’introduction par l’homme, directement ou indirectement, dans l’atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ». **Finlayson-Pitts et Pitts (2000)** ont synthétisé dans leur ouvrage un historique des principaux événements relatant des

épisodes de pollution de l'air. Comme attendu, c'est principalement depuis le début de l'ère industrielle que la pollution de l'air s'est développée et est devenue un véritable problème sanitaire (**El Haddad et al., 2024**) bien que la pollution atmosphérique date de la domestication du feu. Si l'OMS estimait que 90% de la population mondiale vivait en 2019 dans des zones où les niveaux de pollution atmosphérique dépassaient les seuils fixés par la directive sur la qualité de l'air de 2005 (**OMS, 2021**), aujourd'hui, avec la révision à la baisse des seuils de recommandation, 99% de la population est affectée (**OMS, 2024**). Les niveaux de concentration des polluants sont très variables selon les régions. En effet, ils peuvent être influencés par la nature et l'intensité des sources et le transport des masses d'air, l'altitude, la période considérée, les conditions météorologiques locales ou encore les spécificités de la zone concernée, l'Afrique et l'Asie centrale et méridionale étant les territoires les plus touchés (**IQAir, 2023**).

L'atmosphère est donc un milieu équilibré mais complexe, véritable réacteur photochimique où ont lieu de nombreuses réactions entre espèces chimiques réactives et oxydants appelés (parfois à tort) « nettoyeurs atmosphériques ». Toutefois, les cycles et processus mis en jeu dans ces équilibres vont être perturbés par l'activité anthropique.

A) Les oxydants

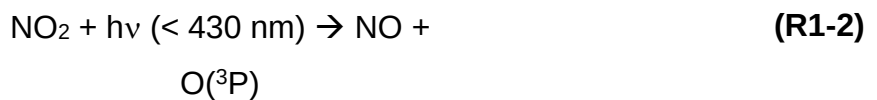
Parmi les différentes espèces oxydantes, on trouve l'ozone mais également de nombreuses espèces comme les oxydes d'azote, le chlore atomique ou encore les radicaux nitrates, hydroxyles ou peroxydes (**Stephens, 1969 ; Atkinson, 2000**). Dans un souci de clarté, seules les espèces qui jouent un rôle majoritaire dans les processus d'initiation réactionnels atmosphériques seront présentées ici, *i.e.* les oxydes d'azote et le radical nitrate, l'ozone, le radical hydroxyle ainsi que le chlore atomique.

1) Les oxydes d'azote et le radical nitrate

Le protoxyde d'azote (N_2O) est un gaz à effet de serre mais également l'oxyde d'azote le plus abondant dans l'atmosphère. Toutefois, lorsque l'on évoque les oxydes d'azote, ce sont deux autres espèces, plus importantes pour la chimie troposphérique - car bien plus réactives - qui nous intéressent : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2),

regroupés en une seule famille : les NO_x. De manière plus globale, le terme de NO_y peut aussi être employé pour faire référence aux gaz azotés oxydés réactifs et leurs produits de transformation, incluant alors le pentoxyde de diazote (N₂O₅) et les peroxyacylnitrates (PAN) qui sont notamment impliqués dans la formation de radicaux influençant les concentrations d'ozone et de radicaux hydroxyles (**Dentener et Crutzen, 1993 ; Fischer et al., 2014**).

NO est émis dans l'atmosphère et peut réagir rapidement avec l'ozone (ou d'autres espèces) pour former NO₂, défini alors comme un polluant « secondaire » (**Kampa et Castanas, 2008 ; Zhang et Batterman, 2013**), selon les réactions (R1-1) et (R1-2), produisant un atome d'oxygène à l'état fondamental qui réagit à son tour pour reformer une molécule d'ozone (R1-3) (**Delmas et al., 2005**) : c'est le cycle de Leighton. Le bilan de ces réactions étant nul, les NO_x sont à l'état stationnaire dans une atmosphère non polluée.



La combustion de la matière organique dans l'air, provenant principalement du chauffage lié au secteur résidentiel et tertiaire, mais aussi du trafic routier et du secteur industriel – 65% en France – (**Citepa, 2023**), constitue une des sources primaires les plus importantes de NO_x. Au niveau des sources naturelles, ils proviennent en majorité des feux de biomasse. Les orages peuvent aussi représenter localement une source de NO_x. En effet, les éclairs photodégradent toutes les espèces présentes dans l'atmosphère, N₂ et O₂ étant alors photodissociés en N· et O· et se recombinant instantanément pour former des oxydes d'azote.

Le temps de vie des NO_x dans l'atmosphère est en partie lié à la réaction de NO₂ avec le radical hydroxyle (OH) pour former de l'acide nitrique (HNO₃) et s'élève à quelques heures au niveau du sol. La présence d'HNO₃ dans l'atmosphère induit la formation de pluies acides, terme décrit pour la première fois dans les travaux de **Smith (1872)**. Elles ont des conséquences multiples affectant (i) les écosystèmes terrestres et aquatiques, (ii) les matériaux et les bâtiments, ainsi que (iii) la santé humaine (**Singh et Agrawal, 2008 ;**

Bhargava et Bhargava, 2013). La réactivité d' HNO_3 avec OH peut entraîner la formation du radical nitrate (NO_3). En troposphère polluée, NO_3 est majoritairement formé au cours de la réaction de NO_2 avec l'ozone (**Stockwell et Calvert, 1983**). Il est considéré comme un oxydant nocturne car il est rapidement photodissocié en journée. Bien que le temps de vie atmosphérique d'un grand nombre d'espèces soit majoritairement dû à leur réactivité avec OH (voir partie I-A-3), les travaux d'**Atkinson (2000)** et de **Kerdouci et al. (2014)** montrent que la réactivité de NO_3 reste importante notamment pour certains composés organiques volatils biogéniques comme l'isoprène, l' α -pinène, le limonène, le 6-méthyl-5-heptène-2-one ou le linalool.

La toxicité de NO_2 a également été rapportée dans de nombreux travaux (**Azoulay-Dupuis et al., 1983 ; Chang et al., 1988 ; Elsayed, 1994 ; Huangfu et Atkinson, 2020**) démontrant les effets nocifs de ce gaz irritant sur les poumons et les bronches, augmentant la gravité de l'asthme et le développement de maladies respiratoires. En 2021, l'OMS a diminué le seuil d'exposition annuelle à NO_2 de 40 à 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (**OMS, 2021**).

2) L'ozone troposphérique

Dans l'atmosphère terrestre, l'ozone troposphérique représente seulement 10% de la quantité totale d'ozone, les 90% restants étant principalement situés dans la stratosphère, où se situe la couche d'ozone, qui nous protège des rayonnements UV les plus nocifs. Dans ce travail, le terme « ozone » désignera l'ozone troposphérique, dans son rôle d'oxydant majeur en chimie atmosphérique.

L'ozone est principalement d'origine anthropique mais il n'est pas directement émis dans l'atmosphère. En effet, il est essentiellement formé par des réactions photochimiques faisant intervenir les oxydes d'azote mais également des composés carbonés (e.g. CO , CH_4 , COV) notamment en atmosphère polluée comme présenté dans la **Figure 1-1** : l'ozone (O_3) est un polluant dit secondaire. Sa photodissociation amène, par une succession de réactions plus ou moins complexes, à la production de radicaux hydroxyles dans la troposphère (**Lelieveld et al., 2016**).

L'ozone est aussi un gaz à effet de serre. Il va absorber le rayonnement infrarouge réémis par la Terre, ce qui entraîne *in fine* un forçage radiatif positif, c'est-à-dire un réchauffement de l'atmosphère locale et donc de la surface terrestre. Si c'est un oxydant puissant, il n'entre

que rarement en compétition avec les autres oxydants atmosphériques en journée (e.g. le radical hydroxyle) car il présente des cinétiques de réaction beaucoup plus lentes, sauf dans le cas de réactions avec des alcènes (Atkinson, 2000).

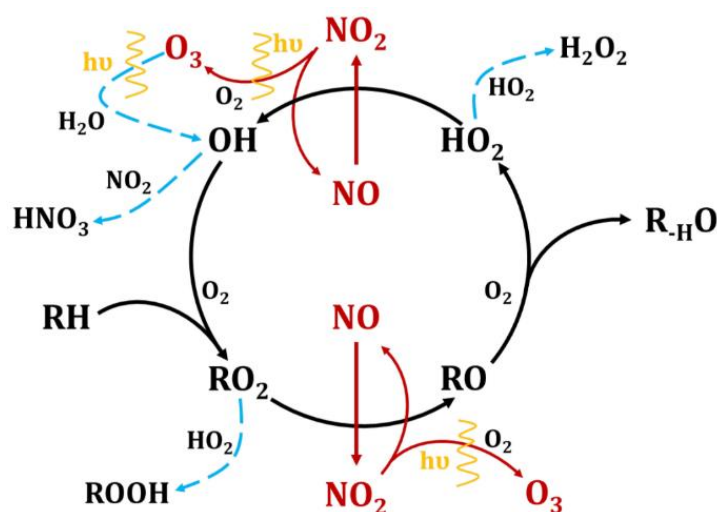


Figure 1-1 : Formation de l’ozone troposphérique en atmosphère polluée, cycle de Leighton (en rouge) et réaction avec un hydrocarbure RH (en noir) (Kammer, 2016, d’après Fowler et al. (1999)).

En termes de santé, l'exposition à des concentrations élevées d'ozone provoque des inflammations et des lésions sur l'ensemble du système respiratoire. À long terme, cela entraîne un risque accru de mortalité cardiovasculaire et respiratoire (Chen et al., 2007 ; Kim et al., 2020). Le seuil d'exposition journalière recommandé par l'OMS est de l'ordre de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (OMS, 2021). Malgré les efforts déployés pour améliorer la qualité de l'air, il est le seul polluant à avoir présenté - sur la période 2000-2022 - une tendance à la hausse en France (Ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires, 2023, <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/bilan-de-la-qualite-de-lair-exterieur-en-france-en-2022>).

3) Le radical hydroxyle

Le radical hydroxyle (OH) est une espèce clé de la photochimie atmosphérique. Comme évoqué précédemment, sa principale source consiste en la photolyse de O_3 au niveau de l'UTLS (terme anglais -Upper Troposphere – Lower Stratosphere), suivie d'une réaction avec la vapeur d'eau selon les équations (R1-4) et (R1-5) (Kurylo et Orkin, 2003).



Il existe d'autres sources importantes conduisant à la formation de OH dans l'atmosphère comme par exemple, la photolyse de l'acide nitreux (HONO) (R1-6) ou encore la réaction entre le radical hydroperoxyde (HO_2), issu de la photolyse d'aldéhydes comme le formaldéhyde (HCHO), et le monoxyde d'azote (R1-7).



Si sa concentration reste très faible vis-à-vis des autres espèces atmosphériques (autour de 1×10^6 molécule cm^{-3}), le radical OH présente un temps de vie très court, inférieur à la seconde (**Oldenberg, 1935**). Par sa très forte réactivité, c'est principalement lui qui va déterminer le temps de résidence des espèces organiques dans l'atmosphère (**Graedel, 1978**).

En milieu urbain, les émissions d'hydrocarbures sont particulièrement importantes. Ces composés vont rapidement réagir avec OH. Par exemple, **Atkinson et Arey (1994)** ont déterminé que les constantes de vitesse de réactions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (< 4 cycles) en présence d'OH variaient entre $7,2 \times 10^{-12}$ et $1,1 \times 10^{-10}$ cm^3 molécule $^{-1}$ s $^{-1}$ à température ambiante. Leur réaction entraîne la formation de radicaux peroxydes (RO_2) et donc une perturbation du cycle de Leighton (voir **Figure 1-1**) et une augmentation de la concentration d'ozone troposphérique.

4) Le chlore atomique

Le chlore est une espèce qui fait partie de la famille des halogènes. Les sources de composés chlorés dans l'atmosphère sont nombreuses et variées, bien que la part des émissions naturelles soit relativement faible. En effet **Wang et al. (2019)** l'estime à environ 25 Tg Cl an $^{-1}$ dont près d'un tiers est représenté par des espèces réactives (e.g. le

trichlorométhane – CHCl_3) (**Faxon et Allen, 2013**). La plupart des émissions naturelles proviennent de l'activité volcanique et des océans dans les régions côtières. Les sources d'origine anthropique sont diverses, les composés pouvant être émis au cours de processus de synthèse de produits chimiques, ou encore au cours de processus de combustion – de biomasse ou de matières fossiles - (**Tanaka et al., 2000 ; Delmas et al., 2005**).

Les voies les plus courantes pour la production du chlore atomique Cl dans la troposphère sont (i) la photodissociation (**R1-8**) (**Faxon et Allen, 2013**) ou (ii) l'oxydation en présence du radical OH , d'espèces chlorées (qu'elles soient d'origine anthropique ou biogénique) (**R1-9**) (**Delmas et al., 2005**).



Dans les régions côtières polluées par les oxydes d'azote, les réactions multiphasiques avec les aérosols marins vont également contribuer à la formation de chlore atomique (**Choi et al., 2020**). Les radicaux Cl peuvent également réagir très rapidement avec les COV émis dans la troposphère, ce qui va constituer une nouvelle voie de perturbation de l'équilibre de ces composés avec les différents oxydants (**Choi et al., 2020**).

B) Les composés organiques volatils

Les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle crucial dans la chimie troposphérique et dans le cycle du carbone (**Guenther et al., 1995**) et suscitent *de facto* l'intérêt de la communauté scientifique de par leurs nombreux effets et impacts. La Directive européenne du 11 mars 1999 (**Directive n°1999/03/CE**), relative aux émissions de COV dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations, définit un COV comme tout composé organique ayant une pression de vapeur saturante supérieure ou égale à 0,01 kPa à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières équivalentes.

Si l'acronyme COV est couramment employé, il est plus juste de désigner ces composés comme des COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques) ou HCNM (Hydrocarbures Non Méthaniques) (**Grange et al., 2007**). En effet le méthane (CH_4) et le

méthanal (CH_2O), plus communément appelé formaldéhyde en phase gazeuse, sont rarement pris en compte dans les mesures de COV. Ces deux molécules ont en effet la particularité d'avoir des sources naturelles importantes (photooxydation primaire, réduction bactérienne, rejet des ruminants, etc.), d'être stables et en très forte concentration dans l'air (extérieur pour le méthane $-1238 \mu\text{g m}^{-3}$ en 2018 – **(Saunois et al., 2020)** et intérieur pour le formaldéhyde, notamment dans les espaces fraîchement rénovés – environ $40 \mu\text{g m}^{-3}$ en Allemagne **(Salthammer, 2019)** et $100 \mu\text{g m}^{-3}$ en Chine **(Fang et al., 2022)**), relativement aux autres COV **(Helmig et al., 2009 ; Liu et al., 2020 ; Li et al., 2021)**).

Si les COV peuvent avoir à peu près n'importe quelle structure chimique, la plupart des composés sont répartis dans 5 grandes familles : les alcanes, les alcènes, les aldéhydes, les cétones et les hydrocarbures aromatiques ou halogénés. À l'échelle planétaire, les sources de COV sont à 90% d'origine naturelle (émissions biogéniques, provenant de l'océan et/ou de la biomasse végétale, volcans, etc.) et à 10% d'origine anthropique (combustion de produits fossiles, chimie – e.g. fabrication de solvants, peintures, colles -, transport, chauffage au bois, etc.). Par contre, dans les régions industrialisées ou les mégapoles, les sources anthropiques deviennent majoritaires **(Borbon et al., 2013)**, ce qui pose un problème de santé car ces lieux réunissent plus de la moitié de la population mondiale **(Grimm et al., 2008)**. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les composés d'origine anthropique seront peu évoqués et détaillés.

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV vont subir différentes réactions (i) en journée avec le radical OH, l'ozone et le chlore dans les régions marines et littorales et (ii) la nuit principalement avec le radical nitrate (NO_3) mais aussi avec l'ozone et le radical OH générés par des processus nocturnes comme l'ozonolyse des alcènes **(Atkinson et Arey, 2003)**. Ils peuvent aussi être photodissociés selon leur structure chimique et les groupements chromophores qui leur sont associés, à des longueurs d'ondes supérieures à 290 nm, les longueurs d'onde plus courtes étant absorbées par O_3 dans la stratosphère **(Atkinson et Arey, 2003)**. Les réactions atmosphériques des COV sont généralement très complexes, basées sur des processus de réactions en chaîne **(Finlayson-Pitts et Pitts, 1997 ; Atkinson, 2000)**, perturbant, en aval des centres urbains, les équilibres chimiques photostationnaires avec les oxydes d'azote avec, pour conséquence, la formation ou l'accumulation d'ozone (selon le cycle de Leighton, **Figure 1-1**).

En termes d'impacts, les COV sont des polluants directs pour les hommes et les végétaux, contribuant également à la pollution olfactive. En effet, les COV ont un double effet sur la santé :

- Effets directs : ce sont des composés parfois très toxiques avec des niveaux de gravité pouvant être extrêmes. Une réglementation permet de les classer selon leur cancérogénicité et leur toxicité sur la reproduction et le développement de l'organisme atteint (composés CMR). C'est le cas par exemple du benzène (**Smith, 2010 ; Snyder et al., 2012**), un des rares COV classé de catégorie 1 (**IARC, 2018**, <https://www.iarc.who.int/fr/news-events/iarc-monographs-volume-120-benzene/>) et suivi actuellement dans l'air ambiant, selon cette réglementation.

- Effets indirects : les COV sont des molécules indirectement précurseurs de l'ozone (**Figure 1-1**) qui impacte principalement les systèmes respiratoire et cardio-vasculaire (**Zhang et al., 2019 ; Kim et al., 2020 ; Soares et Silva, 2022**), comme détaillé dans la partie I-A-2. Certains COV sont aussi responsables, en s'oxydant, de la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) (voir II-C-1), fraction importante de l'aérosol atmosphérique (**De Gouw et Jimenez, 2009 ; Mochizuki et al., 2015**).

Les composés organiques volatils ont également des effets sur l'environnement, (i) directs pour les gaz à effet de serre (comme les composés hydrochlorofluorocarbonés) qui vont impacter le bilan radiatif terrestre et (ii) indirectement par la surproduction d'ozone générée par les COV qui peut, par exemple, provoquer des nécroses chez certains végétaux et accélérer la dégradation de certains matériaux comme les plastiques.

Lorsqu'on s'intéresse au suivi des concentrations en COV, il est donc important d'intégrer aussi leur réactivité potentielle et de surveiller ainsi le bilan oxydatif atmosphérique.

II) Les aérosols atmosphériques

Un des axes prioritaires de la recherche en chimie atmosphérique concerne l'étude des aérosols. En effet, de par leurs impacts conséquents et multiples, tant sanitaires que climatiques, ils suscitent un intérêt majeur pour la communauté scientifique depuis plus de 30 ans.

Les aérosols atmosphériques sont définis comme des particules solides ou liquides en suspension dans une masse d'air (**Monks et al., 2009**). Chaque particule dans l'air ambiant

est unique car les paramètres la décrivant varient à la fois dans le temps et dans l'espace (**Pöschl, 2005**). L'étude des aérosols est difficile en particulier car leur composition chimique est souvent très complexe. Ils sont composés d'atomes ou de molécules qui peuvent être d'origine organique et/ou inorganique (**Zhang et al., 2007 ; Jimenez et al., 2009**) (**Figure 1-2**). Leurs composition chimique varie selon (i) leurs tailles (du nm à la centaine de μm), (ii) leurs sources d'émission ou de formation ainsi que leur proximité spatio-temporelle avec celles-ci, (iii) leur réactivité vis-à-vis des principaux oxydants atmosphériques ou (iv) l'intensité de l'irradiation solaire. De plus, leur caractérisation chimique est rendue particulièrement délicate en raison de la complexité des mélanges externes (entre particules d'origines différentes) et internes (au sein d'une même particule) observés dans l'atmosphère. On parle alors d'état de mélange des particules (**Krieger et al., 2012 ; Stevens et Dastoor, 2019**).

Spracklen et al. (2010) et **Rose et al. (2021)** ont estimé que la concentration moyenne de particules dans la couche limite continentale, couche la plus basse de l'atmosphère influencée par le frottement avec la surface terrestre, était de 100 à 10000 particules cm^{-3} .

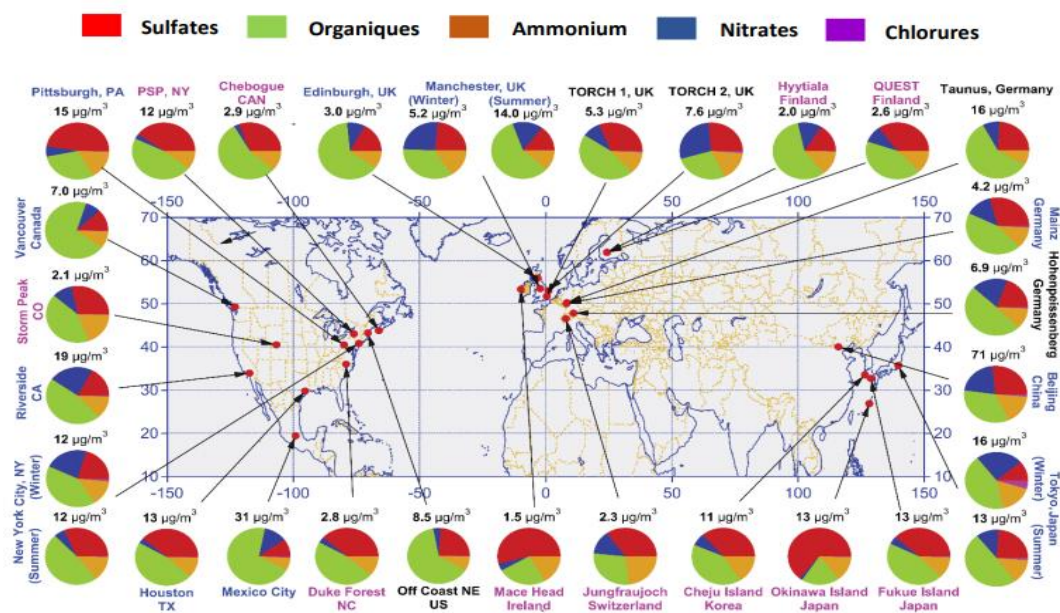


Figure 1-2 : Représentation de la variabilité de la concentration et de la composition chimique des PM_{10} dans différents sites de l'Hémisphère Nord (**Zhang et al., 2007**).

Les aérosols atmosphériques sont généralement décrits selon leur taille, via l'utilisation du terme « PM_x », où l'acronyme « PM » provient de l'anglais *Particulate Matter* et « X » désigne le diamètre aérodynamique maximal des particules (en μm) considérées. Par

exemple, dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, les $PM_{2,5}$ – c'est-à-dire toutes les particules dont le diamètre est inférieur ou égal à 2,5 microns – sont systématiquement mesurées. Lorsque l'on s'intéresse à la pollution particulaire atmosphérique, on emploie généralement les termes de fractions submicroniques (PM_1), fines ($PM_{2,5}$) et grossières (PM_{10}).

A) Sources et transports

Bien qu'ils soient principalement d'origines naturelles (érosion éolienne des sols et de la surface des océans), les aérosols atmosphériques peuvent également être issus d'activités anthropiques (**Tableau 1-2**). Les principales sources naturelles d'aérosols sont les embruns (sels de mer), les poussières désertiques, les émissions volcaniques (selon les événements d'éruption), les émissions biologiques (e.g. virus, champignons) et les émissions biogéniques, notamment les aérosols organiques secondaires. Les principales sources d'aérosols anthropiques sont liées aux activités industrielles (particules carbonées, poussières de ciment, etc.), aux transports (suies, usure des matériaux), aux feux de biomasse ou autres processus de combustion (chauffage, déchets, etc.) ainsi que l'agriculture (aérosols inorganiques secondaires).

Quelle que soit leur origine, comme pour les composés gazeux, on distingue deux grands types d'aérosols : (i) les aérosols primaires, qui sont émis directement sous forme solide dans l'atmosphère, comme par exemple le pollen ou les débris issus de l'usure des pneumatiques dans le secteur du transport routier, (ii) les aérosols secondaires, dont la formation résulte de plusieurs processus réactionnels impliquant initialement l'oxydation *in situ* de composés gazeux et du transfert en phase particulaire de certains produits d'oxydation. Parmi les aérosols secondaires, on identifie les composantes dites inorganiques (AIS) et celles dites organiques (AOS). Les principaux composants de la fraction inorganique incluent l'ammonium (NH_4^+), le sulfate (SO_4^{2-}) et le nitrate (NO_3^-) qui sont formés dans l'atmosphère par la neutralisation des acides sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3) en présence d'ammoniac (**Pernelet-Joly, 2008 ; Soka-Adeaga et al., 2019**). Dans les régions côtières, les sels marins qui sont essentiellement composés d'ions sodium (Na^+) et chlorure (Cl^-) influencent la présence et l'acidité des particules, comme l'ont représenté par exemple **Zhang et al. (2007)** lors de mesures à Tokyo au Japon. L'intérêt pour les AIS est grand car ils présentent un potentiel toxique élevé notamment lorsque l'acidité est forte

(Schlesinger et Cassee, 2003). Les aérosols organiques secondaires quant à eux constituent le cœur de ces travaux de thèse et seront présentés en détail dans la partie II-C.

Tableau 1-2 : Sources et flux annuels ($Tg\ an^{-1}$) d'aérosols atmosphériques.

Sources	Emissions ($Tg\ an^{-1}$)
Naturelles	
Primaires	
<i>Poussières minérales</i>	1000-2150 (Andreae et Crutzen, 2008) 1383 (Huneeus et al., 2012) 1000-4000 (IPCC, 2013)
<i>Sels de mer</i>	3000-2000 (Andreae et Crutzen, 2008) 17000 (Huneeus et al., 2012) 1400-6800 (IPCC, 2013)
<i>Volcanisme</i>	4-150 (Tomasi et Lupi, 2017)
<i>Aérosols primaires biogéniques</i>	15-70 (Andreae et Crutzen, 2008)
<i>Combustion de biomasse</i>	26-70 (Andreae et Crutzen, 2008)
Secondaires	
<i>Sulfates biogéniques</i>	28-118 (Andreae et Crutzen, 2008)
<i>Aérosols secondaires biogéniques</i>	2,5-79 (Andreae et Crutzen, 2008) 20-380 (IPCC, 2013) 23,9-39,5 (Kelly et al., 2018)
<i>Nitrates</i>	12-27 (Andreae et Crutzen, 2008)
Anthropiques	
Primaires	
<i>Suie (« black carbon »)</i>	8-14 (Andreae et Crutzen, 2008) 15 (Huneeus et al., 2012) 3,6-6,0 (IPCC, 2013)
<i>Combustion fossile</i>	28,4 (IPCC, 2013)
<i>Poussières industrielles</i>	40-130 (Andreae et Crutzen, 2008)
<i>Aérosols primaires anthropiques</i>	6,3-15,3 (Kelly et al., 2018)
Secondaires	
<i>Sulfates</i>	69-214 (Andreae et Crutzen, 2008) 83 (Huneeus et al., 2012) 43,3-77,9 (IPCC, 2013)
<i>Nitrates</i>	21,3 de NO_x / 44,1 de NH_3 (Tomasi et Lupi, 2017)
<i>Aérosols secondaires anthropiques</i>	0,05-4,0 (Andreae et Crutzen, 2008) 24,6-70,0 (Kelly et al., 2018)

Suite à leur émission dans l'atmosphère, les aérosols peuvent interagir physiquement entre eux (condensation, coagulation, etc.) ou chimiquement, sous l'influence de l'irradiation solaire ou avec les principaux oxydants de l'atmosphère (OH, O_3 , NO_3). Au cours de leur séjour dans l'atmosphère, leurs propriétés physico-chimiques telles que leur taille, forme et

composition chimique vont ainsi varier. Ces modifications sont réunies par la communauté sous le terme unique de « vieillissement ».

Les travaux de **Rudich et al. (2007)** et de **Donahue et al. (2012)** décrivent l'existence de plusieurs modes de vieillissement incluant (i) l'oxydation de précurseurs en phase gazeuse qui, par condensation, formeront des aérosols (voir partie II-C-3), (ii) l'absorption hétérogène d'oxydants sur des composés primaires présents en phase condensée ou encore (iii) des réactions acido-basiques impliquant des substances organiques. Les aérosols vont également être à l'origine de la formation des nuages en servant de noyaux de condensation (ou CCN pour « Cloud Condensation Nuclei »). Leur temps de résidence dans l'atmosphère, dépendant de leur dépôt, varie de quelques minutes à plusieurs jours pour les aérosols grossiers (**Seinfeld et Pandis, 2016**) et de quelques jours à plusieurs semaines pour les aérosols fins (**Kristiansen et al., 2016**).

Enfin, les modèles numériques sont couramment utilisés pour comprendre et prédire l'évolution des aérosols - particulièrement les AOS - dans l'atmosphère. Les deux types de modélisation principalement employés sont (i) la modélisation 0D qui est une représentation plus ou moins simplifiée de la formation et du vieillissement des AOS et est conjointement utilisée avec un modèle de boîte afin de simuler des expériences effectuées en laboratoire, *e.g.* GECKO-A (**Lannuque et al., 2020 ; Schreck et al. 2022**) ou le MCM (Master Chemical Mechanism) (**Huang et al., 2024**) (ii) la modélisation 3D qui permet de suivre l'évolution spatio-temporelle des aérosols au sein des modèles de chimie-transport (CTM, *Chemistry-Transport Model*), *e.g.* CHIMERE (**Konovalov et al., 2021 ; Cholakian et al., 2023**).

L'ensemble de ces émissions et processus réactionnels est schématisé ci-après (**Figure 1-3**).

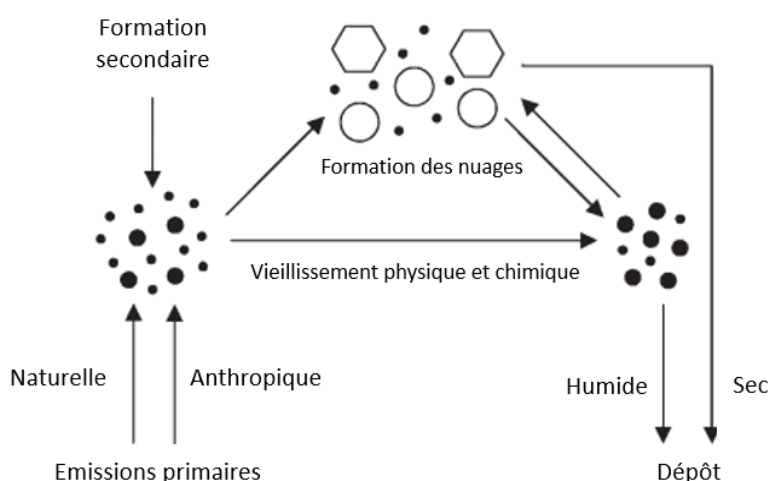


Figure 1-3 : Cycle atmosphérique des aérosols (d'après Pöschl et al., 2005).

B) Impacts

Les impacts des aérosols sont très nombreux. Si on pense tout d'abord prioritairement à leurs impacts sur la santé et le climat, il en existe aussi d'autres types, résumés dans cette partie.

Dépôt. Les aérosols sont éliminés de l'atmosphère via des processus de dépôts qui peuvent être secs ou humides. Le dépôt sec se caractérise par la sédimentation des fractions grossières ou l'impaction des fractions les plus fines lors d'épisodes de turbulence (**Burkhardt et Grantz, 2017**) sur des surfaces adsorbantes ou absorbantes (sol, végétation, etc.). Le dépôt humide concerne quant à lui l'ensemble des fractions qui (i) vont servir de noyaux de condensation pour la formation des nuages, (ii) sont capables de s'incorporer dans la phase liquide des nuages puis d'être lessivées, ou (iii) sont présentes entre les nuages et le sol et qui seront lessivées par la pluie (**Ahmady-Birgani et al., 2020 ; Farmer et al., 2021**).

Quelle qu'en soit l'origine, le dépôt d'aérosols va avoir des impacts sur la végétation, mais aussi le patrimoine immobilier. En effet, **Bergin et al. (2001)** ont présenté un mécanisme selon lequel l'interaction entre des particules insolubles présentes sur les feuilles et le rayonnement photosynthétiquement actif entraînerait une diminution de la capacité des plantes à réaliser la photosynthèse et par conséquent une chute de ses rendements. Ceci corrobore les travaux de **Chameides et al. (1999)** qui ont estimé une baisse des rendements comprise entre 5 et 30 % dans plus de la moitié des cultures agricoles en Chine. De son côté, l'impact sur le bâti et les monuments se caractérise principalement par le noircissement des surfaces dû au dépôt de suie, typique d'un environnement où le trafic routier est dense. **Nava et al. (2010)** ont évalué l'impact de la pollution de l'air sur le patrimoine culturel et ont notamment présenté les conséquences dramatiques de la charge polluante sur les peintures murales d'une des cours du Palazzo Vecchio à Florence (Italie).

Visibilité. **Delmas et al. (2005)** associent le terme de visibilité à la « distance visible » et la définissent comme étant « la plus grande distance à laquelle on peut voir un objet de grande dimension et de couleur noire sur l'horizon ». Les problèmes de visibilité dans les grandes villes sont souvent associés à l'importance du trafic routier ou de l'activité industrielle (**Figure 1-4**).

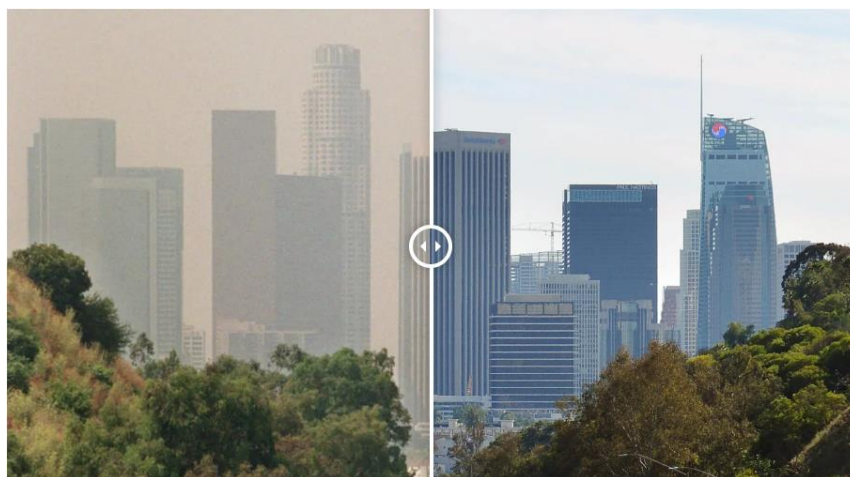


Figure 1-4 : Photographie d'un même point de vue panoramique à Los Angeles, prise en juillet 1998 à gauche (© Nick Ut) et en mars 2020 à droite (© Gary A. Vasquez).

Plusieurs études relatent le lien entre l'augmentation du tourisme et de la pollution particulaire, notamment des concentrations en PM_{10} , avec la diminution de la visibilité (**Bäumer et al., 2008**) comme c'est le cas à Majorque (**Saenz-de-Miera et Rosselló, 2014**), en Grande Bretagne ou à Chypre (**Robaina et al., 2020**) ou encore à Zakopane, dans le sud de la Pologne (**Aniol et al., 2022**). Toutefois, la réciproque est vraie. Comparée aux autres types de pollutions (eau/sol), la pollution de l'air peut être parfois beaucoup plus visible et perçue immédiatement par la population. La plupart des études de ce type ont été réalisées dans les pays asiatiques et particulièrement en Chine (**Eusébio et al., 2020**), mais le constat est toujours le même : la détérioration de la visibilité entraîne une diminution du nombre de touristes et de la fréquentation de certains lieux culturels avec pour finalité une perte économique conséquente (**Poudyal et al., 2013 ; Hao et al., 2021**). Retenons qu'une pollution par l'ozone est imperceptible en termes de visibilité (contrairement au smog photochimique) mais n'en est pas moins extrêmement préoccupante.

Bilan oxydatif et qualité de l'air. Plusieurs études relatent des processus réactionnels entre des espèces qui se trouvent à la fois en phase gazeuse et en phase condensée. C'est le cas des travaux précurseurs de **Martin et al. (2003)**, de **Tie et al. (2005)**, et plus récemment ceux de **George et al. (2015)**, qui ont décrit les interactions physiques et/ou chimiques entre les aérosols et les différents oxydants atmosphériques (O_3 , NO_x , HO_x). Ces interactions sont nombreuses et variées, et elles auront *de facto* un impact sur le bilan oxydatif global :

- Les aérosols peuvent interagir avec le rayonnement UV via des processus de diffusion ou d'absorption qui vont modifier les taux de photolyse globaux de certains composés,
- Des réactions hétérogènes vont se produire à la surface des aérosols,
- La conversion d'oxydants entre la phase gazeuse et la phase condensée au cours de la formation des aérosols entraînera une modification des concentrations atmosphériques de ces espèces.

Ces impacts sont particulièrement importants dans les régions où la charge d'aérosols est élevée (**Tie et al., 2005**). C'est le cas dans l'Hémisphère Nord mais aussi dans les régions où les processus de combustion de biomasse sont courants. Aussi, selon le type d'aérosols ou de sa composition, les interactions seront différentes. Dans les régions affectées par la combustion de biomasse, les oxydants réagiront avec des aérosols de type carbone organique et « Black Carbon » (aussi appelé carbone suie), tandis que dans les zones désertiques ou les régions continentales polluées, les interactions seront plus fréquentes avec des poussières minérales ou des sulfates, respectivement.

Aujourd'hui, nos connaissances sur les aérosols sont encore limitées et il existe beaucoup d'incertitudes associées à leurs devenir et impacts. Dans les rapports de l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), les aérosols sont décrits comme les seules espèces qui permettraient de tendre vers un refroidissement de la surface de la Terre mais leur impact sur la qualité de l'air reste limitant. Par exemple, au cours des années 2013 et 2014, des épisodes de pollution particulaire ont touché l'ensemble du territoire français (**Figure 1-5**). Cette pollution aux PM₁₀ a été principalement causée par le secteur résidentiel/tertiaire (chauffage) et le redémarrage de fours industriels. Des concentrations élevées en PM₁₀ – supérieures au seuil de réglementation de 45 µg.m⁻³ fixé par l'OMS - ont été mesurées sur l'ensemble du pays, avec des pics enregistrés à plus de 80 µg.m⁻³ dans les Hauts-de-France ou encore dans la vallée du Rhône (**Monnier et al., 2015**), dépassant les seuils d'alerte.

L'été 2022 a également été marqué par d'importants épisodes de pollution aux particules, causés par le déclenchement de feux de forêts très intenses à La Teste-de-Buch et Landiras, situées dans le département de la Gironde (**Menut et al., 2023**). Dans ce contexte, le gouvernement publie des communiqués de presse qui visent à alerter et encourager les populations les plus sensibles à rester vigilantes. En effet, les personnes fragiles et souffrant de maladies respiratoires vont être particulièrement affectées par la pollution particulaire.

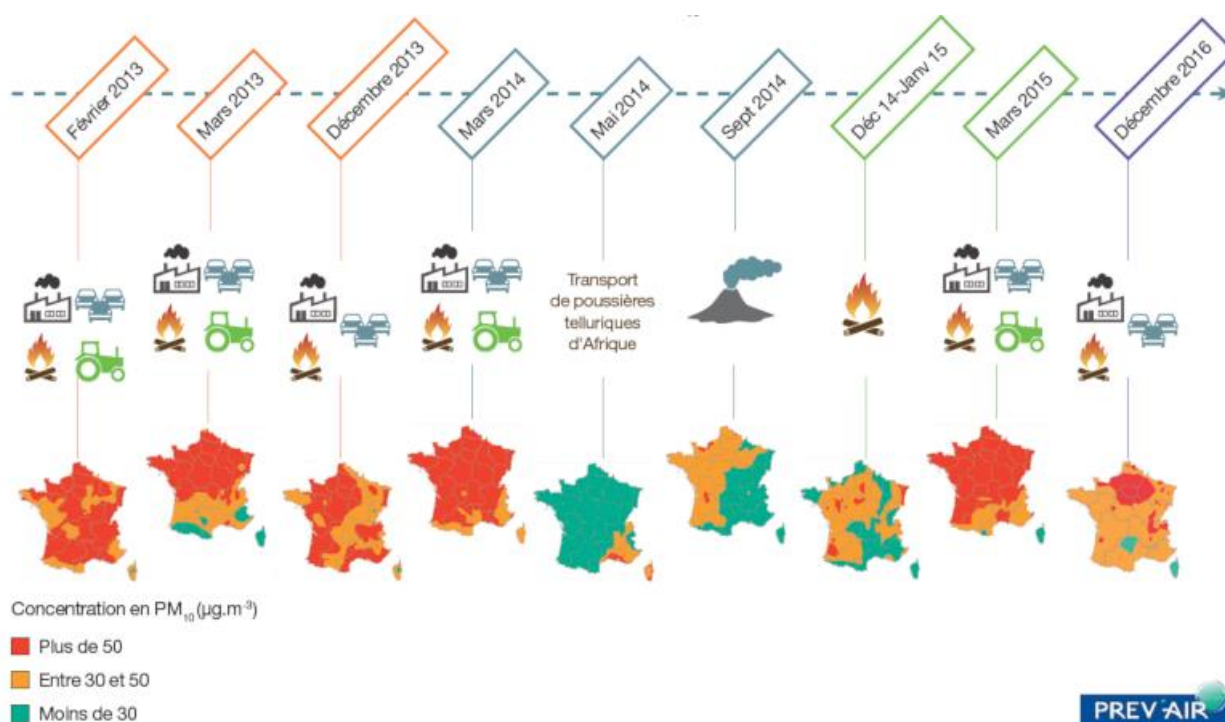


Figure 1-5 : Sélection d'épisodes de pollution aux PM_{10} d'ampleur nationale sur la période 2013-2016 (Commissariat général au développement durable au Ministère de la Transition écologique et solidaire, 2019, d'après Prev'Air, programme CARA).

Santé. Les impacts sanitaires liés aux aérosols sont nombreux et vont principalement dépendre de leur composition chimique mais surtout de leur taille définissant souvent leur capacité à pénétrer dans l'organisme, le degré de toxicité étant d'autant plus élevé que les particules sont petites (Moreno-Ríos et al., 2022). En effet, Oberdörster et al. (2005) ont montré que les particules avec des diamètres aérodynamiques inférieurs à $0,1 \mu m$ pouvaient pénétrer profondément dans le système respiratoire - atteignant ainsi les alvéoles pulmonaires - et donc diffuser dans le sang. Bernstein et al. (2004) décrivent dans leur travaux certains effets directement reliés aux aérosols atmosphériques notamment (i) les inflammations pulmonaires provoquées conjointement par les particules fines et l'ozone, (ii) la libération de radicaux libres et l'apparition d'un stress oxydatif (Tuet et al., 2017) engendré par la présence de métaux de transition et de composés organiques (e.g. des hydrocarbures aromatiques) transportés par les aérosols via leur adsorption ou absorption à leur surface, (iii) une coagulation du sang lorsque des particules ultrafines pénètrent dans le système circulatoire. Par conséquent, ces particules présentes dans l'air vont engendrer de nombreuses maladies cardiovasculaires et respiratoires, provoquant une nette diminution de l'espérance de vie et *de facto* une hausse de la mortalité prématurée

(Lelieveld et al., 2020). La **Figure 1-6** résume, de manière non exhaustive, les dommages provoqués par les particules atmosphériques dès lors qu'elles pénètrent dans l'organisme.

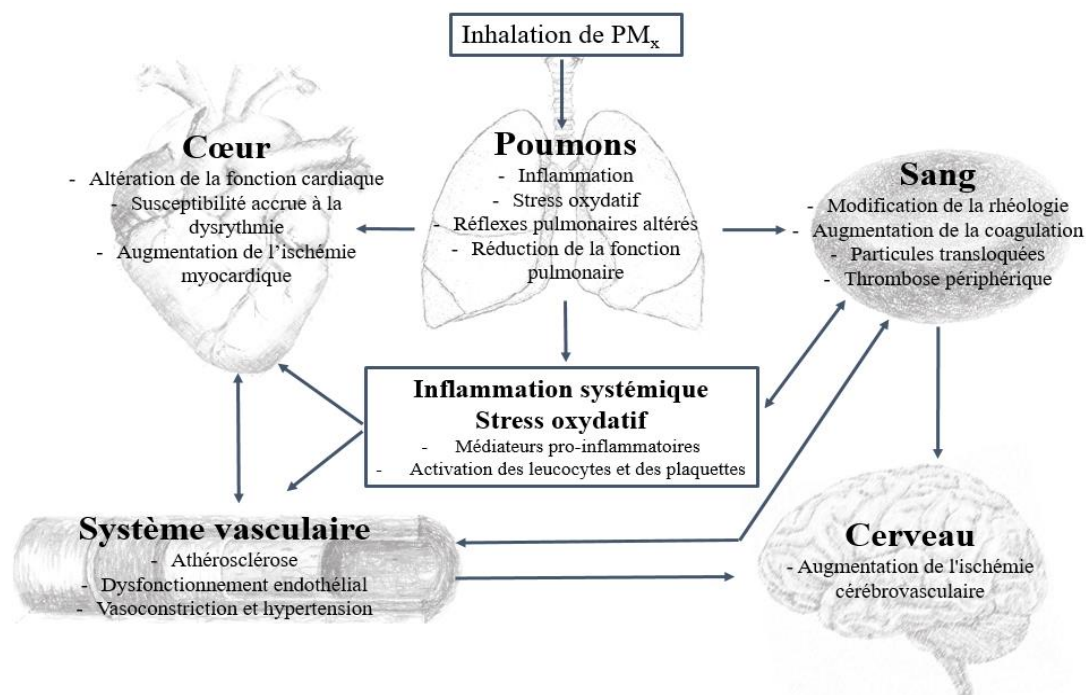


Figure 1-6 : Schématisation des dommages corporels entraînés par la présence de particules atmosphériques dans l'organisme, transportées via le système circulatoire (d'après **Pope III et Dockery, 2006**).

Chowdhury et al. (2022) ont estimé à 4,23 millions le nombre de décès prématurés annuels dû à une exposition aux $PM_{2,5}$. Il est également important de rappeler que les particules en air intérieur jouent également un rôle dans la détermination de l'exposition humaine aux PM_x étant donné qu'une part importante de la population des pays développés passe la plupart de son temps dans des espaces intérieurs et clos (**Marval et Tronville, 2022**) et que la population des pays en voie de développement est très touchée par l'utilisation du charbon.

Climat. Les impacts des aérosols sur le climat sont tout d'abord liées aux variations que leur présence implique sur le forçage radiatif du système climatique terrestre. Le forçage radiatif - exprimé en $W m^{-2}$ - permet de « désigner et quantifier une perturbation d'origine extérieure imposée au bilan d'énergie radiative du système climatique » d'après **Delmas et al. (2005)**. Il est dit positif s'il désigne un réchauffement du système considéré ou négatif si, au contraire, il témoigne d'un refroidissement de ce même système. Des modifications des flux

d'énergie entrant et sortant de l'atmosphère peuvent être induites par des variations de la composition chimique atmosphérique, de l'irradiance solaire ou des propriétés de la surface terrestre (**Pöschl, 2005**). Les aérosols ont des effets sur le climat qui sont qualifiés de directs ou indirects par rapport à ce forçage radiatif :

- Effets directs : lorsque les aérosols interagissent avec les radiations solaires et terrestres (selon leurs propriétés optiques de diffusion/réflexion), on tend vers un forçage radiatif négatif, amenant à un refroidissement global de l'atmosphère. Si les aérosols sont essentiellement composés de « Black Carbon », les effets tendront plutôt vers un réchauffement climatique de par leur capacité d'absorption (**Kanakidou et al., 2005 ; IPCC, 2013**), de façon similaire aux gaz à effet de serre. Le dépôt de carbone suie peut aussi considérablement réduire l'albédo de surface de la neige ce qui va entraîner l'augmentation de l'absorption du rayonnement et accélérer la fonte des neiges et des glaces (**Hadley et Kirchstetter, 2012 ; Beres et al., 2020**).
- Effets indirects : dans le cas des aérosols hydrophiles, les particules vont pouvoir servir de noyaux de condensation de la vapeur d'eau atmosphérique, amenant à la formation de nuages (CCN) (**Seinfeld et Pandis, 2016 ; Tao et al., 2023**). Le refroidissement de la surface sera alors d'autant plus important que la couverture nuageuse sera conséquente : on parle alors d'effet « parasol ».

Globalement, on estime que les aérosols anthropiques induisent un refroidissement au sommet de l'atmosphère compris entre $-1,3 (\pm 0,7) \text{ W m}^{-2}$ (**Li et al., 2022**) et $-1,01 (\pm 0,25) \text{ W m}^{-2}$ (**Thornhill et al., 2021**). Aujourd'hui, on considère que près de la moitié du réchauffement climatique actuel est masquée par ce refroidissement (**Figure 1-7**) (**Zhang, 2020**).

Les aérosols présentent donc un nombre d'impacts très conséquent. De toute évidence, parmi les difficultés rencontrées par les organismes de gestion environnementale (agences, ministères, etc.) qui multiplient depuis plusieurs années les contraintes permettant de réglementer et contrôler les émissions de polluants atmosphériques, il est beaucoup plus difficile d'agir efficacement contre les polluants dits secondaires (formés in situ dans l'atmosphère), comme les aérosols secondaires. Contrairement aux aérosols d'origines primaires, les AIS/AOS ne peuvent être réglementés à l'émission et les contraintes technologiques les ont longtemps écartés, de par leur taille nanométrique, des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, dans leur évaluation et leur suivi.

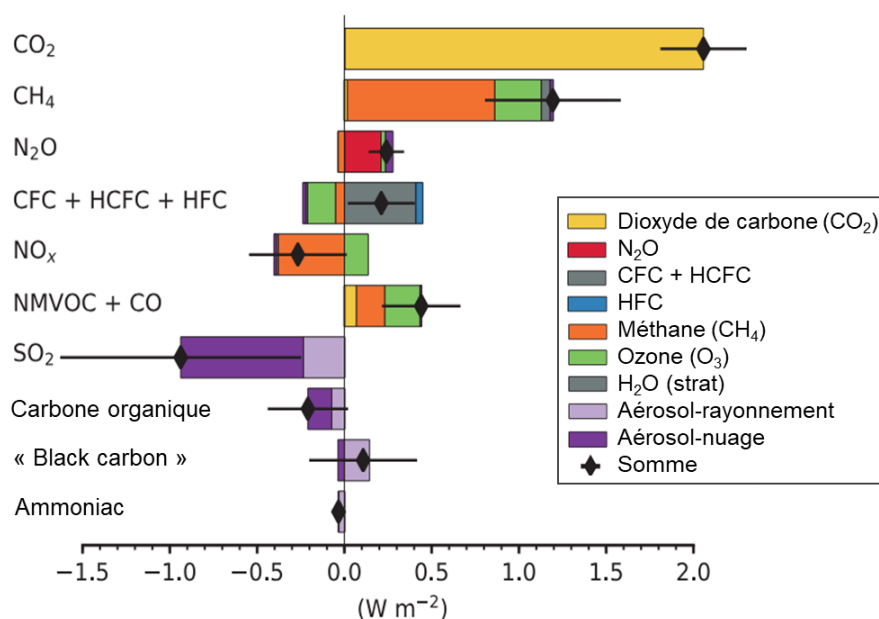


Figure 1-7 : Contribution au forçage radiatif effectif (ERF) des émissions des composants entre 1750 et 2019 sur la base des modèles CMIP6 (IPCC, 2021 d'après Thornhill et al., 2021).

C) Aérosols organiques secondaires (AOS)

La matière organique contribue pour 20 à 60 % à la masse des particules fines dans les latitudes moyennes continentales et jusqu'à 90 % dans les forêts tropicales (Kanakidou et al., 2005 ; Zhang et al., 2007 ; Docherty et al., 2008). La contribution des aérosols secondaires à la matière organique particulaire varie selon la saison et le lieu mais reste néanmoins importante puisqu'elle représente entre 20 et 80 % de la masse mesurée (Song et al., 2018). Les aérosols organiques secondaires représentent donc une large fraction de l'aérosol total – que ce soit en milieu urbain ou rural – et, à l'échelle globale, la part d'AOS biogéniques (AOSB) est nettement supérieure à la part anthropique, bien que cette dernière reste suffisamment importante pour provoquer des problèmes de santé. Même dans les grandes métropoles européennes comme Paris, Marseille ou Barcelone, plusieurs études ont montré la prévalence des AOS biogéniques sur le bilan total de l'aérosol organique durant les saisons estivales (Minguillon et al., 2011 ; Beekmann et al., 2015), complexifiant un peu plus la simple approche anthropique de la problématique de la qualité de l'air en milieu urbain.

1. Précurseurs d'AOSB

Une des principales familles de précurseurs d'AOS est celle des composés organiques volatils biogéniques (COVB). En effet, les émissions annuelles totales de COVB - comprises entre 760 TgC an⁻¹ (**Sindelarova et al., 2014**) et 1150 TgC an⁻¹ (**Guenther et al., 1995 ; Cai et al., 2021**) - sont environ 10 fois supérieures à celles des composés d'origine anthropique – *i.e.* 150 TgC an⁻¹ (**Müller et al., 1992 ; Goldstein et Galbally, 2007 ; Huang et al., 2017**).

Les terpènes forment la plus importante des classes de COV d'origine biogénique. La plus petite unité des terpènes est l'isoprène (ou 2-méthylbut-1,3-diène) : c'est un hémiterpène de formule brute C₅H₈. Les terpènes possèdent des structures dont les squelettes carbonés sont construits à partir des sous-unités C₅ (**Almatarneh et al., 2017**), formant ainsi (i) les monoterpènes (C₁₀H₁₆), comme l' α -pinène, le β -pinène, le Δ^3 -carène ou le d-limonène et (ii) les sesquiterpènes (C₁₅H₂₄) tel que le β -caryophyllène (**Figure 1-8**). D'autres molécules, oxydées, peuvent également être considérées parmi les terpénoïdes, comme par exemple le linalool. Les émissions annuelles d'isoprène, de monoterpènes et de sesquiterpènes sont respectivement de l'ordre de 560 TgC an⁻¹, 170 TgC an⁻¹ et 35 TgC an⁻¹ et représentent 49 %, 15 % et 3 % des émissions globales de COVB (**Cai et al., 2021**).

Les écosystèmes forestiers sont la première source d'émission de composés organiques volatils biogéniques. Aujourd'hui, ils s'étendent sur 4 milliards d'hectares (**ONU, 2020**) dont 3,7 milliards sont couverts de forêts naturelles et 0,3 milliards correspondent à la superficie de forêts plantées (**Keenan et al., 2015**), ce qui représente plus de 25 % de la surface continentale terrestre. Les terpènes sont synthétisés dans les cellules végétales et libérés par les plantes via des processus physiologiques importants qui accompagnent généralement la photosynthèse (**Rasulov et al., 2018**), la reproduction et la pollinisation (**Ibanez et al., 2010**) ou encore l'auto-défense lors de différentes situations de stress (hydrique, en présence de pathogène, etc.) (**Wang et al., 2017**).

Il existe deux voies de synthèse de ces composés chez les végétaux :

- La voie MVA (mévalonate) permet la synthèse des sesquiterpènes, des triterpènes, des caroténoïdes et d'autres métabolites secondaires dans le cytoplasme, le réticulum endoplasmique et les péroxysomes (**Yang et al., 2021**),

- La voie MEP (methylerythritol phosphate) est la voie de synthèse de l'isoprène, des monoterpènes, des diterpènes et des polyterpènes dans les chloroplastes et autres plastes de la plante (Hsieh et al., 2008 ; Banerjee et Sharkey, 2014).

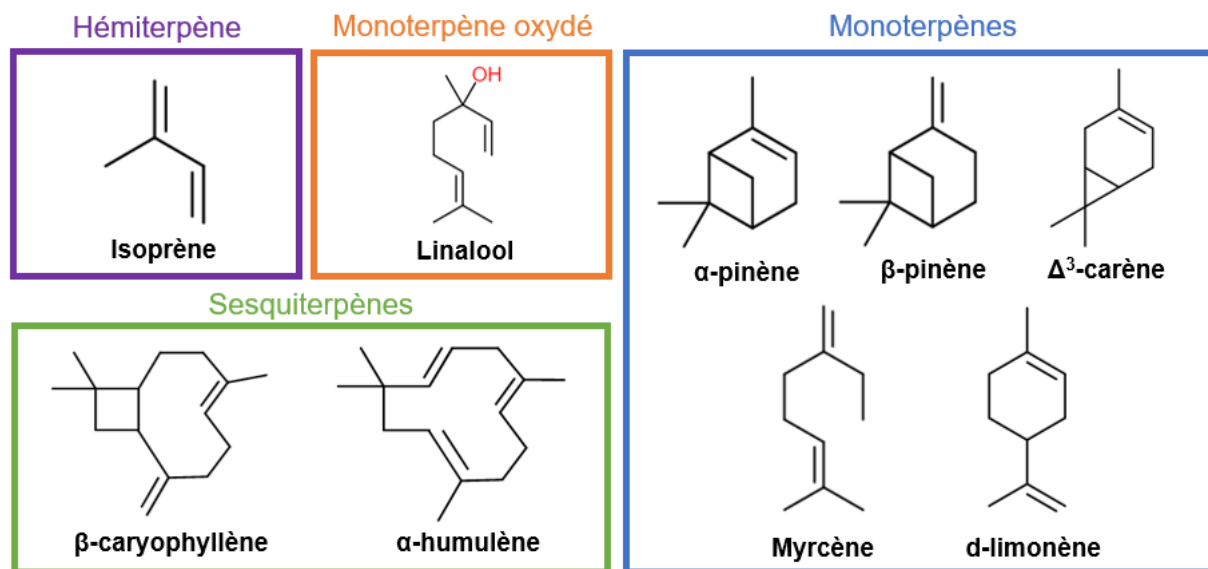


Figure 1-8 : Exemple de terpènes pouvant être émis par la végétation.

Les taux d'émissions des terpènes sont très variables selon les espèces considérées. En effet, les conifères émettent principalement des monoterpènes, tandis que les émissions d'isoprène sont majoritaires dans les forêts de feuillus (Lee et al., 2017). Borsdorf et al. (2023) ont échantillonné 2 sites situés en Allemagne - une forêt de feuillus ainsi qu'une forêt de conifères - et ont mesuré les concentrations atmosphériques d'isoprène et de quelques monoterpènes, l'α-pinène et le β-pinène étant les plus abondants. Les mesures ont été réalisées mensuellement entre les mois d'avril et de septembre. Les concentrations d'isoprène et de la somme des monoterpènes étaient de 5,59 $\mu\text{g m}^{-3}$ et 6,08 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans la forêt de feuillus, tandis que dans la forêt de conifères, elles ont atteint 0,95 $\mu\text{g m}^{-3}$ et 7,96 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivement. Quel que soit le site ou le composé considéré, les concentrations maximales ont été atteintes au cours du mois d'août. La variabilité de la production et de la libération de COVB par les végétaux peut également être une réponse à des facteurs environnementaux (Kleist et al., 2012). En effet, de nombreuses études rapportent le lien entre la fluctuation de paramètres abiotiques spécifiques, e.g. la température, le rayonnement photosynthétiquement actif (PAR) ou encore la concentration d'ozone, et la hausse des émissions de terpènes, qui sont bien plus importantes pendant la saison estivale (Helmig et al., 2013 ; Wu et al., 2020).

Toutefois, il est important de noter que dans les grands centres urbains, les émissions de COV d'origine anthropique sont prédominantes et seront, par conséquent, les principaux contributeurs de la formation d'AOS. Par exemple, **Ghirardo et al. (2016)** estiment que dans la ville de Pékin, plus de 90 % de l'AOS observé est formé suite à la photooxydation de COV anthropiques.

2. Réactivité des COVB

Une fois émis dans l'atmosphère, les COVB vont être transportés par les masses d'air locales et réagir avec les principaux oxydants présents dans le milieu ou être photodissociés par le rayonnement solaire (**Atkinson et Arey, 2003 ; Shen et al., 2013**). La capacité des COVB à réagir va également dépendre de leur structure chimique. En effet, la plupart des composés vont pouvoir réagir avec les radicaux hydroxyle (OH) et nitrate (NO₃) ou avec des atomes de chlore dans la couche limite des milieux marins et côtiers **Fantechi et al. (1998)** tandis que seuls les composés comportant une fonction alcène (*i.e.* une double liaison C=C) – c'est-à-dire la plupart des terpènes – seront en mesure de réagir avec l'ozone (O₃).

Il existe plusieurs voies d'oxydation des COVB en phase gazeuse (**Atkinson et Arey, 2003 ; Kroll et Seinfeld, 2008 ; Vereecken et Francisco, 2012**) :

Réactivité par les radicaux OH et NO₃. La principale voie de réaction des COVB avec le radical OH implique son addition initiale sur une ou plusieurs insaturations du composé considéré (**Figure 1-9**). Initialement, elle débute par la création de complexes de Van der Waals réactifs entre le radical et le système π de la double liaison. La réaction se poursuit par la rotation du fragment OH sur un des deux carbones, qui va s'ajouter pour former un radical alkyle β -OH capable de réagir avec O₂ et conduisant ainsi à la formation du radical peroxy correspondant (RO₂). Dans une moindre mesure, et selon la structure de la molécule, le radical OH sera capable d'arracher un atome d'hydrogène (**Atkinson et Arey, 2003 ; Rio et al., 2010**). Les réactions NO₃ + alcènes, qui se déroulent en grande partie la nuit du fait de la photodissociation du radical nitrate le jour, procèdent via l'addition du radical sur une double liaison C=C et sont donc analogues des réactions avec OH correspondantes.

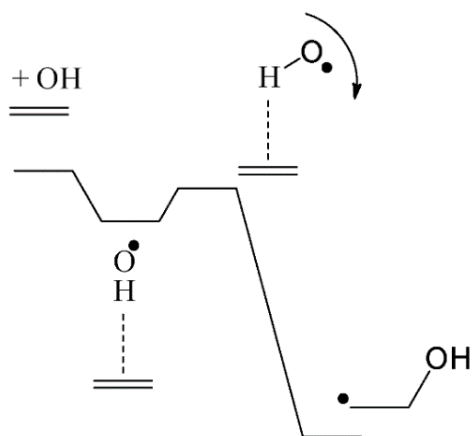


Figure 1-9 : Addition du radical OH sur des alcènes (Vereecken et Francisco, 2012).

Réactivité avec l'ozone. L'ozonolyse des alcènes (Figure 1-10) débute par la cycloaddition d' O_3 sur la double liaison C=C pour former un ozonide primaire. La rupture de liaison entre deux atomes d'oxygène (ou de carbone) génère un carbonyle ainsi qu'un composé biradicalaire (très instable) appelé « intermédiaire de Criegee » (IC) (Criegee, 1975). L'IC peut ensuite se stabiliser via l'une des deux voies suivantes : (i) la voie hydroperoxyde : si un atome d'hydrogène est disponible, il va se déplacer pour former un vinylhydroperoxyde (dans un état excité) et sa décomposition formera un radical vinoxyle ainsi qu'un radical hydroxyle, (ii) la voie ICS (Intermédiaire de Criegee stabilisé) : son élimination peut avoir lieu en présence d'un composé carbonylé où il va se cycliser pour former un ozonide secondaire, réagir avec SO_2 pour former des aérosols sulfatés ou encore réagir avec la vapeur d'eau ou via une réaction unimoléculaire (Kroll et Seinfeld, 2008 ; Newland et al., 2022).

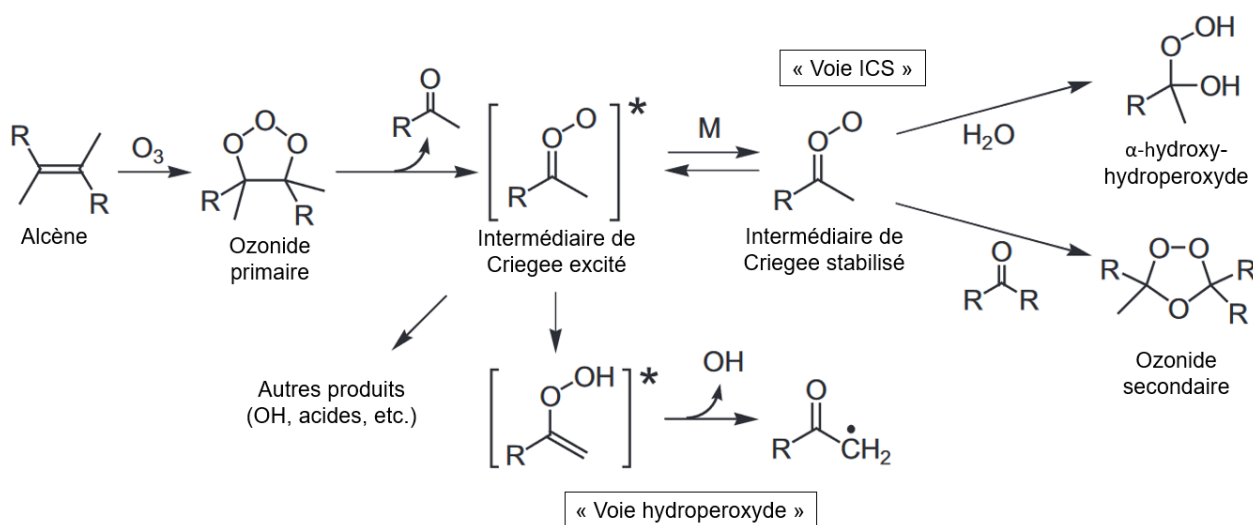


Figure 1-10 : Mécanisme simplifié de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Kroll et Seinfeld, 2008).

Photolyse. Une rupture homolytique de la molécule, par photodissociation directe, peut également entraîner la dégradation des COVB à la seule condition que ces composés absorbent le rayonnement solaire atteignant la surface terrestre (i.e. $\lambda > 290$ nm) et que celui-ci soit suffisamment énergétique (**Henry et Donahue, 2012**). La photolyse « indirecte » va permettre d'activer des radicaux libres qui initient des chaînes de réactions en cascade, notamment l'oxydation des COVB.

Réactivité avec le chlore atomique. Si l'abstraction d'un (ou plusieurs) atome d'hydrogène est attendue comme significative lors de la réaction entre un COVB et le chlore, l'addition du radical Cl sur l'insaturation – analogue aux réactions avec les radicaux hydroxyle et nitrate – reste tout de même dominante (**Figure 1-11**) (**Vereecken et Francisco, 2012**). Bien qu'importante dans certaines régions du monde, les réactions avec le chlore atomique sont d'importance mineure en tant que processus de perte des COVB à l'échelle globale (**Atkinson et Arey, 2003**).

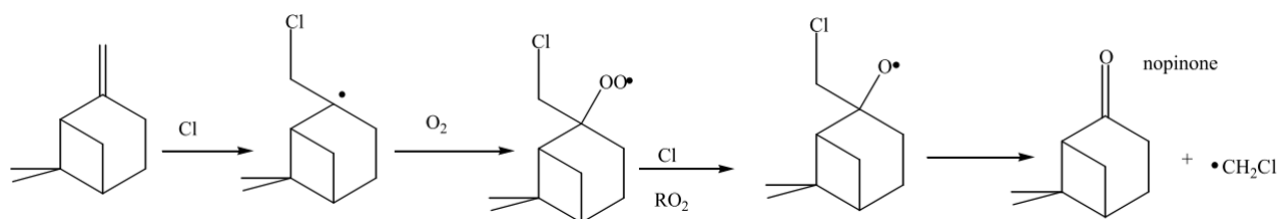


Figure 1-11 : Voie d'addition proposée pour la réaction entre le β -pinène et le chlore (d'après **Cai et Griffin, 2006**).

Il est important de noter que dans la plupart des écosystèmes forestiers, les 3 composés émis majoritairement sont l'isoprène, l' α -pinène et le β -pinène (**Sharkey et Monson, 2017 ; Purser et al., 2021 ; Mu et al., 2022 ; Zeng et al., 2023 ; Bourtsoukidis et al., 2024**). Il serait donc attendu que la formation d'AOS biogéniques via ces trois composés soit dominante. Suite à la campagne LANDEX (Salles-Bilos, France) qui s'est tenue dans la forêt des Landes pendant l'été 2017, **Mermet et al. (2021)** ont montré que les émissions de β -caryophyllène – un sesquiterpène majoritairement émis par l'écosystème forestier – ont été très faibles par rapport aux autres COV biogéniques, mais que sa réaction avec l'ozone avait été dominante, ce composé étant environ 100 fois plus réactif que l' α -pinène.

Comme détaillé précédemment, la réactivité des COVB va avoir un impact significatif sur le bilan oxydatif de la troposphère en perturbant notamment les équilibres chimiques photostationnaires qui existent entre l'ozone et les oxydes d'azote. De plus, leur oxydation

entraînera la formation de molécules plus oxygénées et par conséquent moins volatiles – on parlera alors de composés organiques semi-volatils (COSV) – qui conduiront *in fine* à la formation d'AOS.

3. Formation des AOSB

Les réactions des COVB avec les oxydants atmosphériques vont permettre de les fonctionnaliser, c'est-à-dire de fixer un ou plusieurs groupements fonctionnels oxygénés de types aldéhydes (CHO), acides carboxyliques (COOH), alcools (OH), nitrates (ONO₂), etc., sur leurs structures carbonées, formant ainsi des produits relativement stables dits de première génération. Ces étapes d'oxydation successives amènent à la formation de nouveaux composés dont certains sont plus faiblement volatils mais aussi plus polaires et donc solubles dans l'eau (**Hallquist et al., 2009 ; Mahilang et al., 2021**). Les premiers produits obtenus sont à nouveau oxydés, multi-fonctionnalisés et/ou fragmentés, pour mener *in fine* à la formation de produits d'oxydation dits de seconde génération, étant pour certains d'entre eux de hauts poids moléculaires et très faiblement volatils (**Hallquist et al., 2009 ; Kammer, 2016**) – comme les HOMs (ou Highly oxygenated multifunctional compounds) - qui jouent un rôle prépondérant dans la formation de nouvelles particules et donc de l'aérosol organique secondaire (**Bianchi et al., 2019 ; Molteni et al., 2019**). La formation d'aérosols se poursuit par le transfert de ces composés de la phase gazeuse vers la phase particulaire via des mécanismes de nucléation – entraînant la formation de nouvelles particules – ou de condensation et coagulation – sur des particules préexistantes dans l'atmosphère. En laboratoire, elles sont appelées particules d'ensemencement lorsqu'elles sont utilisées lors d'études de la formation d'AOS en chambre de simulation atmosphérique (**Hamilton et al., 2011 ; Voliotis et al., 2022**) – (**Figure 1-12**). Les particules ainsi formées ont un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 1 µm et leur caractère hydrophile leur confère le rôle de noyaux de condensation, favorisant ainsi la formation des nuages.

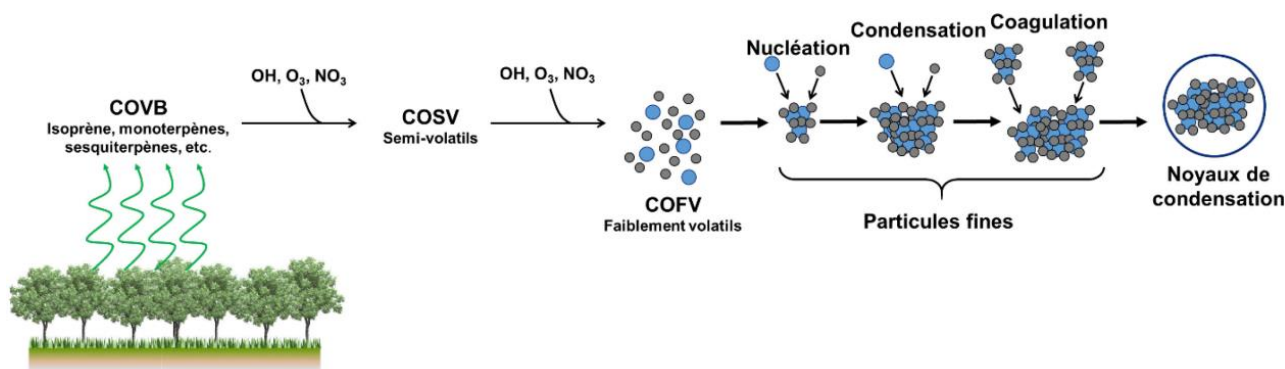


Figure 1-12 : Formation de l'AOS biogénique en milieu forestier (Kammer, 2016 d'après Delmas et al., (2005)).

Le rendement de formation d'aérosols organiques secondaires à partir de l'oxydation de COV d'origine biogénique est variable selon la structure moléculaire des précurseurs mais également les conditions environnementales. Le **Tableau 1-3** présente les variations des rendements de formation d'AOS suite à l'oxydation ou la photooxydation de différents terpènes. Il rassemble des données issues d'expériences d'oxydation de monoterpènes et sesquiterpènes en présence de radicaux hydroxyle et nitrate ou bien d'ozone. Les expériences en laboratoire révèlent que la température et l'humidité relative ne semblent pas être toujours déterminantes pour la formation d'AOS. En effet, **Fry et al. (2009)** estiment qu'une humidité relative inférieure à 60 % n'affecte pas les rendements de formation des aérosols, bien que cette valeur ne s'apparente pas toujours aux conditions atmosphériques. Si les expériences menées par **Thomsen et al. (2024)** à 80 % de RH et à basse température (10°C) montrent une augmentation considérable du taux de nucléation des particules et de leur nombre (par rapport à des conditions sèches) suite à la réaction de l'ozone avec le Δ^3 -carène, la concentration massique des particules formées ne semble pas être affectée.

Le potentiel de formation d'AOS est plus élevé pour les hydrocarbures cycliques qu'acycliques et il semble supérieur lors de l'oxydation de composés poly-insaturés, comme le β -caryophyllène (**Hoffmann et al., 1997**). Les rendements les plus élevés semblent être observés lorsque l'ozonolyse est la voie réactionnelle dominante (**Liu et al., 2022**). **Eddingsaas et al. (2012)** mettent également en lumière le rôle de l'acidité et de la présence de particules d'ensemencement (sulfate d'ammonium, acide sulfurique, etc.) sur la formation d'aérosols. Cette dernière est favorisée si la particule d'ensemencement est mise en contact avec le produit d'oxydation plutôt que le composé parent.

Tableau 1-3 : Rendements de formation de l'AOS biogénique suite à l'oxydation ou la photooxydation de terpènes dans différentes conditions d'irradiation, de température et d'humidité relative (d'après **Hoffmann et al., 1997 ; Lee et al., 2006 ; Fry et al., 2009 ; Fry et al., 2011 ; Eddingsaas et al., 2012 ; Liu et al., 2022**).

Composés organiques volatils biogéniques	Rendement (%)
<i>Hydrocarbures à chaîne ouverte</i>	
<i>Ocimène</i>	5,5 – 17,4
<i>Linalool</i>	1 – 9,8
<i>Myrcène</i>	11
<i>Monoterpènes cycliques mono-insaturés</i>	
<i>α-pinène</i>	1,2 - 41
<i>β-pinène</i>	17 – 53
<i>Δ³-carène</i>	22,9 – 75,6
<i>Terpinene-4-ol</i>	3,0 – 34,2
<i>Monoterpènes cycliques bi-insaturés</i>	
<i>d-limonène</i>	25 – 40,5
<i>α-terpinène</i>	47
<i>Terpinolène</i>	20
<i>Sesquiterpènes</i>	
<i>β-caryophyllène</i>	45 – 125,3
<i>α-humulène</i>	45

Liu et al. (2022) soulignent que dans la plupart des modèles utilisés pour la détermination des rendements de formation d'AOS suite à l'oxydation de COVB, l'ensemble des terpènes sont regroupés dans une seule et même catégorie souvent approximée selon les rendements de l'α-pinène, ce qui pourrait constituer une erreur dans leur estimation, étant donné le rôle central de la structure moléculaire des terpènes sur leur réactivité avec les oxydants, la nature et les propriétés des produits formés et par conséquent sur les rendements.

Une fois l'AOS formé, les réactions chimiques et/ou photochimiques induisent son vieillissement. Comme expliqué précédemment (II-B), ces processus impactent les propriétés physiques (taille, forme, diversité) et chimiques (composition, réactivité) des

aérosols. Par exemple, un AOS vieilli peut présenter une capacité d'absorption de la lumière plus grande ou plus faible selon l'évolution de sa composition chimique, influençant ainsi le bilan radiatif terrestre (**Liu et al., 2016 ; Hettiyadura et al., 2021**).

L'ensemble de ces processus de formation et d'évolution ainsi que le très grand nombre de composés impliqués au cours de ces réactions rend l'étude de l'aérosol atmosphérique, et notamment l'AOS extrêmement complexe. La structure moléculaire des espèces mises en jeu ayant une influence critique, il paraît donc impératif de caractériser la composition chimique des aérosols à l'échelle moléculaire, en utilisant des techniques permettant de déterminer les concentrations ou quantités de matière des constituants individuels des particules. Ces méthodes ne peuvent souvent pas être mises en œuvre en ligne, sur le terrain, car elles nécessitent une préparation de l'échantillon, ce qui entraîne *de facto* une augmentation de la sensibilité de l'analyse, mais conduit également à une simplification de celle-ci, rendant impossible l'analyse simultanée de toutes les classes de composés. Etant donné qu'il est impraticable de caractériser la totalité de la composition chimique de l'aérosol, il est nécessaire de combiner des outils, des méthodes et des approches complémentaires. Parmi les différentes approches, celles basées sur l'identification et la quantification des constituants de l'aérosol, conduisent le plus souvent à la détermination et à l'étude de traceurs moléculaires.

4. Des traceurs pour quantifier l'AOSB

Jusqu'à présent, la confrontation des mesures des espèces gazeuses et particulaires, effectuées dans l'air ambiant sur différents sites spécifiques, aux concentrations calculées en sortie des modèles de chimie-transport (CTM) (utilisés pour modéliser la qualité de l'air ou le changement climatique) montrait, par exemple, que la fraction secondaire de l'aérosol organique était souvent sous-estimée par les modèles (**Lane et al., 2008 ; Barsanti et al., 2013**). Face à la diversité et à la complexité de la composition chimique des AOS, plusieurs méthodologies d'analyse ont été développées. Parmi ces différentes approches, l'analyse de molécules traceurs de sources ou de processus est apparue indéniablement adaptée et pertinente. En effet, plutôt que de tenter d'analyser les milliers de composés présents en phase particulaire, la démarche consiste à se focaliser sur quelques espèces, des traceurs, représentatifs d'un ensemble de molécules. L'approche « traceur » est donc utilisée depuis des années pour identifier et, si possible, quantifier les sources et/ou caractériser les

processus réactionnels qui ont amené à la formation de particules *in situ* dans l'atmosphère (Claeys et al., 2013). La principale caractéristique des traceurs, en plus de leur spécificité, est qu'ils ont *a priori* une stabilité atmosphérique importante, de par leur structure moléculaire, vis-à-vis des processus photo- et physico-chimiques de vieillissement. Ils gardent donc leur identité structurale lorsqu'ils sont émis, ou générés puis transportés dans l'atmosphère, vers un puits où ils seront déposés ou transférés vers un autre compartiment environnemental (Sheppard, 1963). Notons qu'ils doivent être facilement identifiables et présents en quantité suffisamment importante pour être quantifiables, c'est-à-dire que leurs concentrations doivent être supérieures aux limites de quantification des outils analytiques employés pour les mesurer.

Le terme de traceur ne peut être employé rigoureusement que pour des molécules dont la stabilité dans le temps est suffisamment pérenne. Ainsi, les traceurs permettent de suivre les déplacements d'un composé dans son environnement, considéré alors comme représentant de toute une fraction de l'aérosol, ou de suivre la trace d'un processus réactif en cours, ou ayant eu lieu. Lorsque ces composés sont moins stables, c'est-à-dire qu'ils interagissent malgré tout avec différents composants de l'atmosphère, selon divers processus (photolyse, réactivité, etc.), ils sont désignés comme des marqueurs moléculaires, qui sont souvent utilisés malgré un intérêt plus limité.

Parmi les traceurs les plus utilisés dans les études de l'AOS biogénique, les composés mesurés, identifiés et quantifiés sont essentiellement des acides carboxyliques (mono- ou polyfonctionnalisés) qui sont des produits d'oxydation primaires ou secondaires des terpènes dans l'atmosphère. Une liste non-exhaustive de ces produits générés par les principaux terpènes, présentée en **Annexe 1**, vient compléter l'ensemble des composés présentés dans la partie suivante. Les produits d'oxydation d'autres précurseurs non évoqués dans cette analyse bibliographique, *i.e.* l' α -phellandrène, le Δ^3 -carène, complètent ce tableau.

Traceurs d'oxydation de l'isoprène. En raison de son taux d'émission annuel très élevé et de sa forte réactivité, l'isoprène est respectivement le COVB le plus répandu au niveau global et un des principaux contributeurs à la formation d'AOS biogéniques (Hughes et al., 2021). Plusieurs produits d'oxydation ont pu être mis en évidence lors de campagnes de terrain (Lewandowski et al., 2007 ; Hughes et al., 2021) ou en chambre de simulation atmosphérique (Edney et al., 2005 ; Jaoui et al., 2010) et des marqueurs spécifiques de ces processus ont été proposés. Les diastéréoisomères 2-méthyltétrols – le 2-méthylthreitol et le 2-méthylerythritol – ont été observés pour la première fois par Claeys et al. (2004a) au

cours d'une campagne de mesures dans la forêt amazonienne. Ils sont issus de la photooxydation de l'isoprène (Claeys et al., 2004b ; Carlton et al., 2009), processus significatif de la formation d'aérosols. Leurs concentrations sont plus élevées en journée, indiquant une formation photochimique rapide à partir de l'isoprène émis localement (Ion et al., 2005) et varient, selon les sites de mesures, de quelques ng m^{-3} à plusieurs centaines de ng m^{-3} (Ye J. et al, 2021 ; Cui et al., 2023, Pérez-Pastor et al., 2023). À Sapporo, au Japon, Haque et al. (2023) ont mis en évidence la variabilité des concentrations de ces composés en fonction de la saisonnalité, l'été présentant des concentrations jusqu'à 150 fois plus élevées qu'en hiver. Cela s'explique principalement par l'augmentation des émissions d'isoprène en période estivale (Jaoui et al., 2010). L'acide 2-méthylglycérique est un autre produit identifié en phase particulaire. Il est formé au cours de la réaction entre la méthacroléine et l'acide méthacrylique qui sont des produits d'oxydation en phase gazeuse de l'isoprène (Claeys et al., 2004b, Hughes et al., 2021). Ces concentrations sont généralement plus faibles que celles des 2-méthyltétrols, de l'ordre de la dizaine de ng m^{-3} (Lewandowski et al., 2007 ; Haque et al., 2023).

Traceurs d'oxydation des monoterpènes. Parmi les différents traceurs d'AOS biogéniques identifiés à ce jour, ceux issus de l'oxydation de l' α - et du β -pinène ont été particulièrement étudiés. En effet, les pinènes sont parmi les monoterpènes les plus émis par la végétation et notamment par les conifères (Claeys et al., 2007). L' α - et le β -pinène ayant la particularité d'avoir des structures moléculaires quasi identiques (Figure 1-8), ils possèdent *de facto* un grand nombre de produits d'oxydation communs. Identifiés pour la première fois à la fin des années 1990 et actuellement parmi les traceurs les plus recherchés, les acides pinique et pinonique sont des produits majoritaires de l'oxydation, par ozonolyse (Christoffersen et al., 1998 ; Jenkin et al., 2000) ou initiée par le radical OH (Winterhalter et al., 2003 ; Szmigielski et al., 2007) de l' α - et du β -pinène. Que ce soit en milieux rural (Hong et al., 2019, Kammer et al., 2020), suburbain (Lanzafame et al., 2021 ; Wang et al., 2022), urbain (Liu et al., 2023 ; Dong et al., 2024) ou encore en chambres de simulation atmosphérique (Mutzel et al., 2016 ; Kim et al., 2024), les acides pinique et pinonique sont quasi systématiquement recherchés lors de la caractérisation chimique de particules secondaires d'origine biogénique et leurs concentrations sont dépendantes des sites échantillonnés. Les acides terpénylique et diaterpénylique acétate ou DTAA, sont des produits de première génération de l'oxydation des pinènes, générés suite à des processus de photo-oxydation par le radical OH ou par ozonolyse (Yasmeen et al., 2010 ; Claeys et al., 2013). Sato et al. (2016) ont également suggéré un mécanisme de formation de l'acide

terpényle à partir de la déshydratation de l'acide diaterpényle, un autre produit de première génération de l'oxydation de l' α -pinène. Les acides térébique et 2-hydroxyterpényle sont quant à eux des produits dits de seconde génération puisqu'ils sont formés par l'oxydation - initiée par OH - de l'acide terpényle (**Kahnt et al., 2014**). Identifié dans les aérosols par **Szmigielski et al. (2007)**, l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique ou MBTCA, est également un produit de seconde génération de l'oxydation des pinènes (**Brüggemann et al., 2017**), formé à partir de l'acide pinonique. C'est un composé très peu volatil (**Müller et al., 2012**) utilisé comme traceur de vieillissement des AOS, c'est-à-dire lorsqu'ils sont fortement oxydés suite à un long séjour dans l'atmosphère. Dans ce cas, ils présentent généralement un ratio O/C élevé (i.e. le ratio entre le nombre d'atomes d'oxygène et de carbone) (**Hallquist et al., 2009**).

Une autre classe de composés, récemment identifiée dans les AOS biogéniques, est celle des organosulfates (OS), de structure $R-O-SO_3H$, et des nitrooxy-organosulfates (NOS), de structure $R-C(OSO_3H)-R'-C(ONO_2)-R''$ (**Surratt et al., 2007 ; Duporté et al., 2016 ; Brüggemann et al., 2017**), dont les plus fréquemment mesurés sont proposés dans l'**Annexe 1**. Ce sont des composés ubiquistes puisqu'ils sont mesurés à la fois sur des sites ruraux et forestiers influencés par des masses d'air d'origine marine, mais aussi en zones urbaines et/ou résidentielles, et jusqu'en milieu polaire (**Ye Y. et al., 2021**). La présence de diesters de hauts poids moléculaires a également pu être mise en évidence dans certains travaux. L'ester pinyl-diaterpényle et le diester à m/z 344, formés respectivement à partir des acides diaterpényle et diatérébique en présence d'acide pinique, ont été identifiés en chambre de simulation atmosphérique (**Yasmeen et al., 2010 ; Kristensen et al., 2020**). Un troisième diester - le pinonyl-pinyl (m/z 368) - issu de l'ozonolyse de l' α -pinène, a par ailleurs été identifié suite à sa formation à partir des acides pinique et 2-hydroxypinonique (**Müller et al., 2008 ; Thomsen et al., 2022**).

Certains monoterpènes, comme le Δ^3 -carène (**Yu et al., 1999**) ou le myrcène (**Böge et al., 2013**), possèdent de nombreux traceurs communs avec l' α - et le β -pinène, présentés en **Annexe 1**. À ce jour, il n'existe qu'un seul traceur spécifique de l'oxydation du β -pinène : l'acide homoterpényle formé à partir de la nopinone, produite lors de l'oxydation en phase gazeuse du β -pinène (**Yasmeen et al., 2010 ; Mutzel et al., 2016**).

Des terpénoïdes oxygénés comme le linalool, un alcool monoterpénique, sont aussi émis par la végétation et leur contribution à la formation d'AOS biogénique est reconnue comme non négligeable (**Mermet et al., 2021**). La particularité du linalool est qu'il présente une structure moléculaire non cyclique (**Chen et al., 2011**) comportant deux doubles liaisons

(**Figure 1-8**), ce qui le rend très réactif en présence d'oxydants atmosphériques comme l'ozone ou le radical hydroxyle (**Calogirou et al., 1995**). Malgré le peu d'études disponibles dans la littérature sur les produits d'oxydation du linalool, le 2-éthényl-2-méthyl-5-hydroxy tétrahydrofurane a pu être mis en évidence lors d'expériences de réactivité en laboratoire (**Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ; Bernard et al., 2012**) et par modélisation moléculaire (**Sun et al., 2012**). D'autres composés de type lactones (molécules cycliques estérifiées) ont également été identifiés (**Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ; Bernard et al., 2012**).

Le d-limonène est un COVB particulièrement émis par la végétation méditerranéenne et notamment les agrumes (**linuma et al., 2007**). Des produits d'oxydation couramment recherchés comme les acides limononique, limonique et cétolimononique ont été identifiés en laboratoire (**Glasius et al., 2000 ; Surratt et al., 2008 ; Fang et al., 2017**) ainsi que lors de campagnes de terrain (**Yasmeen et al., 2011, Vestenius et al., 2014**). Des nitrooxy-organosulfates à hauts poids moléculaires ont également été identifiés comme produits d'oxydation du d-limonène dans des aérosols organiques secondaires collectés dans une forêt danoise (**Kristensen et Glasius, 2011**).

Traceurs d'oxydation des sesquiterpènes. Les sesquiterpènes font partie des principaux constituants des essences végétales. Bien que cette famille comporte de nombreux composés, e.g. l' α -humulène, l' α -farnesène, l' α -cedrène (**Jaoui et al., 2013**), le β -caryophyllène demeure le sesquiterpène le plus détecté dans l'atmosphère, avec cependant des taux d'émission largement inférieurs à ceux des monoterpènes (**Gray Bé et al., 2017, Cai et al., 2021**). En raison de la présence d'une ou plusieurs insaturations dans leur structure moléculaire, les sesquiterpènes ont une forte réactivité, nocturne et diurne, avec l'ozone (**Mermet et al., 2021**) et sont donc généralement sous-estimés en termes de sources, ce qui conduit à une sous-évaluation de leur contribution à la formation d'AOS biogéniques. L'acide β -caryophyllinique a été identifié en laboratoire comme étant un des produits d'oxydation - par ozonolyse (**Lewandowski et al., 2007**) et/ou photooxydation (**Jaoui et al., 2007**) - du β -caryophyllène. D'autres composés produits ont également été identifiés comme les acides β -caryophyllonique, β -nocaryophyllonique, ainsi que les acides β -14-hydroxy-caryophyllonique et β -14-hydroxy-nocaryophyllonique (**van Eijck et al., 2013**). Si ces composés ont pu être identifiés en laboratoire, leurs concentrations dans les AOSB excèdent rarement la dizaine de ng m^{-3} , que ce soit dans l'Arctique canadien (**Fu et al., 2009**), à Hyytiälä en Finlande (**van Eijck et al., 2013**) ou à Manacapuru, au cœur de la forêt amazonienne (**Yee et al., 2018**). Les études de la réactivité du β -caryophyllène avec

NO₃ (**Fouqueau et al., 2022**) ou par ozonolyse en présence ou non de NO_x (**Gao et al., 2022**) ont également révélé la formation d'époxydes et d'organonitrates.

III) Stabilité des traceurs atmosphériques

Si l'utilisation des traceurs de l'aérosol a indéniablement permis, depuis plusieurs années, d'améliorer nos connaissances des sources d'émissions primaires ou des processus de formation des polluants particulaires secondaires, leur utilisation n'est jusqu'ici que pas ou peu accompagnée de la prise en compte de leur temps de vie, qui seule permet de caractériser, avec une fiabilité suffisante, la localisation, l'âge ou le vieillissement des masses d'air lors de leur transport.

De façon générale, certains composés sont connus pour être très stables dans l'environnement et sont donc largement utilisés depuis de nombreuses années comme traceurs. C'est le cas du radon 222, un gaz noble radioactif dont la présence dans l'atmosphère a été découverte en 1900 (**Wilkening, 1981**) et qui est produit lors de la désintégration de l'uranium 236 présent dans les roches de la couche terrestre (**Hansen et al., 1990**). Il est utilisé comme traceur atmosphérique du transport des masses d'air continentales au-dessus des océans. Ce choix de traceur est pertinent car (i) il s'agit d'un gaz noble qui demeure inerte et n'est pas influencé par les interactions chimiques lors de son transit, (ii) son taux d'émanation terrestre est 100 fois supérieur à celui des océans et (iii) il ne s'accumule pas dans l'atmosphère (**Gras et Whittlestone, 1992**). Toutefois, son temps de demi-vie, *i.e.* 3,8 jours, reste suffisamment long pour permettre de le mesurer (**Gras et Whittlestone, 1992 ; Chambers et al., 2016**).

Certains isotopes du carbone (¹³C et ¹⁴C) et de l'azote (¹⁵N) sont également utilisés depuis plusieurs décennies. L'isotope ¹³C permet d'évaluer la contribution de différentes sources et régions à la formation d'aérosols puisqu'il existe une cohérence entre la proportion d'isotopes dans le carbone total et la composition chimique des aérosols provenant de sources anthropiques, comme la combustion de biomasse ou de combustibles fossiles (**Kawamura et al., 2004 ; Aggarwal et al., 2013**). Aussi, les quantités de ¹³C augmentent lorsque l'aérosol est relativement âgé (**Cao et al., 2016**). Le carbone 14 – isotope radioactif dont la période est proche de 5730 ans – est quant à lui utilisé pour la datation (**Libby, 1955**), on parle alors de « radiocarbon dating ». Il est sensible aux variations environnementales, *e.g.* les cycles géochimiques, les fluctuations solaires et l'intensité du

champ magnétique, et ses teneurs évolueront en conséquence (**Kitagawa et van Der Plicht, 1998**). Ainsi le ^{14}C est utilisé pour discriminer le carbone moderne (considéré comme biogénique) du carbone fossile (**Szidat et al., 2009**). Les nutriments jouent un rôle clé pour la détermination de la productivité organique et vont influencer le cycle biogéochimique de l'azote. Bien que moins abondant (0,3663 %) (**Heaton, 1986**), l'isotope ^{15}N est plus lourd et plus stable car il ne subit pas de désintégration radioactive, ce qui le rend idéal pour les études de processus à long terme. Ainsi, il est utilisé pour tracer les sources et processus pertinents des émissions atmosphériques d'azote (**Tian et al., 2021**).

Un autre exemple concerne l'évaluation des émissions en lien avec la combustion de biomasse. Pendant longtemps, des composés carbonés volatils et gazeux - comme CO_2 - ou particulaires, comme le « black carbon », ont été utilisés comme traceurs de combustion, mais leur caractère non-spécifique les a rendus moins pertinents pour l'étude des processus de combustion de biomasse. D'autres composés, comme le lévoglucosan, ont alors été utilisés (**Li et al. 2021**).

A) Cas du lévoglucosan

Parmi les traceurs de source, les plus utilisés sont ceux qui permettent de suivre la combustion de biomasse - ou « biomass burning » -, une source primaire très importante de suie et de particules organiques. Le lévoglucosan (ou 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose - $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) est généré en large abondance dans l'atmosphère suite à la pyrolyse de la cellulose et de l'hemicellulose (**Simoneit et al., 1999 ; Figure 1-13**). Parmi les monosaccharides émis lors de la combustion de biomasse, on retrouve aussi les isomères du lévoglucosan, comme le galactosan (1,6-anhydro- β -D-galactopyranose) et le mannosan (1,6-anhydro- β -D-mannopyranose). Considérés comme les principaux traceurs de combustion de biomasse (**Vincenti et al., 2022**), de nombreuses études ont désigné le lévoglucosan comme un traceur spécifique et pertinent (**Simoneit et al., 1999 ; Fraser et Lakshmanan, 2000 ; Kehrwald et al., 2012**) notamment parce qu'il est émis de façon majoritaire mais aussi parce que ses rapports isotopiques fournissent des informations importantes permettant ainsi de déterminer le type de biomasse brûlé (**Bhattarai et al., 2019**). Son suivi permet depuis plusieurs années de quantifier l'importance de la contribution de la combustion de bois à la pollution atmosphérique globale, qu'elle soit urbaine (**Thepnuan et al., 2019**) ou rurale (**Pio et al., 2008**).

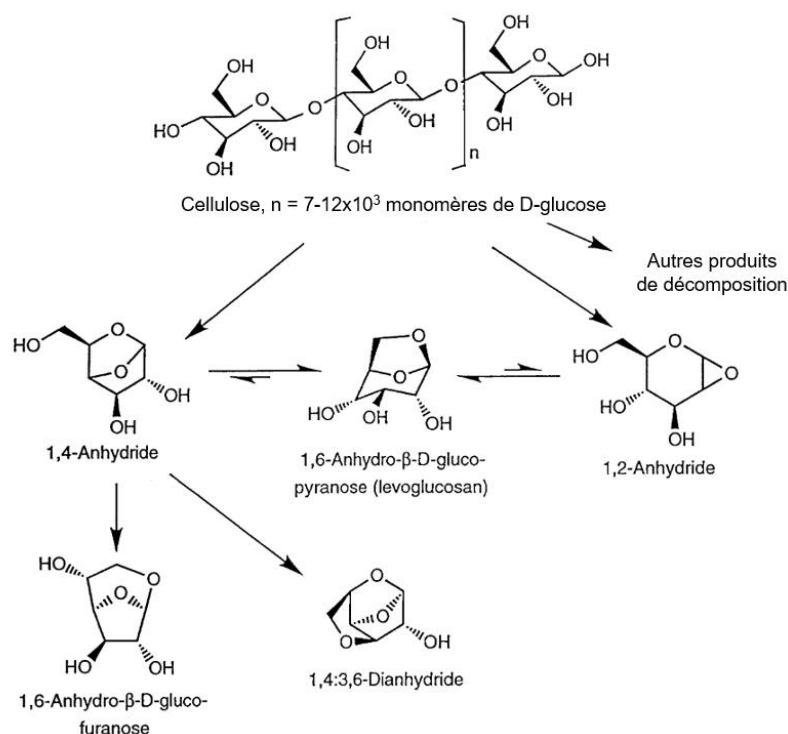


Figure 1-13 : Pyrolyse de la cellulose et formation du lévoglucosan (**Simoneit et al., 1999**).

Certaines études ont remis en cause il y a quelques années l'utilisation du lévoglucosan en tant que traceur stable. Par exemple, **Hoffmann et al. (2010)** ont étudié la réactivité du lévoglucosan avec les radicaux OH, NO₃ et le radical anion SO₄⁻ en solution aqueuse et ont montré que les flux de dégradation du lévoglucosan étaient comparables à ceux d'autres composés organiques pertinents pour la chimie atmosphérique, mettant ainsi en doute la stabilité du traceur. La même année, **Hennigan et al. (2010)** ont mené des expériences en chambre de simulation atmosphérique dans laquelle ils ont étudié la réactivité en phase hétérogène du lévoglucosan – contenu sur des particules de combustion de biomasse – en présence de radicaux hydroxyles. Les conditions expérimentales étaient représentatives de l'atmosphère (i.e. [OH] = 1×10^6 molécule cm⁻³, concentration estivale moyenne, (**Dentener et Crutzen, 1993**)) et l'étude a permis d'observer une décroissance du signal de lévoglucosan comprise entre 20 % et 90 % en fonction du temps d'exposition à OH. Ils ont ainsi estimé que le temps de vie du lévoglucosan dans l'atmosphère était de 0,7 à 2,2 jours. Ainsi sa concentration mesurée correspondrait alors à des distances de transport atmosphérique beaucoup plus courtes et l'estimation de sa contribution à la source pourrait ainsi en être faussée. Le lévoglucosan est donc aujourd'hui non plus considéré comme un traceur de source mais comme un marqueur en raison de sa réactivité avec le radical OH qui le rend moins stable.

Notons que la spécificité du lévoglucosan comme traceur de combustion a aussi été mise en doute récemment par **Wu et al. (2021)**. En effet, les émissions du composé par des sources autres que la combustion de biomasse (déchets solides municipaux, combustion de feux d'artifice, cuisson de la viande) donneraient lieu à des biais dans l'estimation et l'identification des sources puisque ces dernières contribueraient à plus de 25 % de l'émission totale de ce traceur en Chine.

Pour déterminer l'intérêt et la contribution d'un traceur, il faut donc s'intéresser à sa réactivité et à ses produits d'oxydation, qui selon leur stabilité propre peuvent alors être utilisés comme traceurs de processus. Ces derniers permettent d'indiquer l'occurrence d'un processus atmosphérique, puis de remonter à sa source.

B) Traceurs d'AOS biogénique

Dans l'atmosphère, les processus oxydatifs impactant les concentrations des composés organiques légers se produisent principalement en phase gazeuse mais aussi dans une moindre mesure en phases aqueuse et solide, notamment dans l'eau des nuages et l'eau liquide des aérosols. Cette dernière est non-négligeable, comme le rappellent **Pruppacher et Jaenicke, (1995)** en intégrant que l'eau des nuages est présente dans 15 % des masses d'air transportant les composés d'intérêt. Comme les traceurs considérés dans ce travail de thèse sont particuliers, avec des pressions de vapeur saturante faibles voire très faibles, leurs réactions en phase gazeuse sont négligeables du fait de leur concentration (répartition gaz/particule) et les processus à considérer se déroulent alors essentiellement en phases condensées ou à l'interface gaz-surface des aérosols.

Parmi l'ensemble des paramètres et processus impactant le temps de vie des traceurs composant l'aérosol, il y a notamment l'humidité relative (solubilité), le coefficient de partage (gaz/particule), la photolyse et la réactivité avec les principaux oxydants atmosphériques. Les études de stabilité des traceurs vis-à-vis de l'ensemble de ces processus ont quasi exclusivement été étudiées en phase aqueuse, les réactions hétérogènes à l'interface gaz-particule n'ayant pas ou très peu été considérées.

1. Réactivité en phase aqueuse

Ainsi la plupart des études sur la réactivité des traceurs en phase aqueuse ont été déployées afin d'être représentatives de cette situation. La plupart du temps, la réactivité des acides organiques terpéniques est étudiée en conditions acido-basiques variées afin de mettre en évidence s'il existe une dépendance au pH. **Witkowski et Gierczak (2017)** ont par exemple estimé que la durée de vie des acides n'était que faiblement influencée par ce paramètre, bien qu'en réalité les petits acides organiques – comme l'acide formique – y sont très sensibles, avec une réactivité observée plus importante lorsque le pH de la solution est basique (**Amorim et al., 2020**).

- Oxydation de l'acide cis-pinonique

Comme détaillé précédemment, l'acide cis-pinonique est l'un des traceurs de processus de formation d'AOS biogéniques, qui a été le plus étudié et utilisé. **Aljawhary et al. (2016)** ont montré que son temps de vie lors de sa photolyse, en lien avec sa réactivité avec le radical OH, était de 3,8 h en laboratoire, ce qui correspond à un temps de vie extrapolé dans l'atmosphère d'environ 27 h. Selon **Witkowski et al. (2023)**, son temps de vie dépend de la teneur en eau des aérosols mais aussi de l'environnement dans lequel l'acide est formé et réagit, puisque, selon si l'on étudie un environnement rural ou urbain, les concentrations en oxydants sont variables. Ils estiment ainsi que le temps de vie du composé peut fluctuer entre plusieurs minutes et quelques semaines. Lors d'expériences en laboratoire, l'ozonolyse de l' α -pinène permet de générer un AOS - non vieilli - qui contient des espèces présentant une fonction cyclobutyle, e.g. les acides cis-pinonique, pinique, et hydroxy-pinonique (**Witkowski et al., 2023**). Leur réactivité a pu être mise en évidence grâce à l'observation de produits d'ouverture des cycles cyclobutyles, mais également suite à la formation de composés dont les poids moléculaires sont plus importants que les précurseurs eux-mêmes (**Witkowski et Gierczak, 2017**) (**Figure 1-14**).

Parallèlement, **Enami et Sakamoto (2016)** ont étudié la réactivité à l'interface air/eau des acides organiques qui peuvent condenser sur la phase aqueuse. Ils ont ainsi montré que la photolyse de l'acide pinonique était à l'origine de la formation de nombreux produits, dont 70 % ont été réémis dans la phase gazeuse. Ce travail souligne l'importance du rôle des molécules amphiphiles dans le vieillissement de l'aérosol.

L'acide cis-pinonique semblerait être un candidat pertinent pour l'approche « traceur », cependant **Lignell et al. (2013)** ont étudié sa photolyse directe dans la fenêtre UV troposphérique (280 – 400 nm) et ont montré qu'une réaction de type I de Norrish (scission homolytique de la liaison α -C-C d'une fonction cétone ou d'un groupe carbonyle excité à l'état singulet ou triplet) formerait des produits mineurs. La réaction de type II de Norrish (arrachement d'un atome d'hydrogène suite à l'excitation à un état triplet d'une fonction cétone) du composé amènerait quant à elle à la formation d'un isomère de formule brute $C_{10}H_{16}O_3$, qui ne serait autre que l'acide limononique, un produit d'oxydation connu du d-limonène, présenté précédemment. Cette étude confirmerait d'autant plus la complexité de l'utilisation, de la fiabilité et de la spécificité de certains traceurs pour la détermination des sources et/ou processus réactionnels associés à la formation de l'AOS.

- Oxydation de l'acide pinique

Tout comme l'acide cis-pinonique, l'acide pinique est un traceur de processus de formation d'AOS suite à l'oxydation des pinènes qui a été largement étudié. Ce composé est aussi suffisamment soluble pour être présent dans la phase aqueuse des aérosols (**Amorim et al., 2021**). L'étude d'**Amorim et al. (2020)** consacrée à la réactivité de plusieurs composés dont l'acide pinique, a permis suite à des expériences de photo-oxydation du traceur de déterminer que son temps de vie atmosphérique était respectivement de 51 h et de 30 h en conditions acide (pH = 2) et basique (pH = 10). Ces résultats sont à comparer avec ceux publiés très récemment par **Blaziak et al. (2024)** qui ont démontré la très forte variabilité du temps de vie de l'acide pinique, fluctuant entre la dizaine d'heures et la seconde selon les conditions expérimentales. Comme décrit dans les travaux d'**Amorim et al. (2021)**, l'arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical OH peut se produire sur différents sites réactionnels de l'acide pinique. Cela conduit à la formation de radicaux peroxy (RO_2) qui réagissent ensuite avec un radical hydroperoxyde (HO_2), donnant lieu à la formation de plusieurs isomères d'hydroperoxydes ($ROOH$). Selon la voie réactionnelle, une grande variété de produits est générée, y compris un aldéhyde et une cétone, qui conduiront *in fine* à la formation de l'acide norpinique et du MBTCA.

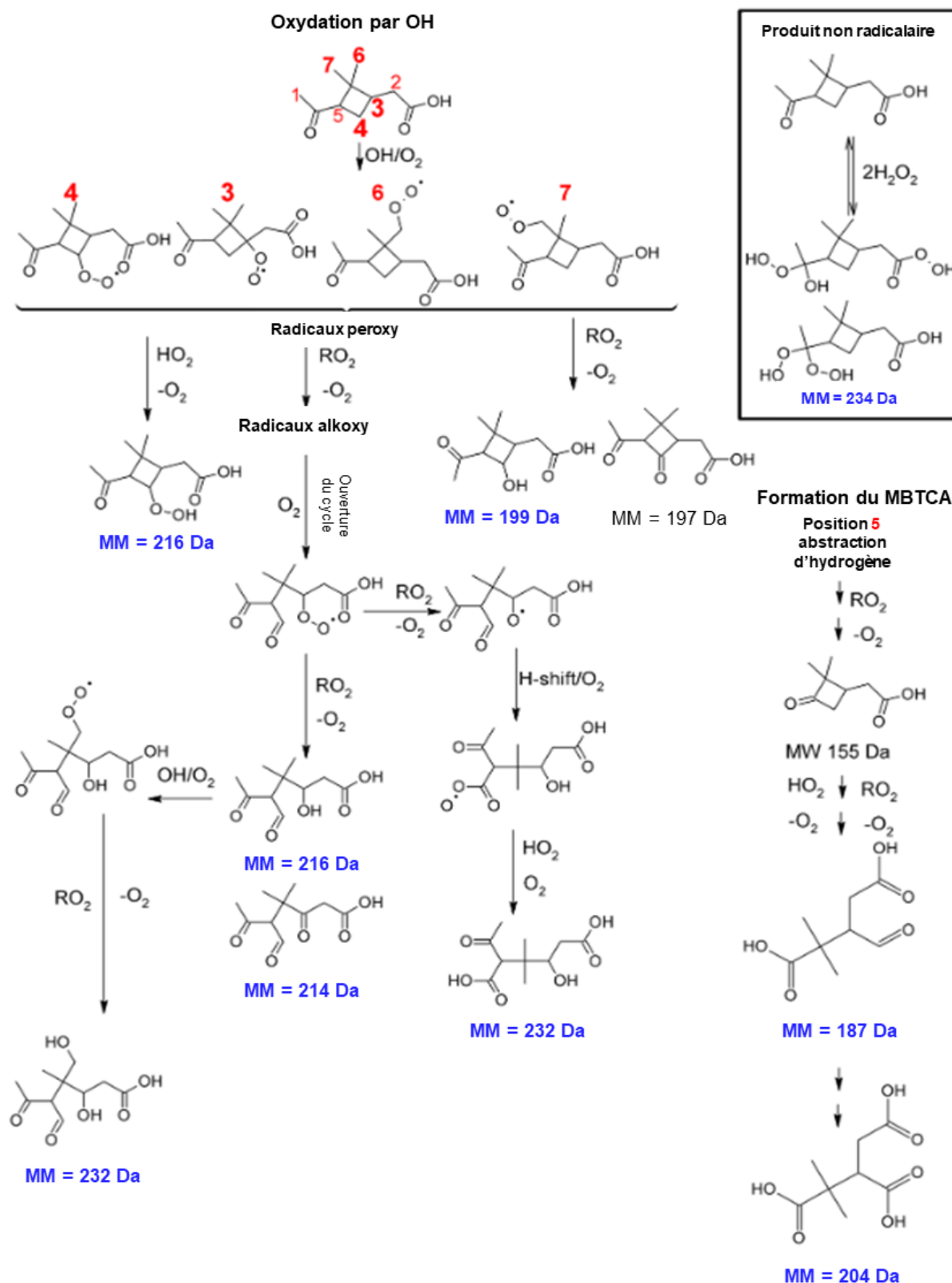


Figure 1-14 : Mécanisme de formation des produits d'oxydation en phase aqueuse de l'acide pinonique (d'après Witkowski et Gierczak, 2017).

- Oxydation du MBTCA

Le MBTCA (ou acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique) a été identifié comme traceur en 2007 par **Szmigielski et al.**. Formé suite à l'oxydation de l'acide pinonique par le radical OH, il a été largement utilisé jusqu'à présent comme traceur de vieillissement des aérosols. Cependant, sa réactivité n'a été que très peu étudiée, et peu d'informations sur sa stabilité et donc sa fiabilité comme traceur sont disponibles dans la littérature. **Aljawhary et al. (2016)** ont ensuite confirmé que le MBTCA était un produit de seconde génération et qu'il était un traceur pertinent pour déterminer le vieillissement en raison de son degré d'oxydation. Dans les conditions de cette étude, le temps de vie du MBTCA en phase aqueuse était de 41 h, ce qui correspondrait à un temps de vie atmosphérique d'environ 12 jours. Les récents travaux de **Blaziak et al. (2024)** ont démontré que le temps de vie atmosphérique du composé – exposé au radical OH – était systématiquement inférieur à 90 min, quelles que soient les conditions expérimentales et la fraction aqueuse dans laquelle il se trouvait (brume, nuage, pluie). Cependant, ils ont observé que les réactions entre le MBTCA et le radical OH se déroulaient à un rythme plus lent comparativement à d'autres acides organiques terpéniques, tels que l'acide pinique et l'acide norpinonique. Cette différence est attribuée à l'absence d'un groupement méthyle et à la protection additionnelle conférée à la structure chimique par les fonctions carboxyles. Ils ont également montré que plus l'acidité du système atmosphérique était élevée, plus la conversion des acides, et donc leur réactivité, était faible, en accord avec ce qui a pu être montré par **Amorim et al. (2020)**. En effet, en conditions basiques (pH = 8), **Amorim et al. (2021)** ont montré que le rendement de formation du MBTCA suite à la photo-oxydation de l'acide pinique était 2 fois plus élevé qu'en conditions acides (pH = 2), variant de 5,0 % à 2,6 %, respectivement.

- Oxydation de l'acide β -caryophyllonique

La réactivité de l'acide β -caryophyllonique, produit d'oxydation du β -caryophyllène, a été étudiée suite à son oxydation en phase aqueuse par le radical OH (**Witkowski et al., 2019a**) et son temps de vie atmosphérique a été estimé entre 24 min et 1,5 h selon le pH. L'addition d'OH sur la liaison C=C terminale du précurseur permet de former l'acide céto- β -caryophyllonique ainsi que le complexe hydroxyl-hydroperoxyde associé au traceur. D'autres produits, des dérivés oxygénés de l'acide β -caryophyllonique, sont générés et présentent un rapport O/C bien supérieur à celui du traceur, témoin du vieillissement des aérosols considérés (**Witkowski et al., 2019a ; Sun et al., 2024**).

L'oxydation du composé par ozonolyse (**Figure 1-15A**) a permis de déterminer que son temps de vie en phase aqueuse était d'environ 15 min (**Witkowski et al., 2019b**). L'acide β -caryophyllonique est beaucoup plus susceptible de réagir avec l'ozone dans l'eau des nuages, avec une contribution possible des radicaux hydroxyles. Cette voie réactionnelle amène également à la formation de l'acide céto- β -caryophyllonique mais aussi à de grandes quantités d'ozonides secondaires intramoléculaires. Très récemment, **Sun et al. (2024)** ont déterminé que le temps de vie atmosphérique de l'acide β -caryophyllonique – à 298 K – variait de 0,56 h à 3,54 h lors de sa réaction avec le radical OH, tandis que lors de son ozonolyse, sa durée de vie était comprise entre 0,75 h et $1,50 \times 10^5$ h, suggérant que le traceur réagit principalement avec OH, bien que l'ozonolyse devienne une voie réactionnelle significative à des concentrations d'O₃ élevées.

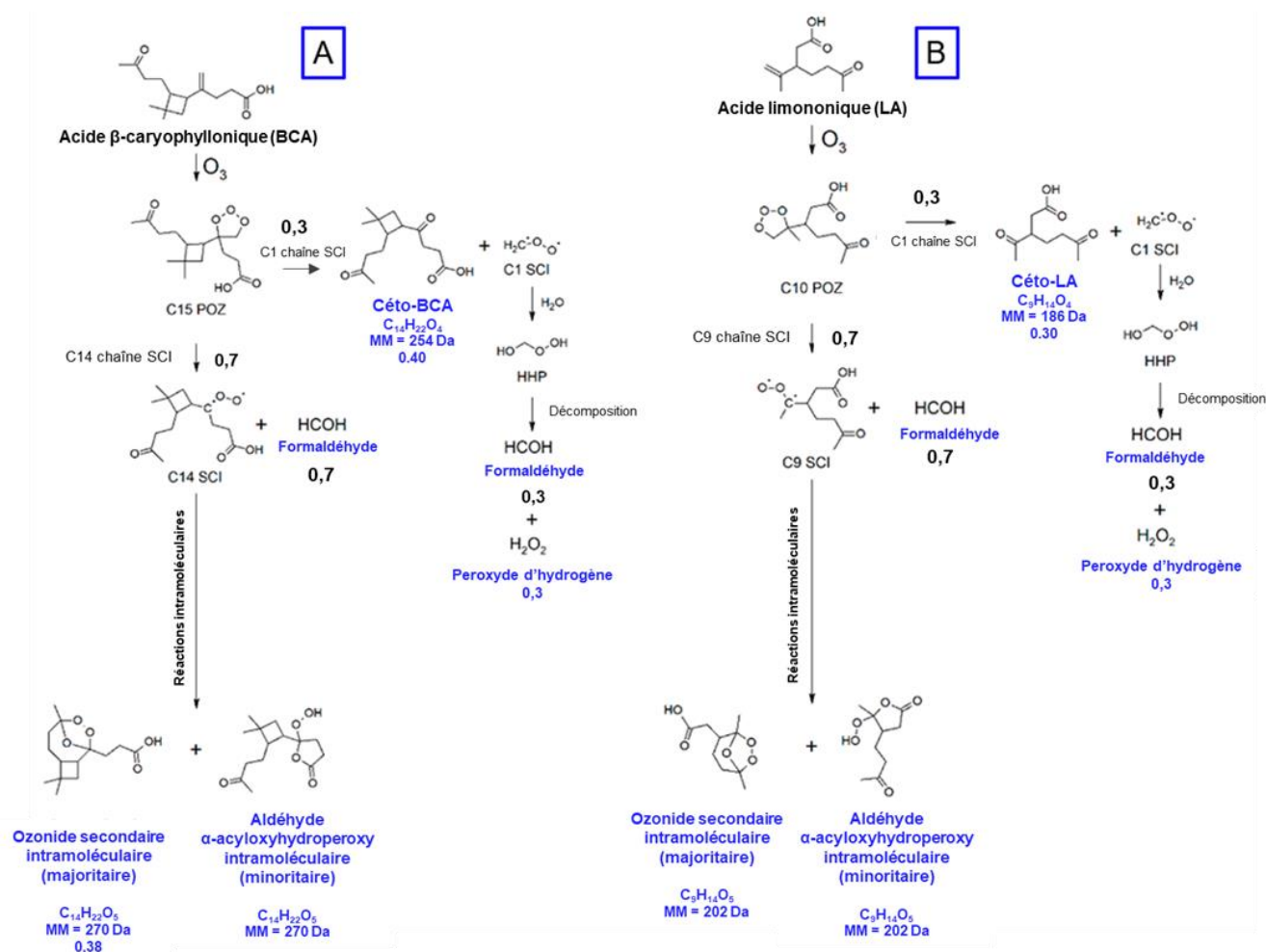


Figure 1-15 : Voies réactionnelles proposées pour l'ozonolyse de l'acide β -caryophyllonique (gauche) et l'acide limononique (droite) en phase aqueuse (d'après **Witkowski et al., 2019b**).

- Oxydation de l'acide limononique

L'acide limononique est un produit de première génération issu de l'oxydation du d-limonène (**Amorim et al., 2020**) mais également un produit majeur de la photolyse directe de l'acide cis-pinonique (**Lignell et al., 2013**). Sa durée de vie dans l'atmosphère, en présence du radical OH, a été déterminée comme étant comprise entre 11,8 s et 1,9 h à 298 K (**Chen et al., 2023**) dans la phase aqueuse. L'ozonolyse du composé (**Figure 1-15B**) permet de former l'acide céto-limononique mais également des ozonides secondaires via des réactions intramoléculaires (**Witkowski et al., 2019b**), comme dans le cas précédent. **Amorim et al. (2020)** ont montré que la constante de vitesse de la réaction de l'acide limononique avec le radical OH était deux fois plus élevée que pour les autres traceurs étudiés (acides pinonique et pinique) en raison de la présence d'une insaturation dans sa structure moléculaire, ce qui le rend plus réactif.

2. Réactivité en phase hétérogène à l'interface gaz/particule

Une étude de 2022 de **Thomsen et al.**, portant sur l'ozonolyse de l' α -pinène et du Δ^3 -carène, seuls ou en mélange, montre la formation de nombreux composés en phases gazeuse et particulaire tels que le caronaldéhyde, l'acide terpénylique, l'acide 10-hydroxy-pinonique ou encore l'acide cis-carique. La présence de ces unités monomériques dans leur chambre de simulation atmosphérique a conduit aussi à la formation de nombreux dimères. Par exemple, ils ont décrit la formation d'un dimère ester issu de la réaction entre le pinonaldéhyde – produit d'oxydation en phase gazeuse de l' α -pinène – et de l'acide terpénylique. Toutefois, aucune donnée cinétique ou de temps de vie des produits d'oxydation n'a été fournie, justifiant la nécessité d'étudier la réactivité de la plupart des traceurs couramment utilisés dans les études investiguant les AOSB.

La réactivité en phase hétérogène de l'acide cis-pinonique a été étudiée pour la première fois par **Lai et al. (2015)**. L'acide a été placé sur un disque en Téflon sous forme de film sec et non enrobé sur des particules, méthode validée dans une étude de réactivité du lévoglucosan par la même équipe (**Lai et al., 2014**), puis exposé aux radicaux OH dans un réacteur à écoulement. Selon les conditions expérimentales, le temps de vie moyen de l'acide cis-pinonique était de $(2,3 \pm 0,3)$ jours (variant entre 2,1 et 3,3 jours). Ils ont remarqué que contrairement à l'humidité relative, la température joue un rôle important dans la dégradation du composé. Les différents outils analytiques, *i.e.* la spectrométrie infrarouge

ou encore la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse, ont permis d'observer l'ouverture du groupe cyclobutyle – comme cela a été observé en phase aqueuse (**Witkowski et al., 2023**) – et l'oxydation du groupement méthyle terminal, conduisant à la formation d'acides carboxyliques mono- ou polyfonctionnalisés. **Lai et al. (2015)** soulignent que le temps de résidence des aérosols dans l'atmosphère est plus long que le temps de vie du composé dans le milieu, justifiant un peu plus les doutes sur l'utilisation de l'acide cis-pinonique comme traceur de la formation et du devenir des AOS biogéniques.

Très récemment, **Wang et al. (2025)** ont étudié la réactivité en phase hétérogène d'AOS générés lors de l'oxydation de l' α -pinène en présence du radical OH. Ils se sont focalisés sur des traceurs typiques de la formation d'AOS biogéniques, tels que les acides pinique, cis-pinonique et hydroxypinonique, ainsi que deux dimères de formules brutes $C_{17}H_{26}O_8$ et $C_{19}H_{28}O_7$. Les expériences ont eu lieu à différents pourcentages d'humidité relative, montrant que les pertes de traceurs étaient bien plus importantes à fort taux d'humidité. En effet, avec une exposition équivalente à 12 h de vieillissement atmosphérique, le temps de vie des traceurs était compris entre 3,5 h et 10,8 h à 25 % d'humidité, tandis qu'il était compris entre 1,1 h et 9,0 h pour un taux d'humidité atteignant les 90 %.

Une étude précédente de **Wang et al. (2020)** sur les processus d'oxydation hétérogène par l'ozone des traceurs de processus de formation d'AOS anthropiques (l'acide 2,3-dihydroxy-4-oxopentanoïque ou DHOPA, issu l'oxydation du toluène) et biogéniques (le 2-méthylerythritol) montre que leur temps de vie par rapport à O_3 est compris entre 8 et 15 jours selon les concentrations en oxydants et en particules préexistantes. En mélange, ces valeurs évoluent fortement pour mettre en évidence une sous-estimation entre 30 et 50 % de la contribution de l'isoprène et du toluène à la formation d'AOS observés.

L'ensemble de ces résultats conforte l'idée qu'il est nécessaire de prendre en compte la totalité des processus réactionnels qui peuvent avoir lieu dans l'atmosphère afin de limiter au maximum les biais dans la détermination des concentrations des traceurs de sources et de processus amenant à la formation des aérosols organiques secondaires biogéniques.

IV) Motivation de l'étude

Dans le contexte de la dégradation de la qualité de l'air, les aérosols organiques secondaires d'origine biogénique constituent un défi clé pour la recherche en chimie atmosphérique. Ils résultent de processus d'oxydation atmosphérique complexes et, par définition, ne peuvent donc pas être régulés directement. Ces dernières années, les connaissances concernant leur formation et leur devenir ont évolué. Cependant, en raison de la complexité de leur composition chimique et du nombre de composés générés, l'utilisation de composés spécifiques – les traceurs atmosphériques – a semblé essentielle pour renseigner les sources et les processus réactionnels mis en jeu.

Récemment, des études ont remis en cause la stabilité de certains composés en présence d'oxydants ou lors d'expériences de photolyse. Cependant, dans le contexte décrit précédemment, il paraît indispensable de documenter la réactivité des traceurs atmosphériques d'AOSB présents en phase particulaire afin de garantir la fiabilité de leur utilisation, permettant l'identification des sources et des processus de formation et de vieillissement des aérosols ainsi que l'évolution de leurs contributions au bilan massique des particules atmosphériques et par conséquent, à leurs impacts sanitaires et climatiques.

Cette étude se concentre donc sur l'analyse de six traceurs : les acides térébique, terpénylique, pinonique et pinique, le MBTCA (acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique), et l'acide β -caryophyllinique formés suite à l'oxydation de composés organiques volatils biogéniques tels que l' α - et le β -pinène, ainsi que le β -caryophyllène.

Ce travail de thèse s'est donc articulé autour de 2 approches complémentaires. D'une part, des campagnes de mesure intensives ont été mises en place dans des écosystèmes forestiers pour collecter des échantillons et obtenir une vue d'ensemble des interactions entre les différents paramètres environnementaux et les sites d'étude. D'autre part, face à la complexité et à l'hétérogénéité des particules atmosphériques naturelles, des expériences en laboratoire ont été réalisées et le recours à des particules modèles s'est avéré judicieux. Cette approche permet de concilier une représentation fidèle et reproductible, tout en simplifiant le modèle d'étude et en isolant des processus complexes afin de les aborder et de les comprendre de manière plus approfondie.

Les 3 principaux objectifs de cette thèse étaient donc de :

- Caractériser, via l'utilisation de l'approche traceur, la composition chimique des aérosols collectés dans deux écosystèmes forestiers différents – la forêt des Landes et la forêt de Rambouillet – afin d'étudier la formation et le devenir de l'aérosol organique secondaire, pour mieux décrire les processus impliquant sa formation et son vieillissement, ainsi qu'améliorer notre compréhension des effets du mélange des masses d'air (qu'elles soient essentiellement biogéniques ou plus complexes) sur l'oxydation des COV et des propriétés des produits d'oxydation qui en résultent,
- Déterminer les constantes cinétiques réactionnelles et donc le temps de vie des 6 traceurs cités précédemment vis-à-vis de plusieurs processus hétérogènes atmosphériques majeurs. La réactivité avec les radicaux hydroxyles (OH) a été investiguée à l'aide d'un réacteur à écoulement laminaire à basse pression, une génération de radicaux par décharge micro-ondes et un système de détection radicalaire par fluorescence induite par laser. Les expériences de réactivité en présence d'ozone ont été conduites dans un réacteur quasi-statique à pression atmosphérique couplé à un générateur d'ozone et un spectrophotomètre d'absorption UV. Enfin, la photolyse des composés a été étudiée à l'aide d'un irradiateur solaire.
- Déterminer le vieillissement de ces traceurs lors d'une campagne de mesure spécifique réalisée en forêt. Des filtres collectés sur le terrain ont été exposés directement à l'air ambiant via un montage original et sur des périodes bien définies. L'analyse de l'évolution de leur composition chimique est susceptible d'alimenter la cinétique d'évolution de leur concentration en fonction des différents paramètres environnementaux.

La confrontation des résultats obtenus sur le terrain avec ceux issus des expériences de réactivité en laboratoire vise à affiner *in fine* les modèles 3D de Chimie-Transport. En fournissant des informations essentielles, cette recherche vise à mieux anticiper les impacts des AOSB sur la qualité de l'air et le changement climatique.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Un des intérêts majeurs de ces travaux de thèse réside dans la confrontation et la complémentarité de deux approches (terrain et laboratoire) mises en œuvre pour étudier les particules atmosphériques. Le premier axe de ce chapitre se concentre sur une approche *in situ* en présentant l'échantillonnage de particules lors de plusieurs campagnes de mesure intensives ayant eu lieu au sein de différents écosystèmes forestiers (LANDEX Episode 1 - 2017, CERVOLAND - 2018 et ACROSS – 2022, à laquelle j'ai pu pleinement participer). Cette approche, bien qu'éminemment représentative de la réalité, présente néanmoins certaines limitations. La complexité inhérente au compartiment atmosphérique rend en effet difficile la compréhension des processus réactionnels, lesquels peuvent impliquer plusieurs centaines de composés dans un milieu ouvert. C'est dans ce contexte que la deuxième partie du chapitre axée sur une étude de la réactivité hétérogène de traceurs atmosphériques a été menée. Pour cela des particules modèles ont été préparées et les différentes montages instrumentaux ont été détaillés. Cette démarche vise à simplifier la compréhension des processus hétérogènes dans le cadre d'expériences contrôlées en laboratoire. Enfin, le troisième volet de ce chapitre décrit l'ensemble de la démarche analytique employée dans ces travaux de thèse pour la caractérisation chimique des particules à l'échelle moléculaire.

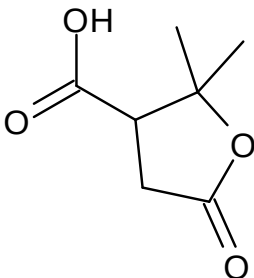
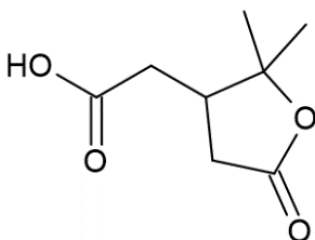
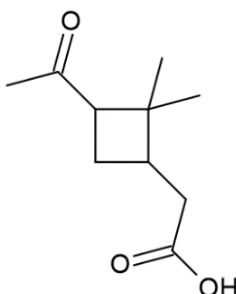
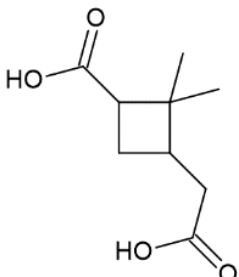
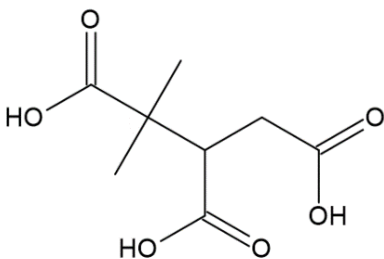
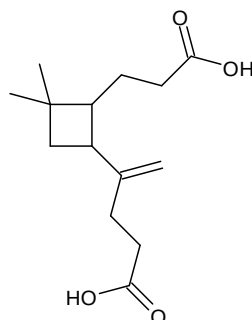
Les choix effectués concernant les instruments, les méthodologies analytiques, ainsi que les protocoles expérimentaux ont tous été soumis à des tests préliminaires en laboratoire, dans le but de développer des méthodes de travail aussi rigoureuses et précises que possible. De plus, ce protocole analytique et cette démarche expérimentale ont été conçus pour être applicables tant aux études de terrain qu'aux expériences en laboratoire, malgré la diversité des objectifs que ces deux approches peuvent poursuivre.

1) Les composés d'intérêt principaux

Pour mener à bien cette étude sur la caractérisation des AOS biogéniques collectés au sein des écosystèmes forestiers, ainsi que sur la réactivité de traceurs en laboratoire, six composés ont été sélectionnés parmi les produits d'oxydation des mono- et sesquiterpènes. Ils sont présentés dans le **Tableau 2-1**, décrivant leur structure chimique, leur masse moléculaire et leur formule brute. Cette sélection a été guidée par plusieurs critères : (i) des composés issus de précurseurs distincts, (ii) des produits d'oxydation dits de première ou seconde génération, témoins d'un vieillissement plus ou moins avancé de l'AOS, et (iii) le fait que certains de ces composés aient été abondamment étudiés, e.g. l'acide pinonique (*cf.* Chapitre 1), permettant ainsi une comparaison pertinente avec les travaux rapportés

dans la littérature (pour d'autres écosystèmes ou d'autres questions scientifiques), tandis que d'autres disposent de références bien moins nombreuses voire inexistantes. C'est le cas de l'acide β -caryophyllinique pour lequel aucune donnée de réactivité n'est actuellement disponible dans la littérature, contrairement à l'acide β -caryophyllonique. Compte tenu de la similitude structurale entre les deux composés, notre intérêt s'est porté sur celui qui n'a encore jamais été étudié.

Tableau 2-1 : Liste des traceurs d'AOS choisis pour ces travaux de thèse.

Acide térébique (158 g mol ⁻¹) C₇H₁₀O₄	Acide terpénylique (172 g mol ⁻¹) C₈H₁₂O₄	Acide pinonique (184 g mol ⁻¹) C₁₀H₁₆O₃
		
Acide pinique (186 g mol ⁻¹) C₉H₁₄O₄	MBTCA (204 g mol ⁻¹) C₈H₁₂O₆	Acide β -caryophyllinique (254 g mol ⁻¹) C₁₄H₂₂O₄
		

II) Particules collectées en milieux forestiers

A) Description des sites de mesures

1. Forêt des Landes

Une partie des particules analysées dans ce travail de thèse a été prélevée lors de deux campagnes de terrain, LANDEX Episode 1 et CERVOLAND, qui se sont respectivement

déroulées en 2017 et 2018. Le site de ces campagnes intensives se situe à Salles-Bilos (44°29'39.69"N, 0°57'21.75"O, et 37 m au-dessus du niveau de la mer) (**Figure 2-1**), en forêt landaise, dans le sud-ouest de la France, à environ 40 km au sud-ouest de Bordeaux et 25 km à l'est de l'océan Atlantique, jouxtant la station européenne ICOS (European Integrated Carbon Observation System) de mesure des gaz à effet de serre. Une description plus détaillée du site est proposée par **Moreaux et al. (2011)** et **Kammer et al. (2018)**. Brièvement, il s'agit d'une parcelle de pin maritime (*Pinus pinaster* Aiton) avec un sous-bois principalement composé d'ajoncs (*Ulex europaeus* L.), de graminées (*Molinia caerulea* (L.) Moench) et de bruyères (*Calluna vulgaris* (L.) Hull). Le sol est un podzol sableux hydromorphe sur lequel la plantation de pins, plantée en 2004, a atteint une hauteur de 10 m en été 2017. Compte tenu de sa proximité avec l'océan Atlantique Nord, le climat local du site est océanique. L'originalité et l'intérêt de la forêt landaise reposent sur plusieurs points. Il s'agit d'abord d'une forêt essentiellement monospécifique de plus d'un 1 million d'hectares, très peu impactée par les émissions anthropiques. Les espèces présentes sont principalement des pins maritimes (à 95%), ce qui engendre une homogénéité dans les émissions de COVB (largement dominées par les monoterpènes, particulièrement l' α - et le β -pinène), simplifiant *de facto* les méthodologies de mesure et notre compréhension de la chimie atmosphérique sur le site. En outre, la contribution de l'isoprène y est très faible (**Mermet et al., 2021**) par rapport à la plupart des écosystèmes forestiers étudiés jusqu'à présent dans la littérature.

Projet Landex. La campagne LANDEX (The LANDes EXperiment) a eu lieu du 28 juin au 20 juillet 2017. Ce projet s'est focalisé sur l'étude des interactions biosphère-atmosphère avec comme illustration l'écosystème forestier des Landes. Il s'est agi d'étudier notamment la formation et le devenir de l'aérosol organique secondaire en investiguant les processus impliqués dans la formation et le vieillissement des AOSB. Ce projet coordonné par EPOC a réuni au total 13 partenaires à l'échelle nationale (EPOC, CEFE, IGE, INERIS, IMBE, IMT Nord Europe, ISPA, LAERO, LCE, LISA, LSCE, PC2A) et internationale (Max Planck Institute Mayence, Allemagne).

Projet Cervoland. La campagne CERVOLAND (Caractérisation des Emissions et de la Réactivité des composés organiques VOlatils en forêt des LANDes) s'est déroulée du 29 juin au 25 juillet 2018. Ce projet, coordonné par EPOC, a eu pour objectif de produire des connaissances nouvelles sur les émissions de l'écosystème forestier landais en se focalisant sur les COVB dont certains étaient peu documentés comme les sesquiterpènes

ou les monoterpènes oxygénés et sur la réactivité atmosphérique de ces émissions. Cette campagne de mesures intensive a réuni 6 laboratoires partenaires, dont 2 internationaux (EPOC, IMBE, IMT Nord Europe, IRCELYON, MPI-Mayence, Université d'Helsinki).

2. Forêt de Rambouillet

La campagne intensive de mesures du projet ACROSS (Atmospheric ChemistRy Of the Suburban ForeSt), coordonné par le LISA, a eu lieu en 2022 sur plusieurs sites – à Paris et en région parisienne – (**Cantrell et Michoud, 2022**) et notamment dans la forêt de Rambouillet, située à 50 km au sud-ouest de Paris (48°41'11.9"N, 1°42'15.7"E) (**Figure 2-1**). Cet écosystème forestier est composé à 73 % de chênes, 20 % de pins, 2% d'hêtres et 2 % de châtaigniers (**ONF**, <https://www.onf.fr/++amgt++A000233Y/++zfiles++5c3536bc>). La superficie restante est associée à la présence d'autres espèces d'arbres à feuilles caduques et de clairières. Autour du site de prélèvements, la canopée se situe entre 20 et 25 m de hauteur. Dans le cadre du projet, de nombreux camions ou conteneurs instrumentés ont été installés dans une clairière d'environ 700 m² autour d'une tour de feu dont le sommet culmine à 41 mètres (**Andersen et al., 2024**).

Projet ACROSS. La campagne ACROSS s'est déroulée du 13 juin au 25 juillet 2022. L'objectif de ce projet coordonné était d'améliorer notre compréhension des effets du mélange de masses d'air biogéniques (écosystème forestier) et anthropiques (Paris / région parisienne) sur l'oxydation des COV et des propriétés des produits d'oxydation qui en résultent, en lien avec la formation d'AOS. Ce projet d'envergure internationale a rassemblé plus d'une vingtaine de partenaires dont une liste non-exhaustive est donnée ci-jointe : LISA, CNRM, EPOC, ICARE, IMT Nord Europe, INERIS, Airparif, INRAE Ecosys, IPSL-SIRTA, IRCELYON, LaMP, LCE, LPC2E, MPI-Mayence, PC2A, TROPOS Leipzig (Allemagne), Univ. San Diego CA (USA), etc.



Figure 2-1 : Localisation des sites des campagnes LANDEX et CERVOLAND à Salles-Bilos et de ACROSS à Rambouillet.

B) Echantillonnage

L'ensemble des projets précédents a bénéficié d'un très large panel d'instrumentations, associant des mesures en ligne et en temps réel ou quasi-réel à des analyses poussées en laboratoire par des méthodes analytiques très performantes, permettant ainsi d'obtenir des informations détaillées sur les phases gazeuse et particulaires de l'atmosphère.

Plusieurs problématiques traitant spécifiquement de processus en phase gazeuse pendant la campagne LANDEX (i.e. aspects météorologiques, bilans radicalaire et oxydatif, réactivité des COVB, émissions, etc.) ont été étudiées par **Staudt et al. (2019)**, **Bsaibes et al. (2020)** et **Mermet et al. (2021)** et ne sont donc que brièvement décrites ci-dessous. Les paramètres météorologiques ont été suivis à l'aide de 2 stations, l'une dédiée à la campagne et l'autre provenant de la station ICOS, fixées sur des mâts à 4 m et 15 m d'altitude respectivement. Les rétrotrajectoires des masses d'air sur le site ont également été considérées en utilisant le modèle HYSPLIT, disponible grâce au NOAA Air Resources Laboratory (ARL, <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>).

Les concentrations en monoterpènes, sesquiterpènes et composés organiques volatils oxygénés (COVO) ont toutes été suivies à l'aide de 4 chromatographes en phase gazeuse en ligne dédiés, tous couplés à une détection FID (**Mermet et al., 2019, 2021**) et de 3 spectromètres de masse à temps de vol à transfert de protons (PTR-TOF-MS). D'autres instruments ont été déployés sur le site pour mesurer principalement les oxydants

atmosphériques tels que l'ozone et les oxydes d'azote (NO_x) (analyseurs d'absorption UV et de chimiluminescence), la réactivité des radicaux OH (techniques CRM - Comparative Reactivity Method - et FAGE - Fluorescence Assay by Gas Expansion -) et les radicaux NO_3 (technique IBBCEAS - Integrated-Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) (**Mermet et al., 2021**).

En plus des instruments déployés pour décrire la phase gazeuse, une combinaison de techniques en ligne et hors ligne a été utilisée pour permettre une étude complète de la morphologie, de la taille, du nombre et de la composition chimique de la phase particulaire pendant toute la durée de la campagne. Par exemple, deux granulomètres (SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer – TSI, modèle 3936), couplages entre (i) une colonne nano-DMA (Differential Mobility Analyzer) et un CPC (Condensation Particle Counter, modèle 3776) et (ii) une colonne long-DMA et un CPC (modèle 3775) - dont les gammes sont respectivement comprises entre 2 et 60 nm et entre 15 et 800 nm, ont été utilisés pour caractériser le nombre et les distributions en taille des particules atmosphériques. Le recoupement des gammes communes a permis de vérifier qu'aucune dérive n'était observée entre chaque instrument. Le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC) ont été mesurés par l'IGE à l'aide d'un analyseur Sunset lab (OC-EC Aerosol Analyser, Sunset Laboratory) en utilisant le protocole thermique EUSAAR-2 (**Cavalli et al., 2010**). Des échantillonneurs haut-volume (Digitel DA80, débit = $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) équipés de différentes têtes de prélèvements ont permis de collecter des échantillons de $\text{PM}_{2,5}$ et PM_1 sur des filtres en fibre de quartz (Whatman QMA, diamètre 150 mm) préalablement pyrolysés pendant 12 h à 450°C . Les filtres collectés et les « blancs terrain » (filtres vierges positionnés quelques secondes dans l'instrument sans pompage afin de mesurer une potentielle contamination des échantillons au cours de leur prélèvement) ont été pliés en deux, recouverts d'aluminium et conservés à -20°C jusqu'à leur analyse. Dans l'optique de séparer des processus d'oxydation spécifiques, l'échantillonnage a été réalisé sur deux périodes distinctes, i.e. le jour et la nuit (**Kammer et al., 2020**), sur toute la durée de la campagne. Les mesures se faisant en juin-juillet, les filtres collectés entre 04h00 et 19h00 TU (temps universel) correspondent aux filtres « jour » alors que ceux prélevés entre 19h00 et 04h00 TU ont été définis comme les échantillons « nuit ».

Le type d'instrumentations déployées au cours des campagnes CERVOLAND et ACROSS pour les analyses de la phase particulaire était similaire à celles décrites ci-dessus pour LANDEX. Toutefois, au cours de la campagne ACROSS, en complément des filtres prélevés

à l'aide d'un préleveur haut-débit (DA80, $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) pour la recherche de traceurs de l'AOS biogénique, des particules ont été collectées à l'aide d'un préleveur à très haut débit (de type Andersen, Graseby, $70 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) équipé d'une tête de prélèvement PM_{10} . Ces échantillons ont spécialement été collectés dans le cadre d'une future étude au laboratoire sur la réactivité des traceurs, ainsi que pour un test d'évaluation de la réactivité des traceurs *in situ*. En effet, les particules ont été collectées sur des filtres qui ont été poinçonnés (38 mm de diamètre), puis exposés sur des supports (de type parapluie, **Annexe 3**) à l'air libre pendant la campagne, sur des durées d'exposition variables. Plus précisément, deux parapluies ont été installés au sol, dont l'un dépourvu de toile pour simuler une potentielle photochimie directe. À l'aide de fils métalliques et de pinces, six poinçons, dont un blanc, ont été suspendus et exposés à l'air ambiant pour des durées variant entre un et cinq jours. Chaque jour, un poinçon était retiré, emballé et conservé. Le « blanc réactivité » a été exposé pendant cinq jours. Un poinçon a également été découpé et conservé immédiatement après le prélèvement, servant ainsi de référence (t_0).

III) Préparation de particules modèles en laboratoire

Face à la complexité et à l'hétérogénéité des particules atmosphériques naturelles, le recours à des particules modèles s'avère souvent judicieux en laboratoire. En effet, cette approche permet de concilier une représentation relativement réaliste et reproductible, tout en simplifiant le modèle d'étude et en isolant un processus unique afin de l'aborder et le comprendre de manière plus approfondie.

A) Choix des particules

Historiquement, les particules de silice et de graphite ont été largement utilisées comme particules modèles (**Wang et al., 1999 ; Perraudin et al., 2007 ; Miet et al., 2009 ; Han et al., 2021**) de particules minérales ou de suie en laboratoire, notamment par notre équipe. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le choix s'est porté sur l'utilisation exclusive de particules de silice. En effet, la silice – ou plus précisément le silicium – est un constituant majeur de la croûte terrestre et sa teneur varie entre 26 et 44 % (**Tegen et Kohfeld, 2006**). Toutefois, sa forme oxydée SiO_2 reste majoritaire atteignant une proportion de 61,5 % dans la croûte continentale (**Usher et al., 2003**). Le silicium est un élément fondamental des

particules d'origine minérale mais également de celles formées à proximité de centres industriels, lesquelles prédominent en proportion dans l'atmosphère par rapport aux aérosols organiques (**Bzdek et al., 2014**). Rappelons toutefois que la nature des particules va influencer la réactivité des composés qui y seront adsorbés.

Les spécificités des particules de silice utilisées dans cette étude sont présentées dans le **Tableau 2-2** ci-dessous. Ces particules ont été largement étudiées et décrites pour la première fois dans les travaux de thèse d'Emilie Perraudin au laboratoire (**Perraudin, 2004**).

Tableau 2-2 : Propriétés granulométriques des particules sélectionnées pour cette étude.

Particule	Lot	Diamètre (μm)	Taille des pores ($\text{\AA}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Silice	IT-70-5 / Interchim	5	70	500

L'homogénéité de la distribution granulométrique ainsi que l'hydrophilie des particules ont été vérifiées et évaluées à l'aide de techniques de microscopie optique et de spectroscopie infrarouge, respectivement. Il a été constaté qu'après dessiccation dans une étuve à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ les particules de silice se réhydratent très rapidement (en quelques minutes) en présence de l'humidité ambiante ce qui illustre leur grande affinité avec la vapeur d'eau. Des tests complémentaires ont été réalisés au cours de ces travaux de thèse, révélant également que le filtre et les particules déposées sur celui-ci étaient sujets à un phénomène de dessèchement lors des expériences de réactivité réalisées en absence d'humidité puis de réhydratation lorsqu'ils sont sortis du réacteur et remis en condition ambiante. Ces points sont importants à considérer, à la fois parce qu'ils peuvent influencer la mesure des masses de particules enrobées utilisées, mais aussi par rapport à la quantité d'eau en lien avec les acides carboxyliques utilisés dans les études de réactivité.

B) Nettoyage et enrobage

Nettoyage. Avant toute utilisation, les particules sont nettoyées au préalable à l'aide d'un bain à ultrasons. Pour éliminer de potentielles impuretés de différentes polarités, deux premiers nettoyages sont réalisés avec du dichlorométhane et deux autres avec de l'acétonitrile. Le surnageant est ensuite jeté et les particules sont placées sous une sorbonne pendant 2 jours dans un bécher couvert de papier aluminium percé, afin de laisser

le solvant résiduel s'évaporer. L'éventuelle pollution des particules a été contrôlée selon le protocole détaillé dans la partie III) C). Aucun des 6 composés d'intérêt dans cette étude n'a été détecté sur les particules vierges.

Enrobage. L'enrobage des particules est fait par dépôt liquide-solide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Brièvement, l'ensemble des pièces de l'évaporateur est nettoyé deux fois avec de l'acétonitrile. La concentration particulaire ciblée est de l'ordre de $500 \mu\text{g g}^{-1}$ de silice. Des cristaux purs (ou une solution, dans le cas de l'acide β -caryophyllinique) sont pesés à l'aide d'une microbalance (environ 1,25 mg de composé) puis transférés dans un ballon dans lequel sont ajoutés 20 mL d'acétonitrile. Afin d'homogénéiser la solution, le ballon est placé dans un bain à ultrasons pendant 15 min. Un petit volume de la solution d'enrobage est prélevé ($200 \mu\text{L}$ – 1 % du volume total) puis conservé dans un flacon d'injection pour pouvoir la contrôler ultérieurement. Des particules de silice propres (2,5 g environ) sont ensuite pesées puis introduites dans le ballon contenant la solution d'enrobage. Le ballon est de nouveau passé 5 min aux ultrasons puis installé sur le montage afin d'évaporer le solvant ($T = 45^\circ\text{C}$, 100 RPM, $P = 160$ Torr). Enfin, le ballon est couvert de papier aluminium percé puis placé sous une sorbonne (48 h) afin d'éliminer complètement le solvant. Pour éviter toute éventuelle photodégradation, l'ensemble des particules a été conservé dans des flacons ambrés, enveloppés d'une feuille de papier aluminium et stockés à l'abri de la lumière. La pièce de stockage est maintenue à température ambiante. Cette méthodologie permet d'obtenir une concentration de composés à la surface des particules, dont on fait l'hypothèse qu'elle est, dans ces gammes de valeurs, inférieure à une monocouche, garantissant une large exposition à un oxydant ou à la lumière pour la quantité totale du composé adsorbé. Cela a été montré par **Cazaunau et al. (2010)** pour des expériences de réactivité avec des particules enrobées de HAP où la couverture de surface a été calculée comme étant inférieure à 1 % d'une monocouche ou encore par **Han et al. (2021)** qui ont étudié la réactivité du terbuthylazine (un pesticide) enrobé sur des particules de silice. De plus, ce niveau de concentration constitue un bon compromis entre la quantité de particules utilisée lors des expériences de réactivité et la sensibilité de l'instrument analytique employé pour la mesurer dans les échantillons.

C) Contrôle

L'ensemble des solutions d'enrobage préparées a été analysé de manière qualitative afin de contrôler la concentration des composés purs et leur niveau de réponse. Après enrobage, tous les composés particuliers (*i.e.* les 6 traceurs étudiés individuellement) ont été extraits et analysés afin de mesurer leurs concentrations, selon le protocole décrit dans la partie VII) C). Les valeurs de leurs concentrations expérimentales sont réunies dans la **Figure 2-2**. Pour chaque composé, les particules ont été extraites en triplicat (notés 1, 2 et 3) afin de contrôler la répétabilité de l'enrobage mais également celle de l'extraction.

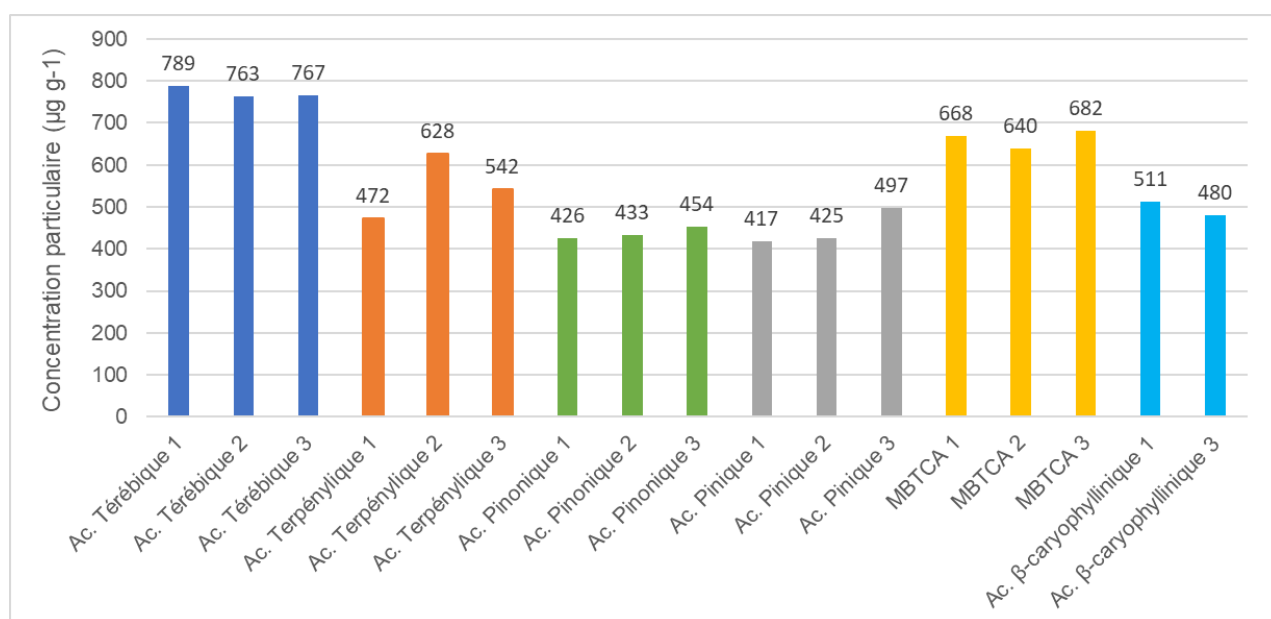


Figure 2-2 : Concentrations particulières (µg g⁻¹) des 6 composés étudiés.

En raison d'un souci lors de l'analyse, seules 2 des 3 extractions ont été exploitables pour la mesure de l'acide β-caryophyllinique. Notons aussi que les particules enrobées de MBTCA ont été préparées lors de travaux précédents avec une concentration cible de 800 µg g⁻¹ de silice, ce qui justifie que le niveau de concentration soit supérieur aux 500 µg g⁻¹ attendus. Pour l'acide térébique, les différences de concentration entre la valeur théorique et les mesures expérimentales ont été expliquées par un problème de pesée lors de la préparation de la solution d'enrobage. Excepté pour l'acide terpénylique dont les concentrations sont plus variables, la répétabilité de l'extraction a été jugée convenable et ces particules enrobées ont donc été utilisées pour les expériences de réactivité en laboratoire.

D) Mélange de particules

Six lots de particules ont été préparés au total, chacun contenant un des six traceurs. Pour étudier un potentiel effet de mélange, un lot de particules spécifique a été préparé en mélangeant 200 mg de chacun des 6 lots précédents. Etant donné que la quantité initiale de chaque composé a été divisée par six dans le mélange, et afin de maintenir une cohérence entre les différentes expériences (composés seuls vs. en mélange), la masse de particules utilisée in fine dans ces dernières expériences a été multipliée par 6 (soit 30 mg).

IV) Réactivité avec le radical OH

Le montage expérimental présenté ci-après (**Figure 2-3**) a été initialement développé au laboratoire lors de la thèse de **Laurent Ley (1995)** et adapté pendant la thèse de **Williams Estève (2002)** pour étudier la réactivité hétérogène d'hydrocarbures aromatiques polycycliques avec les radicaux hydroxyles et NO₂. Il consiste en un couplage entre un réacteur à écoulement laminaire à basse pression (tube en verre, 40 cm x 24 mm), une génération de radicaux par décharge micro-ondes et un système de détection radicalaire par fluorescence induite par laser.

A) Dispositif expérimental

Production des radicaux. Dans ce montage, les radicaux hydroxyles sont introduits dans le réacteur, dans lequel est positionné le filtre (support des particules), via un injecteur mobile (tube en quartz, 50 cm x 10 mm) dont la surface interne a été complètement recouverte de cire halogénée afin de limiter les pertes radicalaires sur les parois. L'injecteur coulisse à l'intérieur du réacteur et peut être déplacé manuellement à l'aide d'une manivelle. Une règle graduée fixée sur le côté permet de contrôler la position de l'injecteur dans le réacteur, afin de le placer de façon très précise à l'endroit où l'on souhaite introduire l'oxydant, ce qui définit le temps de réaction étudié à une vitesse d'écoulement donnée. Dans ce montage, les radicaux hydroxyles sont formés par la réaction du dioxyde d'azote avec un atome d'hydrogène, dont la cinétique est bien connue.

Brièvement, un plasma formé dans une cavité micro-onde (fréquence : 2450 MHz ; puissance : 105 W) va dissocier le dihydrogène (**R2-1**) provenant à la fois d'une bouteille de H₂ (pureté 5.5, Air Liquide) et des impuretés d'une bouteille d'hélium (He, pureté 5.0, Messer) utilisé comme gaz vecteur. Au contact du dioxyde d'azote (5 % de NO₂ dans l'hélium, Linde gaz) en aval de la décharge, l'hydrogène réagit pour former un radical hydroxyle ainsi que du monoxyde d'azote (**R2-2**).



Il est nécessaire de contrôler précisément la concentration des composés gazeux introduits dans le réacteur, de façon notamment à ce que NO₂ soit toujours suffisamment en excès pour que la conversion des atomes d'hydrogène en radical OH soit totale.

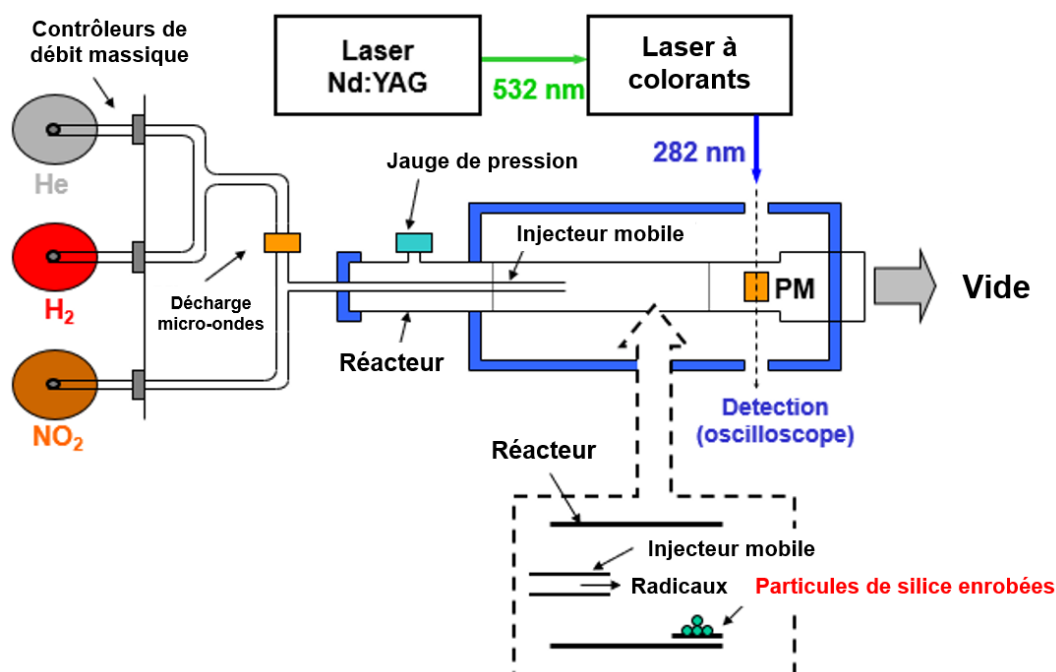


Figure 2-3 : Schéma du réacteur à écoulement utilisé pour étudier les réactions hétérogènes du radical OH avec les traceurs particulaires.

Pour cela, les débits gazeux sont réglés à l'aide de contrôleurs de débits massiques préalablement étalonnés. La pression à l'intérieur du réacteur (1,5 Torr) est assurée par une pompe primaire et mesurée à l'aide d'une jaugue capacitive (Baratron, 0-10 Torr, MKS Instruments).

La détection des radicaux est réalisée à l'aide de la fluorescence induite par laser (LIF). Avant toute expérience, un étalonnage complet de l'instrument a été réalisé pour permettre de connaître les concentrations d'OH produites dans le système. L'ensemble de ces étapes est décrit **Annexe 2**. Au total, deux séries d'étalonnage ont été réalisées, l'une prenant seulement en compte comme source d'hydrogène les impuretés présentes dans la bouteille d'Hélium et l'autre associant ces impuretés aux concentrations supplémentaires d'hydrogène délivrées par une bouteille de H₂. Les concentrations d'OH obtenues sont respectivement de $1,8 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³ et $4,7 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³ (**Figure 2-4**).

Une série de tests a ensuite été menée pour déterminer les pertes de signal de OH en fonction de la position de l'injecteur mobile (**Figure 2-5**). Trois étalonnages ont été effectués à cet effet : (i) réacteur vide, (ii) réacteur avec filtre et (iii) réacteur avec filtre + 30 mg de particules de silice (vierges de tout composé). Il a été constaté qu'il n'y avait pas de perte significative du signal de fluorescence de OH entre la calibration avec le filtre seul et celle avec l'ensemble {filtre + particules}.

En considérant $[\text{OH}]_{\text{initiale}} = 1,8 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³ et un signal moyen de 90 % à 0 cm d'éloignement du filtre, on obtient $[\text{OH}]_{\text{éloignement}} = [\text{OH}]_{\text{initiale}} \times 0,9 = 1,62 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³. Lorsque l'injecteur est reculé et positionné derrière le filtre, soit à 6 cm d'éloignement, le signal de fluorescence chute à 57 % ce qui donne $[\text{OH}]_{\text{perte}} = [\text{OH}]_{\text{initiale}} \times 0,57 = 1,03 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³.

La concentration réelle en radicaux hydroxyles au-dessus du filtre support des particules peut ainsi être calculée comme suit :

$$[\text{OH}]_{\text{réelle}} = \frac{[\text{OH}]_{\text{éloignement}} + [\text{OH}]_{\text{perte}}}{2} = \mathbf{1,33 \times 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}}$$

Cette valeur tient compte d'une position moyenne du filtre éloigné de 2 à 6 cm du système de détection.

L'étalonnage du montage de génération puis mesure des radicaux hydroxyles obtenu est parfaitement cohérent avec celui réalisé dans le cadre de travaux précédents lors de la thèse de **Mathieu Cazaunau (2009)**, où $[\text{OH}] \sim 9 \times 10^{11}$ molécule cm⁻³, et ce malgré les nombreuses modifications apportées au couplage. Afin de maintenir une cohérence entre l'ensemble des expériences effectuées, il a été décidé que la seule source d'hydrogène et donc de OH proviendrait dans le système des impuretés de la bouteille d'Hélium.

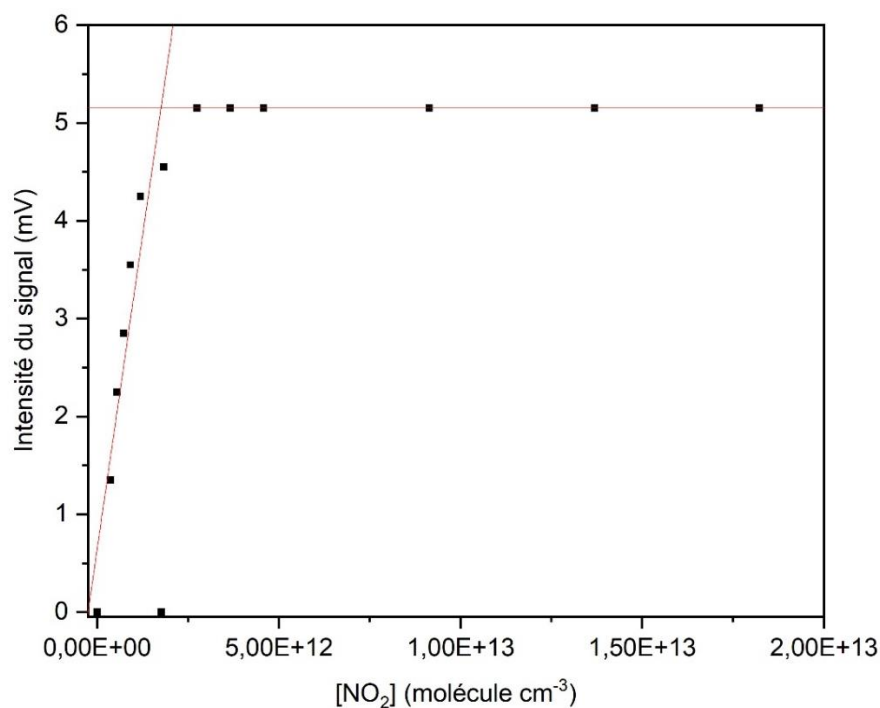


Figure 2-4 : Courbe d'étalonnage de la concentration en radical OH par fluorescence induite par laser, pour différentes concentrations en NO₂ (avec la bouteille d'hydrogène fermée).

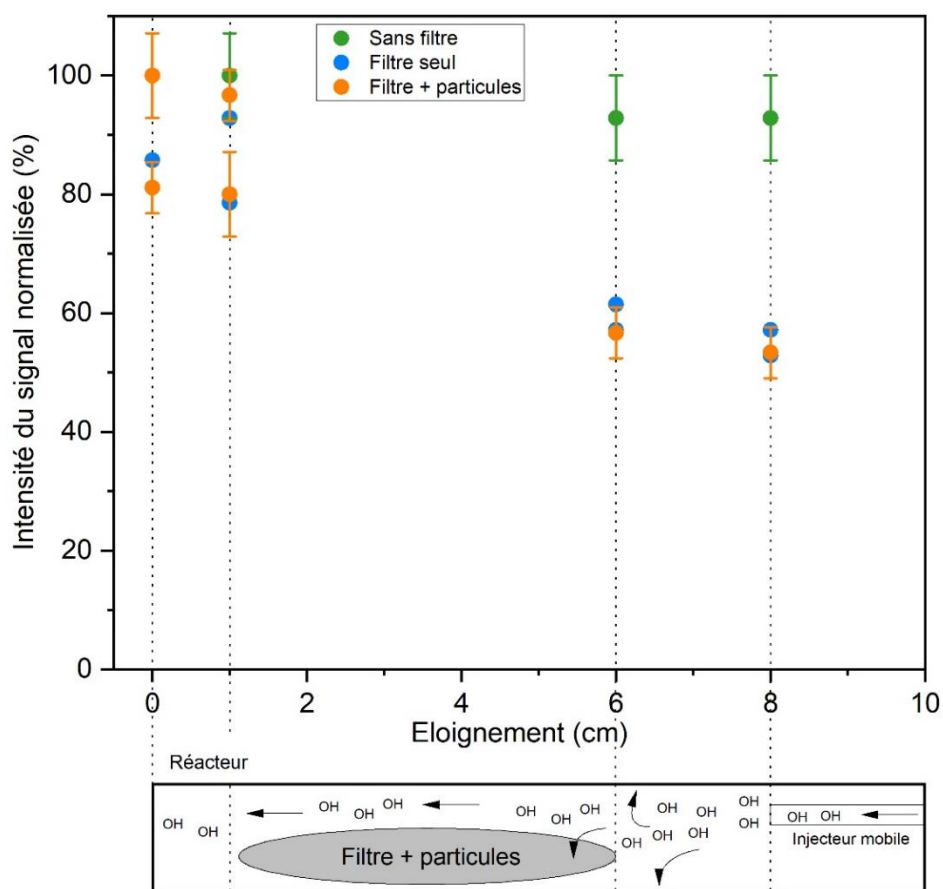


Figure 2-5 : Mesures de la perte d'intensité du signal de fluorescence de OH (normalisée) suite à l'éloignement de l'injecteur mobile du filtre supportant les particules enrobées dans le réacteur.

B) Procédure expérimentale

Pour étudier la réactivité hétérogène des traceurs, des particules enrobées sont soigneusement pesées puis déposées de façon homogène sur un filtre de 47 mm de diamètre à l'aide d'un tamis de 100 μm . Le filtre est alors placé dans le réacteur, l'injecteur mobile est avancé au plus près du détecteur et le système est mis en pompage (primaire) jusqu'à $\sim 0,1$ Torr. La pression totale du système est ensuite ajustée à 1,5 Torr. La décharge micro-onde est allumée et l'intensité du signal de fluorescence est contrôlé visuellement sur l'oscilloscope numérique. Une guillotine positionnée entre le faisceau laser de détection et le réacteur est alors baissée et la réaction commence lorsque l'injecteur est reculé derrière le filtre. Après le temps de réaction, l'injecteur est de nouveau avancé, le réacteur est démonté et le filtre supportant les particules exposées aux radicaux OH est retiré et pesé. L'ensemble de cette procédure est répété pour chaque temps de réaction. Dans cette étude, les temps d'exposition des particules aux radicaux hydroxyles ont varié entre 10 secondes et 45 minutes. Au cours des expériences, le réacteur était systématiquement recouvert d'un drap noir pour limiter d'éventuels processus de photochimie directe.

C) Condition de vitesse de pseudo-premier ordre

Les conditions de vitesse de pseudo-premier ordre se rencontrent fréquemment en cinétique chimique lorsque l'étude d'une réaction d'ordre plus élevé (typiquement d'ordre 2) peut être simplifiée par dégénérescence en l'étudiant comme une réaction d'ordre 1.

Ici, bien qu'il ait été montré lors des expériences d'étalonnage puis de réactivité qu'une partie des radicaux OH était potentiellement consommée par les parois du réacteur, par le filtre, les particules de silice vierge puis les particules enrobées, le renouvellement rapide de la concentration en OH a été vérifié par la mesure en temps réel de la stabilité de son signal de fluorescence tout au long de la réaction, permettant de considérer leur concentration constante dans le système.

Malgré les incertitudes sur la concentration en radicaux OH, les conditions ont été réunies pour mesurer la réactivité hétérogène des différents traceurs étudiés avec ce radical. Ces

expériences ont permis d'obtenir des courbes de réactivité traduisant la variation temporelle de la concentration de chaque traceur en phase particulaire, qui ont ensuite été exploitées à l'aide de simulation par une fonction exponentielle ou par la mesure de la pente de la tangente au temps zéro, pour obtenir des paramètres cinétiques permettant d'extrapoler le temps de vie atmosphérique de chaque composé pour les trois processus étudiés.

V) Réactivité avec l'ozone

Le montage présenté ci-après (**Figure 2-6**) a été initialement développé par Emilie Perraudin (2004) pour étudier la réactivité hétérogène d'hydrocarbures aromatiques polycycliques avec l'ozone. Il s'agit d'un réacteur quasi-statique à pression atmosphérique couplé à un générateur d'ozone et un spectrophotomètre permettant de mesurer O₃ par absorption dans le domaine UV ($\lambda = 254$ nm).

A) Dispositif expérimental

Dans ce montage, l'ozone est produit dans une cellule (tube en quartz, 60 cm x 24 mm) lors de la photolyse d'un mélange gazeux composé de diazote (N₂, pureté > 99,999 %, Messer) et de dioxygène (O₂, pureté > 99,999 %, Messer) par l'irradiation d'une lampe à vapeur de mercure à basse pression (NIQ 120/80, Heraeus SAS). La lampe émet un rayonnement plurichromatique, notamment une raie de longueur d'onde 185 nm, qui permet la photodissociation de O₂ (**R2-3**). L'ozone est alors formé par réaction d'un atome d'oxygène avec une molécule de O₂ (**R2-4**).



La cellule de photolyse est positionnée sur un rail qui permet de l'éloigner de la lampe à vapeur de mercure et ainsi de diminuer la production donc la concentration d'ozone dans le système. Deux contrôleurs de débits massiques permettent de réguler les débits de N₂ et d'O₂.

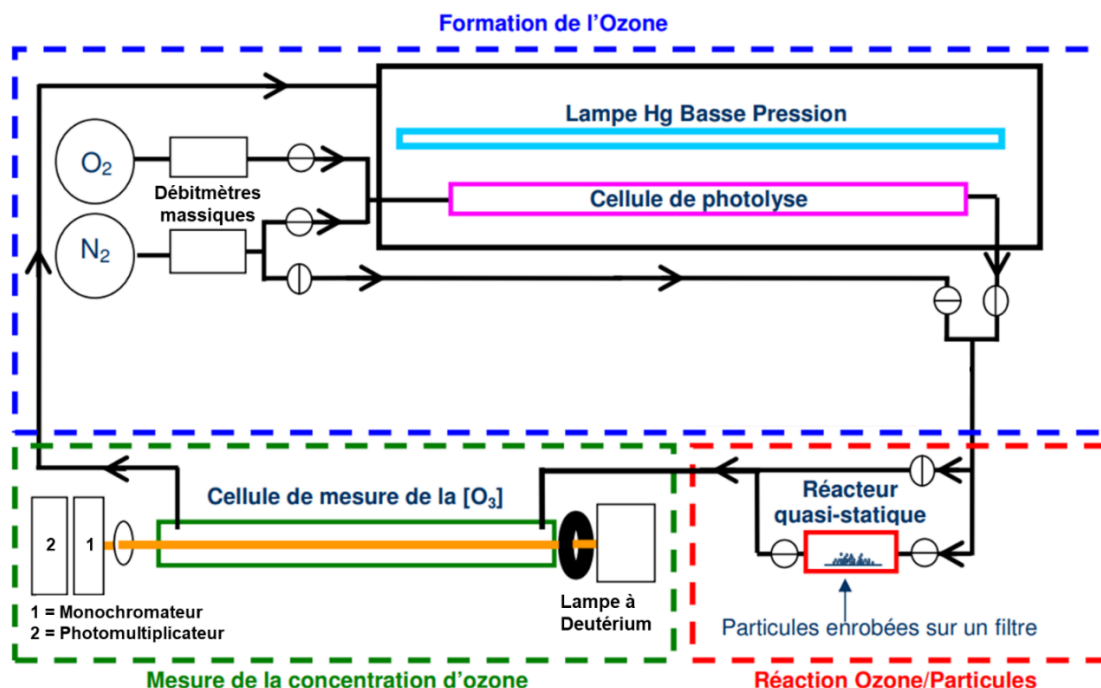


Figure 2-6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude des réactions hétérogènes des traceurs particulaires avec l'ozone.

Pour chaque temps de réaction, le filtre sur lequel les particules sont préalablement déposées est introduit dans un réacteur quasi-statique en verre (10 cm x 24 mm) dont les deux extrémités sont fermées par des bouchons dévissables. La circulation homogène du mélange gazeux dans le réacteur est garantie par les positions des entrée et sortie de la cellule, parallèles au filtre, tout en étant à l'opposé l'une de l'autre.

Après passage dans le réacteur, le mélange gazeux contenant $O_2/N_2/O_3$ est dirigé dans une cellule de mesure de l'ozone, dont la longueur est de 42,4 cm. Le faisceau d'une lampe à deutérium (LOT Oriel Group) est plus ou moins absorbé en traversant la cellule de mesure par les différentes concentrations d'ozone utilisées. Selon la proportion de dioxygène dans le mélange et la distance d'éloignement de la cellule de photolyse, la concentration en ozone utilisée était comprise entre $4,0 \times 10^{13}$ et $1,2 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} (**Figure 2-7**). Cette gamme de valeurs est en totale cohérence avec celles obtenues avec le même montage au cours des travaux précédents de **Perraudin (2004)** et **Cazaunau (2009)**.

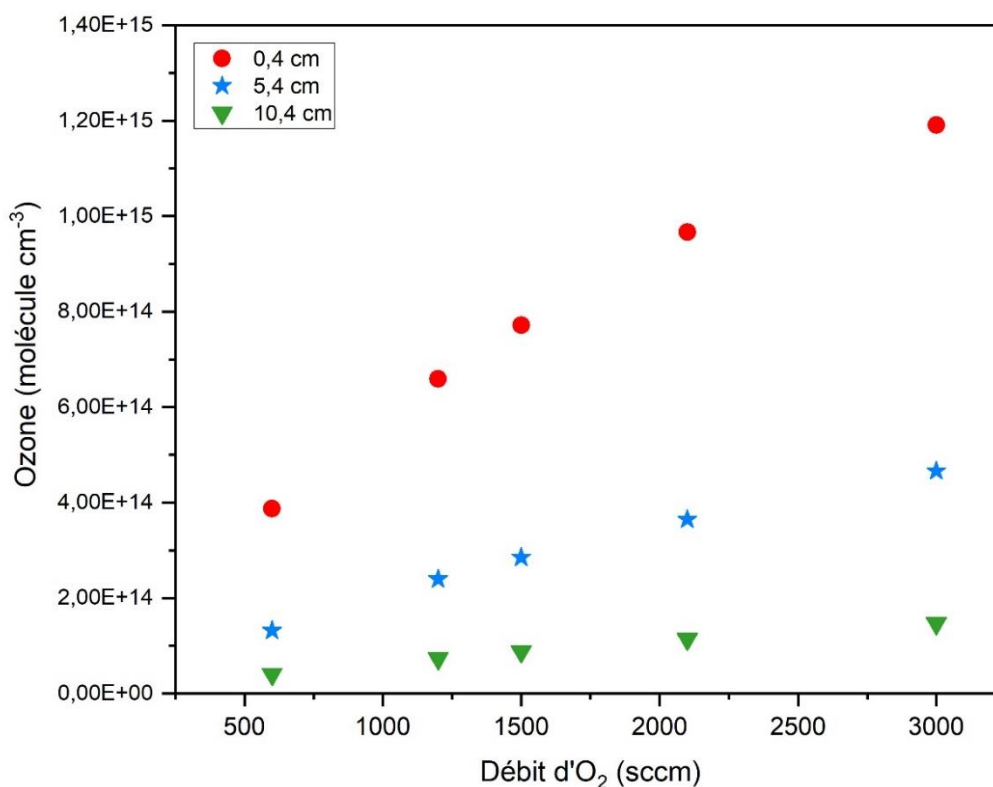


Figure 2-7 : Courbes d'étalonnage du montage de génération d'ozone pour différentes concentrations de O₂ et différentes distances d'éloignement entre la cellule de photolyse et la lampe à mercure basse pression.

Notons que du fait de certaines réactions d'ozonolyse très rapides (comme celle de l'acide β -caryophyllinique), même à la plus faible concentration d'ozone mesurable par le montage, il a été nécessaire d'adapter le dispositif expérimental. Pour ce faire, la cellule a été repositionnée jusqu'à 18 cm de la lampe à vapeur de mercure et la proportion de O₂ a encore été réduite. Ces ajustements ont permis de générer une concentration en ozone de $6,0 \times 10^{12}$ molécule cm⁻³.

B) Procédure expérimentale

Comme décrit précédemment pour les réactions avec OH, les particules sont pesées puis déposées sur un filtre introduit ensuite dans le réacteur quasi-statique.

Avant la réaction, le réacteur est court-circuité et de l'azote circule dans le montage. Le flux total est maintenu à 3 L min⁻¹ à pression atmosphérique et température ambiante. L'intensité du signal d'absorption du gaz – notée I_0 – est utilisée comme référence pour calculer la

concentration d'ozone dans le système. Ensuite, un mélange gazeux contenant de l'azote, de l'oxygène et de l'ozone est créé, tout en maintenant le débit initial. L'intensité du signal transmis – notée I_t – est notée et permet ainsi de calculer la concentration réelle d'ozone dans le montage, selon la loi de Beer-Lambert (**Eq. 1**) :

$$[\text{Ozone}] = \frac{-\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)}{L \times \sigma} \quad \text{Eq.1}$$

Où L est la longueur du trajet optique (en cm) et correspond ici à la longueur de la cellule de mesure, σ est la section efficace d'absorption de l'ozone ($1,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ à 254 nm (**Viallon et al., 2015**)). La réaction commence lorsque le flux de gaz pénètre progressivement dans le réacteur. À la fin de la réaction, l'alimentation en O_2 est coupée et la cellule de réactivité est placée sous flux d'azote pour éliminer de potentiels oxydants. Enfin, le filtre est récupéré pour analyse.

Les temps d'exposition des traceurs particuliers à l'ozone ont varié entre 1 minute et 5 heures selon les cinétiques étudiées. Au cours des expériences, le réacteur était systématiquement recouvert d'un drap noir pour limiter les processus de photochimie directe.

C) Condition de vitesse de pseudo-premier ordre

Du fait du renouvellement continu de la concentration d'ozone dans le réacteur (chaque seconde environ), contrôlé tout au long de l'expérience, les conditions de pseudo-premier ordre sont vérifiées. Dans le cas des expériences de réactivité conduites dans ce travail, les six traceurs ont présenté des temps de vie très supérieurs à la seconde, permettant de conclure à la stationnarité de la concentration d'ozone pour chaque temps de réaction étudié.

VI) Réactivité photochimique

Le montage présenté ci-après (**Figure 2-8**) est un dispositif commercial adapté à la marge, qui a notamment déjà été utilisé pendant la thèse d'**Amélie Guillon (2011)** pour étudier la réactivité photochimique de certains HAP particuliers.

A) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier la photodégradation des traceurs particuliers est un irradiateur solaire de type « SUNTEST CPS » (ATLAS Material Testing Solutions). Il est équipé d'une lampe à arc à Xénon (type NXE1500) d'une puissance de 1500 W et est capable de générer un flux lumineux d'une puissance maximale de 765 W m^2 .

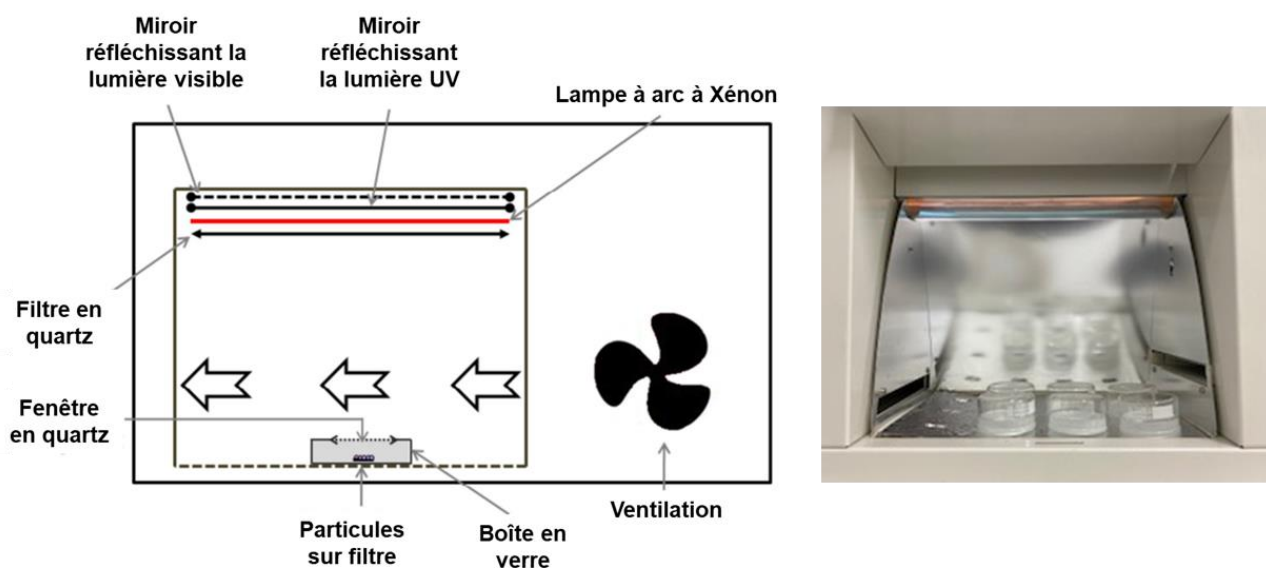


Figure 2-8 : Schéma de fonctionnement de l'irradiateur solaire de type SUNTEST CPS utilisé pour étudier la photodégradation des traceurs particuliers.

Dans sa configuration commerciale, ce montage permet d'irradier des échantillons dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 250 nm et 800 nm. Dans ce travail, un filtre (passe-bas en fréquence) a été positionné de façon à n'exposer les échantillons qu'à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm, en cohérence avec l'irradiation solaire atteignant la troposphère terrestre. L'enceinte de réaction est dotée de miroirs et de surfaces réfléchissantes qui permettent d'homogénéiser au mieux le rayonnement UV-visible. Un

système de ventilation intégré ($120 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) afin de limiter au mieux l'élévation de la température dans le système.

Pour étudier la photodégradation des traceurs particulaires, les échantillons de particules enrobées sont placés dans des boîtes en verre. L'utilisation d'une enceinte fermée est rendue nécessaire en raison de la puissance du système de ventilation intégré. En effet, si les échantillons étaient placés directement dans le SUNTEST, ils seraient immédiatement dispersés. La transmission du signal a été préalablement vérifiée à l'aide d'un spectrophotomètre MAYA 2000 fibré, équipé d'une bicougue. La **Figure 2-9** compare la distribution spectrale de la lampe dans différentes conditions expérimentales. Tout d'abord, la fibre optique a été placée dans l'enceinte du système pour déterminer le spectre de référence de la lampe (spectre « sans boîte »). Ensuite, la fibre a été recouverte d'une boîte en verre, et le spectre a été mesuré pour s'assurer que cette dernière permettait la transmission du rayonnement entre 290 nm et 800 nm (spectre « avec boîte »). Enfin, le troisième test a consisté à envelopper la fibre de papier aluminium pour vérifier qu'aucun rayonnement n'était transmis (spectre « avec aluminium »).

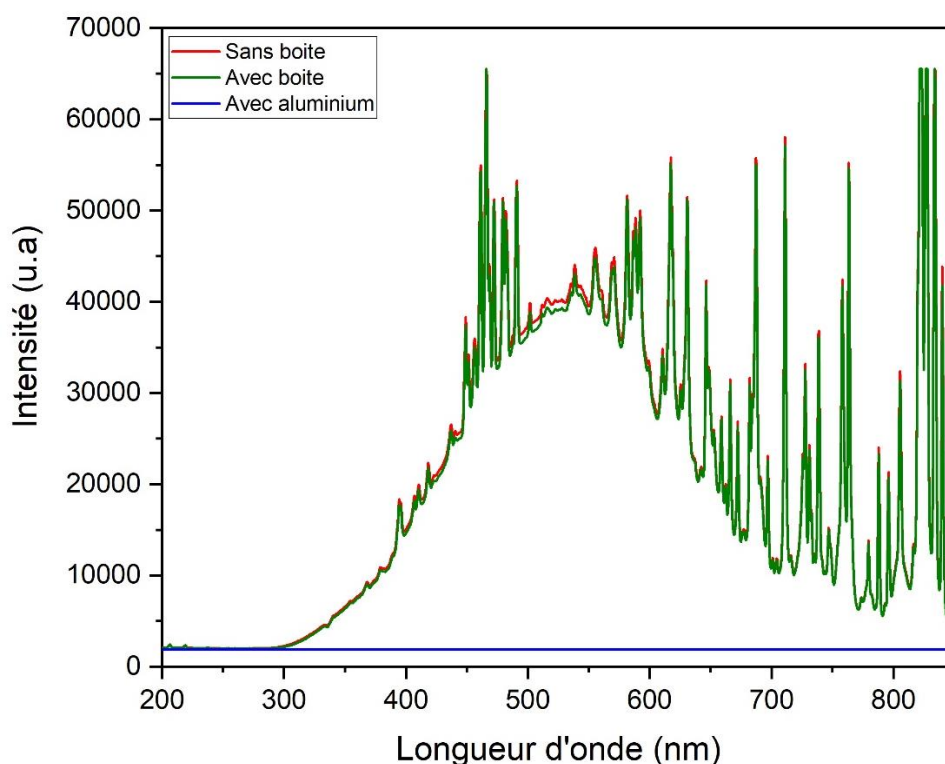


Figure 2-9 : Comparaison de la distribution spectrale de la lampe à arc à Xénon du SUNTEST CPS (i) sans boîte en verre filtrant, (ii) avec boîte en verre filtrant et (iii) sous protection avec du papier aluminium.

B) Procédure expérimentale

Comme décrit précédemment, les particules enrobées (individuellement ou en mélange) sont pesées et déposées sur un filtre. Chaque filtre est ensuite introduit dans une boîte en verre puis placé sur une plaque. Cette dernière, complètement recouverte de papier aluminium, est conçue pour pouvoir exposer 12 échantillons simultanément. Elle est placée dans le système préalablement mis en route (lampe + ventilation) avant chaque mesure. Selon les composés étudiés, le temps d'exposition des particules à la lumière a varié entre 2 minutes et 24 heures. La température a été surveillée tout au long des expériences à l'aide d'une sonde placée sous une boîte en verre (similaire à celle accueillant les filtres) pour atteindre au maximum 50°C selon les durées d'exposition. Du fait de ces températures (supérieures à l'ambiante), des expériences de désorption ont été systématiquement conduites pour chaque composé (et mélange), les boîtes en verre étant alors recouvertes de papier aluminium afin d'empêcher leur photodégradation.

C) Condition de vitesse de pseudo-premier ordre

Dans les conditions actuelles, l'instrument ne permet pas de mesurer le flux de photons avec une très grande précision. Souvent, l'étalonnage est réalisé à l'aide d'un actinomètre chimique. Brièvement, il s'agit d'un dispositif utilisé pour mesurer l'intensité de la lumière ou la quantité d'énergie lumineuse – l'actinométrie – en exploitant des réactions chimiques. Le principe repose sur une réaction chimique simple, bien caractérisée et dont la vitesse (ou le rendement de formation du produit) est proportionnelle à l'intensité de la lumière. Cette technique est applicable aussi bien à des expériences en chambre de simulation atmosphérique (**Bohn et al., 2005**) que pour des mesures sur le terrain (**Badescu et al., 2024**). Cette caractérisation n'a pas pu être réalisée dans le temps imparti au cours de ces travaux de thèse, mais la variabilité de la puissance lumineuse de l'irradiateur est bien connue et considérée comme constante tout au long de son utilisation.

VII) Analyse d'échantillons collectés et modèles

D'une façon générale, la composition chimique des aérosols atmosphériques est très variable et leur caractérisation est rendue particulièrement difficile en raison de la complexité des mélanges externes et internes.

Cette caractérisation peut être effectuée à plusieurs niveaux de spéciation chimique, selon les degrés de précision et de sensibilité souhaités : (i) l'**approche globale** est employée pour caractériser chimiquement l'ensemble de la matière particulaire carbonée, en déterminant la quantité de carbone ainsi que son degré d'oxydation (mesure des niveaux de carbone élémentaire (EC) et de carbone organique (OC)), (ii) l'**approche fonctionnelle** permet d'obtenir des informations plus détaillées (par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par spectrométrie Raman ou spectrométrie de masse en tandem) sur la composition chimique des particules, ce qui permet *in fine* de connaître certaines de leurs propriétés comme leur volatilité, leur solubilité, etc., (iii) l'**approche « pseudo » moléculaire par spectrométrie de masse** permet de caractériser, sans couplage, quasiment toute la fraction carbonée non réfractaire des aérosols et, selon l'énergie mise en jeu lors de l'étape d'ionisation, d'obtenir les formules brutes des composés analysés, comme c'est le cas avec la spectrométrie de masse à aérosols (AMS), et enfin (iv) la **caractérisation moléculaire** permettant de déterminer les concentrations ou quantités de matière de constituants individuels des aérosols, par des techniques d'analyse moléculaire dont les plus courantes sont les différents couplages entre les méthodes chromatographiques et la spectrométrie de masse. Il peut également être envisagé d'aller vers une spéciation encore plus fine via des méthodes énantiomériques ou isotopiques.

Dans ce travail de thèse, nous avons particulièrement développé ou appliqué différentes méthodologies de spéciation moléculaire et de quantification des composés d'intérêt, qu'ils soient enrobés sur des particules modèles ou présents dans des particules collectées lors de différentes campagnes de mesure. Les méthodologies de quantification moléculaire nécessitent l'utilisation de différents composés étalons (ce qui n'est pas toujours possible, par exemple lorsqu'ils ne sont pas disponibles commercialement) permettant de suivre les pertes potentielles de composés lors des différentes étapes d'un protocole analytique.

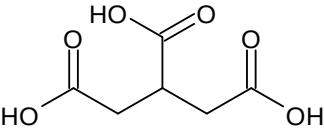
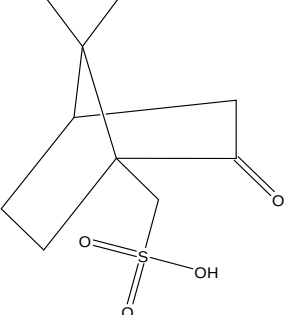
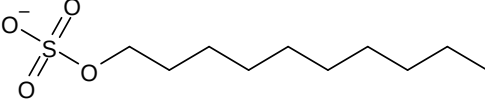
A) Quantification

1. Choix des étalons

Composés « cibles ». Dans cette partie, les étalons désignés comme « cibles » sont en fait les traceurs d'AOS biogéniques qui nous intéressent. Ils sont déjà référencés dans l'analyse bibliographique et disponibles commercialement (**Tableau 2-1**). Ils sont utilisés dans les échantillons dopés et dans les gammes d'étalonnage, en quantités connues, par suivi gravimétrique. Initialement, au laboratoire, seuls les acides pinonique (Sigma-Aldrich, 98 %) et pinique (Sigma-Aldrich, 98 %) étaient utilisés. Ensuite, un composé supplémentaire, le MBTCA (TRC, 98 %), a été employé comme étalon cible en supplément des deux précédents. Enfin, au cours de ces travaux de thèse, trois traceurs – les acides térébique (TCI, > 98 %), terpénylique (Akos, 95 %) et β -caryophyllinique (fourni par l'équipe de Thorsten Hoffmann, de l'Université de Mainz) – ont été intégrés à l'analyse pour la première fois. Une partie de ces travaux a été consacrée au développement et à la validation de la méthode d'extraction, afin qu'elle soit adaptée à ces trois nouveaux composés (voir ci-après le VII- B)).

Étalons internes (EI). L'étalonnage interne est une méthode qui consiste à ajouter - en quantités connues - des composés dans tous les échantillons à analyser et qui seront soumis, en même temps que les composés recherchés – ou analytes –, aux différentes étapes du protocole analytique. Idéalement, ce sont souvent des isotopes (deutérés ou marqués en ^{13}C) des molécules recherchées. Dans la plupart des cas, ils ne sont pas disponibles commercialement ou ont un coût très élevé. Il est alors souvent nécessaire d'employer des étalons de substitution qui possèdent des structures moléculaires, et par conséquent des propriétés, les plus proches possible de celles des analytes. Ils permettent ainsi de comprendre le comportement et l'évolution des composés et d'identifier les pertes potentielles qui peuvent survenir au cours de la préparation et/ou de l'analyse des échantillons. Initialement, la solution mélange d'étalons internes sélectionnées comprenait trois composés : l'acide tricarballoylique (Acros organics, 99 %) - pour la quantification des acides carboxyliques -, ainsi que l'acide camphorsulfonique (Aldrich chemistry, 99 %) et le décylsulfate de sodium (Acros organics, HPLC grade, $\geq 98,5$ %) pour la quantification des espèces soufrées et nitrées, comme les (nitrooxy) organosulfates (**Tableau 2-3**).

Tableau 2-3 : Liste des étalons internes utilisés pour la quantification des traceurs d'intérêt dans ces travaux de thèse.

Acide tricarballoylique (176 g mol ⁻¹) C₆H₈O₆	Acide camphorsulfonique (232 g mol ⁻¹) C₁₀H₁₆O₄S	Décylsulfate de sodium (237 g mol ⁻¹) C₁₀H₂₁O₄S
		

Au départ, le choix de l'acide tricarballoylique comme étalon de référence pour la quantification des traceurs était basé sur leurs similitudes structurales, notamment avec le MBTCA, étant donné que les deux molécules sont des triacides. Finalement, c'est le décylsulfate de sodium qui a été retenu pour la quantification des traceurs d'AOS. Cet étalon interne ne paraît - au départ - pas idéal dans la mesure où sa structure chimique est éloignée de celles des analytes, mais il est maîtrisé puisqu'il a présenté des réponses stables et constantes tout au long des différents tests de validation.

Étalon seringue (ES). Un étalon dit « seringue » est introduit à la fin du protocole. Il permet de calculer les rendements des étalons internes et donc des composés cibles, afin de vérifier qu'il n'y ait pas de perte de ces derniers au cours du protocole analytique. Son utilisation permet ainsi de valider (ou non) les étapes de préparation de l'échantillon. L'acide sébacique (Acros organics, 98 %) (**Figure 2-10**) a été choisi comme étalon seringue car c'est un diacide dont la structure carbonée peut s'apparenter à celles des principaux produits d'oxydation des composés organiques volatils biogéniques.

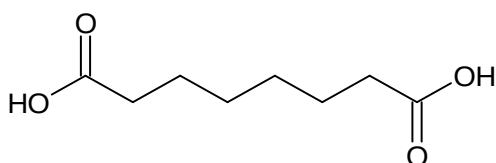


Figure 2-10 : Structure chimique de l'acide sébacique (202 g mol⁻¹, **C₁₀H₁₈O₄**).

Les solutions d'étalons sont préparées en dissolvant les composés purs, préalablement pesés à l'aide d'une microbalance, dans une quantité connue d'acétonitrile. Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux types de solutions ont été préparés : (i) des solutions dites « individuelles », dont le niveau de concentration est de l'ordre de 100 μg de composé par g de solvant et (ii) des solutions dites « mélanges » où chaque composé présent est plus dilué, avec des concentrations avoisinant les 15 $\mu\text{g g}^{-1}$.

2. Détermination des concentrations

Gammes d'étalonnage et coefficient de réponse. Suite à l'analyse d'un échantillon, chaque traceur est associé à un pic chromatographique à un temps de rétention donné. L'intégration de ce pic permet de déterminer son aire – notée A_{traceur} . Les aires des étalons internes et seringue, notées A_{EI} et A_{ES} respectivement, sont également relevées.

La première étape consiste à calculer les coefficients de réponse $K_{\text{traceur/EI}}$ des composés cibles vis-à-vis de l'EI. Pour cela, une gamme d'étalonnage à 4 points, contenant des quantités connues d'étalons, est injectée avant et après chaque série d'analyse ainsi que tous les 15 à 20 échantillons lorsque la série est très longue. La **Figure 2-11** illustre un chromatogramme du point le plus concentré d'une gamme qui contient les 6 traceurs sélectionnés ainsi que 3 étalons.

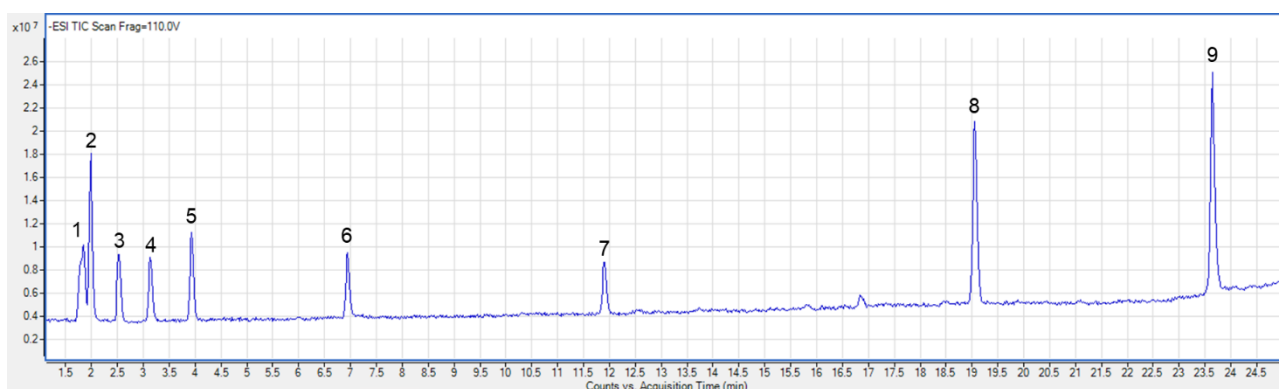


Figure 2-11 : Chromatogramme représentant la somme des signaux de tous les ions détectés dans la gamme d'étalonnage : (1) MBTCA, (2) acide térébique, (3) acide terpénylique, (4) acide camphorsulfonique, (5) acide pinique, (6) acide pinonique, (7) acide sébacique, (8) acide β -caryophyllinique et (9) décylsulfate de sodium.

Les concentrations sont sélectionnées de telle sorte que l'ensemble des niveaux de concentrations des échantillons se situent dans la gamme d'étalonnage dont la linéarité est vérifiée. Les coefficients $K_{\text{traceur/EI}}$ correspondent alors à la pente de la droite d'équation (**Eq. 2**) ci-dessous :

$$\frac{A_{\text{traceur}}}{A_{\text{EI}}} = K_{\text{traceurs/EI}} \times \left(\frac{m_{\text{traceur}}}{m_{\text{EI}}} \right) \quad \text{Eq.2}$$

où m_{traceur} et m_{EI} représentent les masses introduites (en μg) de traceurs et d'EI, respectivement.

De manière analogue, la méthodologie est employée pour déterminer le coefficient de réponse $K_{\text{EI/ES}}$. Les coefficients de réponse peuvent fluctuer légèrement d'une série à l'autre car ils dépendent des conditions d'analyse (température ambiante, humidité relative, réponse de l'appareil, etc.). Pour cette raison, les gammes d'étalonnage sont injectées plusieurs fois au sein d'une même séquence et les coefficients de réponse de chaque composé cible sont ainsi moyennés (gamme de variabilité : 10-15 %).

Calcul des concentrations. La masse d'un traceur dans un échantillon étudié, qu'il consiste en des particules « réelles » (*i.e.* collectées lors de campagnes sur le terrain) ou modèles, est calculée en se basant sur l'équation 2, et en utilisant la valeur de $K_{\text{traceurs/EI}}$ déterminée par l'étalonnage. La concentration est ensuite rapportée à la masse de particules de silice dans le cas d'un échantillon « modèle », ou au volume d'air prélevé pendant la durée de l'échantillonnage dans le cas de particules « réelles », en tenant compte si nécessaire de la surface du poinçon analysé par rapport à celle du filtre entier prélevé. Ces deux calculs permettent ainsi de déterminer les concentrations en $\mu\text{g g}^{-1}$ et en $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivement. En parallèle, des calculs similaires sont effectués entre l'EI et l'ES afin de déterminer le rapport – et donc le rendement de récupération (qui doit être le plus proche possible de 100 % et est jugé satisfaisant entre 80 et 120 %) – entre la masse d'étalon interne introduite dans l'échantillon et celle mesurée expérimentalement.

B) Préparation et extraction

Bien que la nature des échantillons puisse être différente (particules collectées lors de campagnes vs. particules modèles), les étapes de préparation et d'extraction sont très similaires.

Préparation de l'échantillon. Pour les expériences de réactivité en laboratoire, des particules enrobées de traceur(s), préalablement mélangées au vortex, sont déposées sur un filtre de 47 mm de diamètre, puis pesées avant et après la réaction. En parallèle, des poinçons de 47 mm sont directement prélevés sur des filtres de 150 mm de diamètre, collectés sur le terrain. Chaque filtre est ensuite introduit dans un tube de type Falcon™ en polypropylène de 15 mL – noté Falcon A. Pour chaque série d'analyses, un blanc protocole et un échantillon dopé, appelé « spike », sont préparés en insérant un filtre vierge de 47 mm dans un Falcon A. Une solution de décylsulfate de sodium, concentrée à 15 ou 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ d'acétonitrile, est ajoutée aux échantillons de terrain (20 μL) ou de réactivité (80 μL) respectivement, ainsi qu'aux blancs protocole et aux spikes, en ajustant la concentration et le volume en fonction de la série, « terrain » ou « réactivité ». Une solution des composés cibles est également ajoutée aux spikes à des concentrations et volumes identiques à ceux des étalons internes, selon la nature des échantillons de la série concernée. Les quantités introduites sont systématiquement mesurées par gravimétrie. Enfin, 3 mL du solvant extracteur, ici un mélange acétonitrile/H₂O milli-Q (70/30), sont introduits dans chaque Falcon A.

Extraction. Tous les tubes sont introduits dans un bécher contenant de l'eau milli-Q, lui-même placé dans un bain à ultrasons (30 W) pendant 15 min pour extraire l'ensemble des étalons. Les extraits sont ensuite transférés dans de nouveaux tubes – notés Falcon B – et 3 mL de solvant extracteur sont de nouveau introduits dans les Falcon A qui sont extraits une seconde fois dans les mêmes conditions. Les échantillons sont transférés dans les Falcon B correspondant et les parois des Falcon A sont rincées avec 3 x 1 mL du solvant extracteur. Les Falcon B sont ensuite centrifugés (CR412, Jouan®) à température ambiante pendant 2 min à 4000 tours min^{-1} . Les surnageants sont transférés dans des flacons en verre ambrés de 22 mL, et 300 μL de solvant extracteur sont ajoutés dans les Falcon B qui sont de nouveau centrifugés et transférés dans les flacons ambrés.

Reconcentration. NB : cette étape ne concerne que des échantillons « terrain ». Les extraits sont reconcentrés sous flux d'azote (SBHCONC/1, Stuart) à 35°C jusqu'à environ 100 µL puis transférés dans des flacons d'injection. Les parois des flacons ambrés sont rincées trois fois avec 100 µL de solvant d'injection, mélange H₂O milli-Q/ACN (90/10) pour que le volume final soit d'environ 400 µL pour chaque échantillon.

Ajout de l'étalon seringue et conservation. Une solution d'acide sébacique, concentrée à 15 ou 100 µg g⁻¹ d'acétonitrile, est ajoutée en quantité connue dans les flacons d'injection contenant les échantillons « terrain » (20 µL) ou dans les flacons de 22 mL dans lesquels se trouvent les échantillons « réactivité » (80 µL), ainsi que dans les blancs de protocole et les spikes associés. Dans le cas des échantillons « réactivité », 100 µL d'extraits sont prélevés à l'aide d'une micropipette (Pipetman™) et introduits dans des flacons d'injection puis complétés avec 300 µL de solvant d'injection. Pour finir, l'ensemble des échantillons sont passés au vortex et conservés au congélateur à -20°C jusqu'à leur analyse.

C) Analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol

La quantification de composés en phase particulaire ne peut pas être effectuée au niveau moléculaire en ligne sur le terrain car elle nécessite une préparation de l'échantillon, ce qui entraîne *de facto* une augmentation de la sensibilité de l'analyse mais conduit aussi à sa simplification et donc à l'impossibilité d'analyser toutes les classes de composés simultanément. La chromatographie en phase liquide est adaptée pour séparer des composés polaires et peu volatils et est donc capable de caractériser notamment ceux comportant des groupements fonctionnels de type oxygénés comme les acides, les aldéhydes et les cétones. Le couplage avec la spectrométrie de masse permet d'avoir accès aux informations structurales des molécules analysées selon les performances du détecteur (résolution en masse, spectrométrie en tandem, type d'ionisation, etc.) (**Nozière et al., 2015**). Il apparaît clairement qu'une seule technique analytique ne permet pas de caractériser l'ensemble de la composition chimique des aérosols à l'échelle moléculaire. Il est donc souvent nécessaire de combiner différents outils complémentaires afin d'obtenir les meilleurs paramètres analytiques possibles en lien avec la sélectivité, la sensibilité et la résolution de l'appareil.

Tous les extraits des filtres ont été analysés par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution à temps de vol (LC-QTOF/MS 6540, Agilent). Brièvement, le principe de la détection par spectrométrie à temps de vol (**Figure 2-12**) consiste à mesurer le temps que met un ion pour parcourir une distance donnée (en lien avec la longueur du tube de vol) afin de déterminer son rapport masse sur charge (m/z) et d'en obtenir des informations structurales sur les molécules analysées. En sortie de colonne chromatographique, les analytes sont ionisés à l'aide d'une source d'ionisation dite « Electrospray » (électronébuliseur) qui permet de limiter la fragmentation. Les ions formés sont dirigés vers le premier quadripôle. En mode balayage (full-SCAN), l'ensemble des ions est transmis par le quadripôle vers l'analyseur à temps de vol.

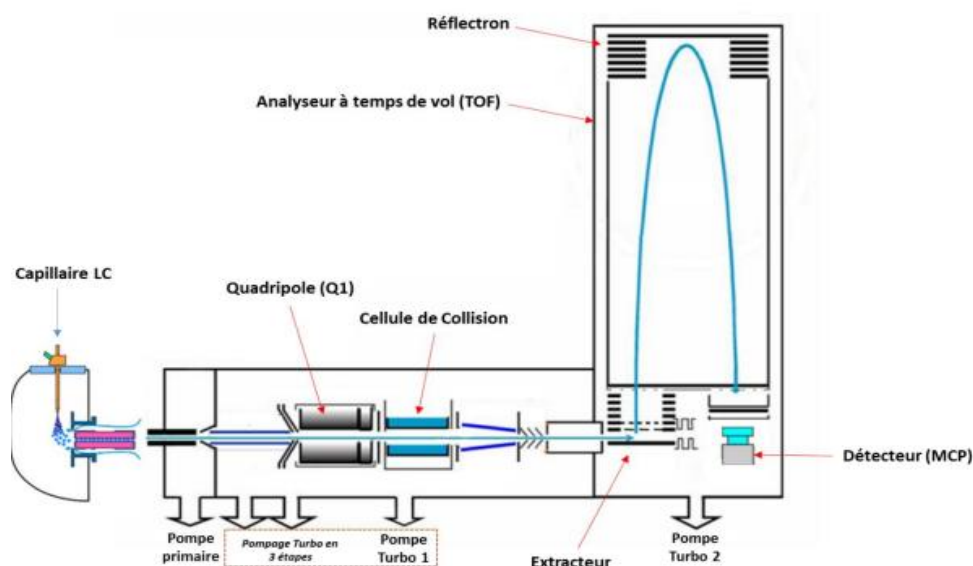


Figure 2-12 : Schéma de fonctionnement du spectromètre de masse à haute résolution à temps de vol (QTOF-MS Agilent 6540).

Parmi l'ensemble du parc analytique disponible au laboratoire, cet instrument a été choisi car il représente le meilleur compromis pour analyser la composition chimique des aérosols organiques secondaires au niveau moléculaire. L'ensemble des paramètres utilisés pour l'analyse des filtres est présenté dans le **Tableau 2-4**. La méthode analytique a été développée pendant la thèse de **Geoffroy Duporté (2014)** puis optimisée par Alexis Chazeaubeny et **Julien Kammer (2016)**. En raison du vieillissement de la colonne, les pics chromatographiques ont commencé à se dégrader (élargissement de la base, épaulement, etc.) au cours des analyses. La séparation s'est vue améliorée grâce à son changement. Plusieurs colonnes chromatographiques ont été testées sur la base des méthodes

présentées dans la littérature (**Surratt et al., 2008 ; Albinet et al., 2019**) : (i) une Zorbax Eclipse – XDB C₁₈, (ii) une CORTECS T3 - C₁₈, (iii) une Hypercarb PGC (carbone graphite poreux) et enfin (iv) une HSS T3 – C₁₈ (silice à haute résistance). Finalement, la colonne HSS T3 a été retenue selon des critères de séparation des composés, de la finesse des pics chromatographiques, hauts et symétriques et un bon rapport signal sur bruit. Une optimisation du pH des phases mobiles a également été réalisée.

Tableau 2-4 : Paramètres d'analyses pour la caractérisation et/ou l'identification des composés ciblés et non ciblés en phase particulière.

Paramètres du LC (Agilent 1290)			Paramètres du QTOF-MS (Agilent 6540)	
Volume d'injection	5 µL		Source d'ionisation	Jet Stream, fragmentation douce
Phase mobile	A : H ₂ O + 0,1 % d'acide formique B : ACN + 0,1 % d'acide formique		Mode d'ionisation	Négatif
Débit	0,5 mL min ⁻¹		Débit du gaz	11 L min ⁻¹
Colonne	Zorbax Eclipse XDB-C ₁₈ , 2,1*150 mm, diamètre des particules = 3,5 µm		Température	200°C
	puis Acquity UPLC HSS T3, 2,1*100 mm, diamètre des particules = 1,8 µm			
Température de colonne	30°C		Mode	Full-SCAN
Gradient	Temps (min)	% B	Résolution en masse	12122 (à m/z 112,9856) 22475 (à m/z 1633,9498)
	0	10		
	22	40		
	30	100	Tolérance sur la masse (ppm)	10
	32	100		
	34	10		
	38	10		

Le mode balayage « Full-Scan » est une méthode d'analyse dans laquelle le spectromètre de masse mesure et enregistre l'ensemble des ions présents dans l'échantillon sur une plage définie de rapports masse/charge. Contrairement à des modes plus ciblés, tels que le mode « SIM » (Selected Ion Monitoring), qui ne sélectionne que des ions spécifiques, le mode Full-Scan permet d'obtenir un spectre complet à haute résolution des ions générés par l'échantillon.

En complément des six traceurs présentés précédemment, une liste de 52 composés dits « suspects » a été recherchée dans l'ensemble des échantillons collectés lors des campagnes de terrain. Ces composés sont des produits d'oxydation de l'isoprène ainsi que de certains mono- et sesquiterpènes, fréquemment observés lors de campagnes de mesure et en laboratoire (**Annexe 1**). L'analyse non ciblée est une méthode non spécifique et qualitative.

En raison de l'indisponibilité d'étalons associés, les composés suspects ne peuvent pas être quantifiés et leur identification ne peut pas non plus être confirmée. Seule une formule brute peut être attribuée, ce qui correspond à un niveau de confiance d'identification « 4 » pour cette analyse (**Schymanski et al., 2014**). L'objectif est donc ici de mieux comprendre la complexité de la composition chimique des particules atmosphériques, notamment due à la présence d'un grand nombre d'isomères et d'orienter le choix des prochains composés cibles, susceptibles d'être intégrés dans la méthode analytique pour de futurs travaux.

D) Test et validation du protocole expérimental

Afin de contrôler la qualité et de valider les résultats obtenus au cours des multiples séries d'analyse des filtres (terrain ou réactivité), des tests ont été systématiques réalisés, permettant de contrôler un certain nombre de paramètres indispensables : (i) absence de contamination des blancs ayant subi le même protocole que les échantillons, (ii) points d'étalonnage cohérents entre le début et la fin de la séquence, (iii) rendements d'extraction suffisants ainsi qu'une répétabilité des résultats sur plusieurs échantillons (e.g. triplicat). Dans un souci de synthèse, les résultats ne seront pas détaillés ici pour l'ensemble des composés.

Blancs « protocole ». Pour chaque série d'échantillons, des blancs « protocole » sont préparés. Ne contenant pas d'étalons cibles, ils sont analysés afin de confirmer qu'aucun élément extérieur n'ait contaminé les échantillons au cours de leur préparation ou analyse. Les rapports « signal/bruit » des signaux des composés recherchés ont été quasiment tous inférieurs à 9 (*i.e.* la limite de quantification). Dans les rares cas où un composé était quantifiable, la masse du traceur a été calculée et soustraite à la masse déterminée dans les échantillons, mais n'a jamais représenté plus de 1%.

Droite d'étalonnage. Comme décrit précédemment, des variations des coefficients de réponse – jusqu'à 30 % – ont pu être observées au sein d'une série, entre le début et la fin de la séquence, mais également entre certaines séries. Ces processus aléatoires n'ont été expliqués ni par la photolyse des composés car leur maximum d'absorption se situe à 250 nm (*i.e.* < 300 nm) ni par une complexation, l'ajout d'une solution d'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) pour tapisser les parois en verre des contenants de certains échantillons n'ayant rien résolu. A priori, elles semblent *in fine* plutôt liées à des variations

du coefficient de réponse du détecteur. Lorsque la variabilité des coefficients de réponse était supérieure à 15 %, les échantillons ont été réinjectés ou re préparés (**Figure 2-13**).

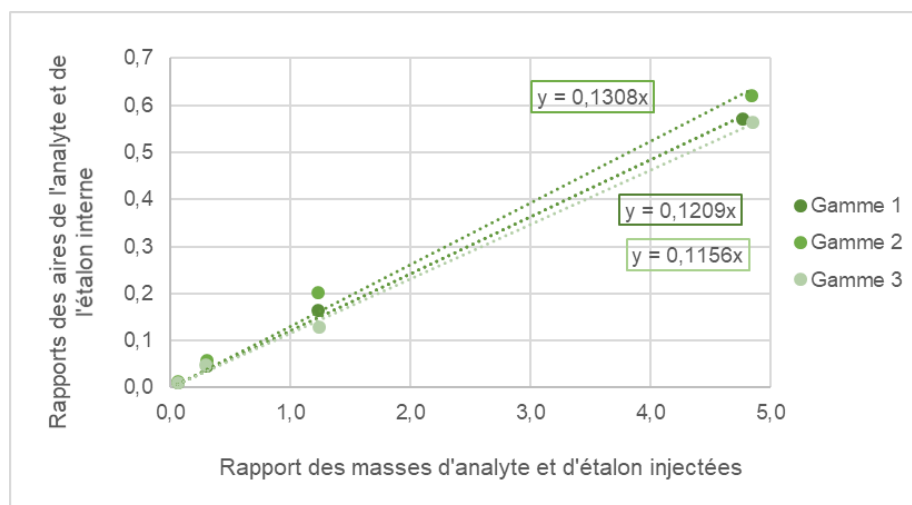


Figure 2-13 : Courbes d'étalonnage interne d'un traceur d'AOS - l'acide térebique – par rapport au décylsulfate de sodium. Ici, les gammes ont été analysées au début (1), au milieu (2) et à la fin (3) de la séquence d'analyse des échantillons de la campagne ACROSS.

Rendements de récupération et répétabilité. La **Figure 2-14** représente les rendements de récupération du décylsulfate de sodium (EI) par rapport à l'acide sébacique (ES) pour l'ensemble des filtres collectés lors de la campagne de terrain CERVOLAND. Les bons rendements obtenus – en moyenne 107 ± 7 % – confirment la maîtrise expérimentale du protocole de préparation des échantillons et l'intérêt d'utiliser le décylsulfate de sodium ainsi que l'acide sébacique pour la quantification des traceurs. Lorsque les rendements de récupération sont situés en dehors des limites d'extraction – comme c'est le cas pour seulement deux des échantillons de la campagne (n° 47 et 48 de la **Figure 2-14**), alors une incertitude plus importante est intégrée dans le calcul de la concentration du composé dans l'échantillon concerné.

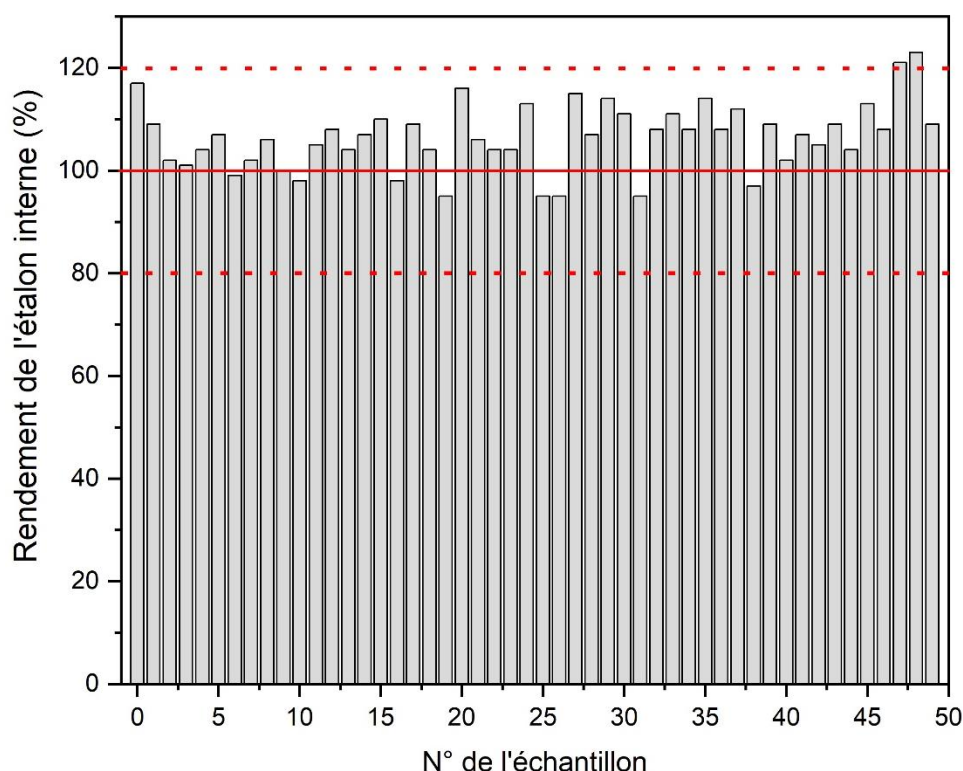


Figure 2-14 : Rendements de récupération de l'étalon interne - le décylsulfate de sodium – lors de l'analyse des échantillons de la campagne CERVOLAND. Les lignes en pointillés rouges représentent les limites de 80 et 120 % qui définissent le caractère acceptable de l'extraction.

De manière complémentaire, les rendements de récupération des traceurs sont également contrôlés. Pour ce faire, des « spikes » sont préparés en introduisant les composés cibles en quantités connues. Le critère du rendement de récupération est considéré comme valide pour ces composés, car les rendements se situent généralement entre 80 % et 120 %, à l'exception de l'acide terpényle, qui a toujours présenté des rendements supérieurs à 120 %, ce qui introduit une plus grande incertitude sur sa concentration. Une dérive temporelle des valeurs de rendement a été observée. En effet, à mesure que les analyses progressaient, les pourcentages de rendement se rapprochaient de 120 %. Cette dérive a pu être corrigée par la préparation de nouvelles solutions d'étalonnage.

Récemment, dans le cadre de ces travaux de thèse, une série d'analyses a été conduite en laboratoire pour évaluer la pertinence de la méthode analytique utilisée, en déterminant la concentration des six composés cibles dans des échantillons d'Urban Dust (Standard Reference Material – SRM 1649b) fournis par le NIST (National Institute of Standards and Technology). Malheureusement, les analyses, effectuées en triplicat, se sont révélées non concluantes. En effet, la double quantification a montré que les rendements de récupération

des étalons internes étaient inférieurs à 30 %, rendant impossible la bonne quantification des traceurs. Cette faible valeur reflète une mauvaise extraction, probablement due à la nature fortement réfractaire des particules SRM, nécessitant un protocole d'extraction adapté, comme cela a été démontré par **Perraudin et al. (2005)** lors de l'analyse des HAP dans des particules similaires (SRM 1649a). En conséquence, nos résultats n'ont pu être exploités ni comparés à l'étude récente d'**Albinet et al. (2019)**, étant donné que cette dernière ne fournit aucune information sur leurs rendements d'étalons internes.

Dans ce manuscrit, les incertitudes sont présentées sous la forme d'une variabilité statistique (écart-type) obtenue suite à des analyses réalisés en triplicats. De façon globale, les incertitudes sont liées à la fois à la quantification des analytes, à la variabilité instrumentale mais aussi aux comportements des traceurs d'AOS biogéniques, et l'incertitude sur les concentrations des traceurs a été grossièrement estimée à ± 25 % pour l'ensemble des composés cibles étudiés, à l'exception de l'acide terpényle qui présente un degré d'incertitude plus élevé, estimé à ± 50 %. Ces résultats apparaissent satisfaisants au vu des contraintes analytiques et notamment de l'utilisation de l'étalon interne qui reste ici un étalon de substitution mais nécessiteront d'être approfondis.

Chapitre 3 : Campagnes terrain en milieux forestiers

Ce chapitre est consacré à des études sur le terrain de la présence et de l'évolution des 5 traceurs moléculaires de l'AOSB sélectionnés pour ce travail de thèse (acides pinique, pinonique, térébique, terpénylique et MBTCA), en fonction des conditions environnementales. Il est composé de trois parties, associées chacune à une campagne de mesures intensives ayant eu lieu en milieu forestier.

La première partie présente les résultats obtenus suite à la campagne LANDEX-Episode 1 qui s'est tenue au cours de l'été 2017, dans la forêt des Landes. Elle est composée d'un article rédigé en anglais, précédé d'un résumé en français, qui sera prochainement soumis. Il traite de la caractérisation des particules fines et ultrafines dans le couvert et au-dessus de la canopée, ainsi que de la caractérisation moléculaire de traceurs organiques d'origines biogénique et anthropique. Les figures qui sont proposées dans le « Supplementary Information » ont été intégrées à la fin de l'article et annotées « **Figure SX** ».

La deuxième partie concerne la campagne de mesures CERVOLAND qui a également eu lieu en forêt des Landes, sur le même site que LANDEX, pendant le mois de juillet 2018. Ici sont présentées les données issues de la caractérisation de traceurs particuliers d'origine biogénique, collectés durant cette période. Les niveaux de concentrations des différents composés et leurs variations au cours du temps sont commentés puis comparés aux données issues de la campagne LANDEX-Episode 1.

La dernière partie de ce chapitre porte sur la campagne de mesure ACROSS qui a eu lieu en forêt de Rambouillet (à proximité de Paris) au cours de l'été 2022. Comme précédemment, les résultats concernant la caractérisation moléculaire des AOSB sont présentés et commentés. Une étude très préliminaire de la réactivité *in situ* des traceurs est abordée en **Annexe 3**. Enfin, deux articles relatifs à la campagne de Rambouillet, auxquels notre équipe de recherche a été associée, mais qui sont plus éloignés de mes travaux principaux de thèse, sont présentés en **Annexe 4**.

Un travail sur l'analyse non ciblée d'un échantillon caractéristique collecté dans la forêt des Landes et la recherche de composés dits « suspects » est présenté en **Annexe 5**.

LANDEX – Episode 1

28 juin – 20 juillet 2017

Forêt des Landes, Salles-Bilos, France

Secondary organic aerosol (SOA) formation, processes and aging during the Landex Episode 1 field campaign

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) play a crucial role in tropospheric chemistry and more globally in the biogeochemical carbon cycle (**Guenther et al., 1995**). Among different sources, biogenic emissions of VOCs (BVOCs) have been estimated to be about 10 times higher than anthropogenic, forest ecosystems being considered as one of the largest. Total annual emissions of BVOCs from terrestrial vegetation are estimated to be in the range (760 – 1150) TgC yr⁻¹ (**Sindelarova et al., 2014; Cai et al., 2021**). They may vary with environmental conditions (**IPCC, 2021**), their emission being particularly light dependent (**Gleizes et al., 1980**).

Terpenoids represent the most important class of BVOCs, including isoprene, monoterpenes, sesquiterpenes but also oxygenated compounds like alcohols, aldehydes and ketones (**IPCC, 2021**). An estimation of the total emissions of terpenes was performed by **Messina et al. (2016)**, using global models (ORCHIDEE and MEGAN).

In the troposphere, oxidation of BVOCs by the main atmospheric oxidants such as ozone (O₃), hydroxyl (OH) and nitrate (NO₃) radicals leads to the formation of semi-volatile organic compounds (SVOCs) that may affect the global budget of ozone and generate nanometric secondary organic aerosols (SOAs) through different nucleation, condensation and coagulation processes, referred generically to the New Particle Formation (NPF) term.

Secondary organic aerosols (SOA) as an important part of atmospheric aerosols (**Srivastava et al., 2018**), are known to contribute to particle health (**Gaschen et al., 2010**) and environmental impacts (**IPCC, 2021**). Recently, **Chowdhury et al. (2022)** have estimated that 4.23 million excess deaths due to long-term exposure of population to PM_{2.5}. More, according to their interaction with solar radiation (absorption, reflection, scattering, etc.), aerosols can directly affect climate change. They can also indirectly impact the Earth radiation budget acting as Cloud Condensation Nuclei (CCN) (**Frosch et al., 2011**). Such effects can influence the radiative forcing positively or negatively (**Grantz et al., 2003; IPCC, 2021**), depending on the aerosol chemical composition and its subsequent physico-chemical properties.

To better understand the formation and the fate of SOA whose sources cannot, by definition, be regulated, it is therefore essential to have the best possible chemical characterization of the particle content. However, facing the complexity of the particle matrices, the plethora of molecules encountered in the particulate phase and their associated reactivity in all phases, one possible approach is to consider a short choice of specific molecules as potential chemical tracers or markers (depending on their stability) involved in the formation and aging of aerosol of interest. For instance, when considering biomass burning particles, which represent a major source of aerosol material **(Tsai et al., 2010)**, compounds such as anhydrosugars (*i.e.* levoglucosan, galactosan, etc.), sugar alcohols (*i.e.* glycerol, arabitol, etc.), monosaccharides (*i.e.* glucose) and disaccharides (*i.e.* trehalose), derived from cellulose combustion, are excellent tracers and markers for such processes and their fate **(Kehrwald et al., 2012; Vincenti et al., 2022)**. In a similar way, some of the first works reporting gaseous oxidation studies of BVOCs focused largely on measurements of pinic acid and *cis*-pinonic acid **(Christoffersen et al., 1998; Yu et al., 1999; Miyazaki et al., 2012a&b)**. These two compounds are resulting from the oxidation of α - and β -pinene, among the most emitted monoterpenes by vegetation. Subsequent studies further focused on other types of carboxylic acids such as terebic acid **(Yasmeen et al., 2010)**, terpenylic acid **(Yasmeen et al., 2010; Böge et al., 2013)** or 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA) **(Szmigielski et al., 2007; Miyazaki et al., 2012a&b)**, considered as tracers of multiple step oxidation processes.

Previous works already reported an exhaustive description of VOCs concomitantly to a chemical characterization of atmospheric particles during specific field campaigns in forest ecosystems, *i.e.* coniferous, deciduous or mixed forests, that are very little disturbed by emissions related to anthropogenic activities such as in Amazonia, Brazil **(Graham et al., 2003; Glasius et al., 2018)**, Hyytiälä, Finland **(Kristensen et al., 2016; Duporté et al., 2017)**, Silkeborg, Denmark **(Kristensen and Glasius, 2011)**, K-Puszt, Hungary **(Claeys et al., 2007)**, Georgetown, USA **(Kristensen et al., 2013)**, Sapporo, Japan **(Haque et al., 2023)**, Fujian **(Hong et al., 2019)** and Tianjin **(Wang et al., 2019)**, China, etc. The originality and interest of the Landes forest are based on several specific points characterizing this ecosystem. It is a man-made monospecific forest of about 1 million ha, very little impacted by anthropogenic inputs. Trees, mainly pine trees (at 95%) have the same footprint, allowing a homogeneity in the emissions of BVOCs, simplifying measurement methodologies and our understanding of the atmospheric chemistry over the site. In addition, there is a very low

contribution of isoprene (20%), compared to most of the previously studied forest ecosystems (**Mermet et al., 2021**).

In this work, we particularly focused our attention on the formation and the fate of SOAs generated from BVOCs emitted from the Landes forest, as part of the LANDEX (The Landes Experiment) research project. Previous studies based on intensive field campaigns such as LANDEX Episodes 0 and 1 (which took place in July 2015 and July 2017 respectively) aimed at identifying nighttime new particle formation in this forest for the first time by **Kammer et al. (2018)**. They highlighted the most favorable environmental conditions enhancing atmospheric reactive processes leading to SOA formation and the mechanisms involved in NPF (**Kammer et al., 2020; Mermet et al., 2021**), evaluated the role of BVOCs in the local chemical balance in the gas phase, their reactivity with the main atmospheric oxidants and their corresponding oxidation product formation rates (**Mermet et al., 2021**), and finally determined the variability in total OH reactivity and missing OH sinks by comparing measured and calculated global reactivities (**Bsaibes et al., 2020**).

The present work focuses more particularly on the chemical composition of atmospheric particles in the PM₁ and PM_{2.5} fractions, investigates SOA sources and processes through (i) submicronic particle size distribution, (ii) global chemical characterization of carbonaceous particulate matter (elemental carbon - EC - and organic carbon - OC -), and (iii) molecular characterization, enabling the determination of concentrations of individual aerosol constituents, including tracers of biogenic organic aerosols.

2. Methodology

2.1. Site description

Measurements were performed during the LANDEX Episode 1 field campaign from June 29 to July 20, 2017. The site was located at Salles-Bilos (44°29'39.69"N, 0°57'21.75"O, and 37 m above sea level), in the Landes forest, in southwestern France, about 40 km southwest of Bordeaux and 25 km east of the Atlantic Ocean, beside the ICOS (European Integrated Carbon Observation System) station. A more detailed description of the site is proposed by **Moreaux et al. (2011)** and **Kammer et al. (2018)**. Briefly, it is a plot of maritime pine (*Pinus pinaster* Aiton) with an undergrowth mainly composed of gorse (*Ulex europaeus* L.), grass (*Molinia caerulea* (L.) Moench) and heather (*Calluna vulgaris* (L.) Hull). The soil is a sandy hydromorphic podzol on which the pine plantation, planted in 2004, reached a height of 10

m in summer 2017. Given its proximity to the North Atlantic Ocean, the local climate at the site is oceanic.

2.2. Field measurements and instruments

Mobile facilities from the different partners, located between ranks of trees, were deployed for the measurement of particulate and gaseous atmospheric phases. Measurements under the canopy were performed at 4 m above ground level (a.g.l.) while those above the canopy were made at 12 m using a mast.

Meteorological parameters and gas phase analyses during the campaign are already detailed by **Bsaibes et al. (2020)** and **Mermet et al. (2021)** and are therefore only briefly reported below. Meteorological parameters were monitored using 2 stations, one dedicated to the campaign and the other from the ICOS Station, fixed on masts at 4 m and 15 m a.g.l. respectively.

Air mass back-trajectories were also considered using the HYSPLIT model, available thanks to the NOAA Air Resources Laboratory (ARL, <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Monoterpenes, sesquiterpenes and oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) were all monitored using 4 dedicated online gas chromatographs coupled to FID detection (**Mermet et al., 2019, 2021**) and 3 proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometers (PTR-ToF-MS). Other instrumentations were deployed at site to mainly measure atmospheric oxidants such as O₃ and NO_x (UV absorption and chemiluminescence analyzers), OH radical reactivity (Comparative Reactivity Method – CRM – and Fluorescence Assay by Gas Expansion – FAGE – instruments) and NO₃ radicals (Integrated-Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy - IBBCEAS technique).

2.2.1. Online measurements related to the aerosol size distribution

Particle size distributions were monitored using two scanning mobility particle sizers - one nano-SMPS (TSI model 3936 w/ DMA 3085 - CPC 3776) and one SMPS (TSI model 3080 w/ long DMA 3081 - CPC 3772) – ranging between 2 and 60 nm and between 15 and 800 nm, respectively were used to characterize the number and size distributions of atmospheric particles at 4 m a.g.l. The cross-checking of common range made it possible to verify that no drift was observed between each instrument.

2.2.2. Sampling for offline analysis

PM_{2.5} samples were collected both under and above the forest canopy. The sampling was performed using high-volume samplers (DA80, Digitel, air flow 30 m³.h⁻¹) on pyrolyzed (450°C during 12h) quartz fiber filters (Whatman QMA 150 mm diameter). In order to check if most of the BVOC oxidation products were present, as expected, in the submicronic particulate fraction under the canopy, PM₁ samples were also collected on preheated filters using a high-volume sampler developed by the LCE partner. Collected filters and field blanks were covered with aluminum foil and stored at -20 °C until analysis.

Night and day filters were sampled separately (**Kammer et al., 2020**) over the whole duration of the campaign, to discriminate potential specific photochemical processes. Daytime samples were collected between 04:00 and 19:00 UTC while those collected between 19:00 and 04:00 UTC were defined as nighttime filters.

2.2.3. Offline analysis

EC, OC and biogenic tracer concentrations were measured over the entire campaign for PM_{2.5} samples in the forest cover, while during strong oxidation periods defined by **Mermet et al. (2021)**, complementary measurements were also performed on PM_{2.5} samples under – and, on PM₁ samples, below - the canopy.

EC and OC were measured using a Sunset lab analyzer using the EUSAAR-2 thermal protocol (**Cavalli et al., 2010**).

Five complementary analytical methodologies were used to ensure a robust and complete characterization, in order to minimize possible artifacts, related to the large chemical diversity of biogenic molecular tracers of interest, presenting different polarities, levels of concentration, etc. These five techniques rely on the coupling of chromatography and mass spectrometry. Two of them use gas chromatography with a derivatization step specifically required for the analysis of highly polar oxidation products such as the biogenic tracers of interest. The first one performed by INERIS partner was a traditional coupling of gas chromatography to quadrupole mass spectrometry (GC-MS) whereas the second one performed by LISA partner was a home-made instrument coupling a supercritical fluid extraction (SFE) system to GC-MS. The three other methodologies were based on liquid chromatography coupled with (i) quadrupole mass spectrometry (LC-MS) by IGE partner,

(ii) triple quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS) by LSCE partner and (iii) quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QTOF/MS) by EPOC.

In the present version of this article, only LC-QTOF/MS analysis is presented in detail hereafter. Particles were extracted by placing 47 mm diameter punches in 3 mL of a mixed acetonitrile/water solution (70/30) under ultrasonication for 15 minutes. This step was performed twice. Each extract was then centrifuged 2 times and the supernatant was transferred in a 22 mL amber glass vial and concentrated to approximately 100 μ L at 40°C under a gentle pure nitrogen flow. Note that **Feltracco et al. (2018)** have shown that ultrasonic extraction gives the highest reproducibility and yield rates in the case of photo-oxidation products of α -pinene in all particle fractions. The separation was achieved using a silica-grafted column (Zorbax Eclipse XDB-C18, 150 x 2.1 mm, 3.5 μ m film thickness, 30°C). The mobile phase consisted of purified water (A) and acetonitrile (B) with 0.2 % formic acid. The gradient elution program for the analyses was as follows: the initial concentration of eluent B was 10%, then increased to 30 % in 22 min, increased to 100 % in 8 min, kept at 100 % for 2 min, then decreased to 10 % in 2 min and kept at 10 % for 4 min. The mass spectrometry was operated with an electrospray ionization source (Jet Stream) in the negative mode.

Solutions of internal and recovery standards (20 μ L), respectively sodium decyl sulfate (Acros organics, HPLC grade, $\geq$ 98.5%) and sebacic acid (Acros organics, 98%), were added to the samples, ensuring a double quantification, before injection (injection volume = 5 μ L), into a LC-QTOF/MS set-up (Agilent 1290 LC coupled to 6540 QTOF/MS), a common method for offline analysis of secondary formation markers in ambient organic aerosols (**Amarandei et al., 2023**). Authentic standards of terebic acid (TCI, >98%), terpenylic acid (Akos, 95%), *cis*-pinonic acid (Sigma-Aldrich, 98%), pinic acid (Sigma-Aldrich, 98%) and MBTCA (TRC, 98%) were used as external standards for the calibration and the quantification of targeted compounds. They were introduced into spiked samples and standard ranges in known amounts by gravimetric monitoring. In almost all samples, the recovery yields of the internal standard determined from the recovery standard varied between 80 and 120 %. Target SOA tracer compounds were not detected in the field, protocol and injection blank samples.

3. Results and discussion

As detailed by **Mermet et al. (2021)**, two distinct periods were highlighted during the LANDEX - Episode 1 campaign, mostly differentiated by meteorological conditions. Briefly, between June 28 and July 3 2017 as well as between July 8 and July 13 2017, unexpected precipitations and large cloudy events associated with low solar irradiance and moderate temperatures were not favorable for atmospheric photooxidation, qualifying this period as a "low oxidation" (or LOP) one. On the other hand, between July 4 and 7 and July 14 and 18, the high temperatures, the absence of wind and precipitation, as well as a strong solar irradiation were very favorable for the emission of terpenes by the vegetation and a strong atmospheric reactivity, underlining a period of "strong oxidation" (or SOP).

3.1. Particle size distribution

SMPS size distribution data presented in **Figure 3-1** evidence many nighttime new particle formation (NPF) events (as already reported by **Kammer et al., 2018** during the LANDEX Episode zero campaign), even during the LOP (e.g. on the nights of July 10 to 11 or July 16 to 17). Some NPF episodes also occurred during the day, in regards to different oxidation processes (**Mermet et al., 2021**). Note on **Figure 3-1** that aerosol size distribution modes (50 nm and 125 nm) were permanently supplied by both subsequent particle fate (aging) and NPF events, due to both air mass transport and local VOC oxidation processes.

The mass concentration of particles (**Figure 3-1**) was calculated based on the particle volume derived from their SMPS size distribution and using an average effective density of 1.2 g.cm^{-3} consistent with the values reported in the literature (**Bahreini et al., 2005; Kostenidou et al., 2007; Song et al., 2007; Sarangi et al., 2016**). During the low oxidation periods, mass concentrations of particles in the size range 10-800 nm varied between 0.002 and $8.9 \text{ } \mu\text{g. m}^{-3}$ (mean value = $2.0 \text{ } \mu\text{g. m}^{-3}$) whereas they were significantly higher, i.e. between 0.6 and $12.4 \text{ } \mu\text{g. m}^{-3}$ (mean value = $5.2 \text{ } \mu\text{g. m}^{-3}$) during the strong oxidation ones. This contrast suggests that (i) most particles in this size range were, as expected, from secondary origin and that (ii) primary submicronic particles (e.g. from biomass burning) were insignificant on-site.

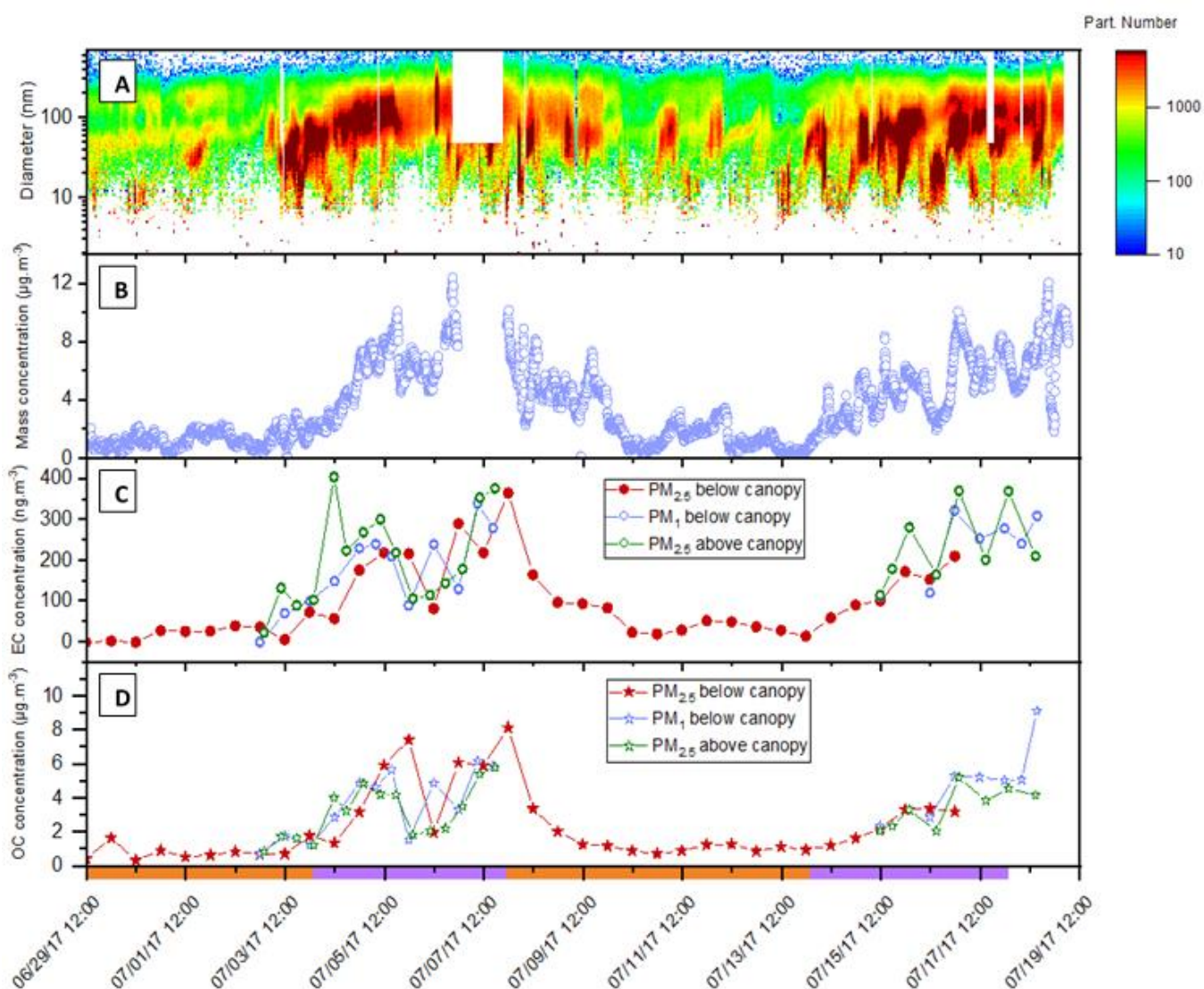


Figure 3-1 : (A) Size distribution and (B) mass concentrations ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) of particles extrapolated from SMPS measurements, between 10 nm and 800 nm. Gaps are due to unavailable values during the campaign. (C) Elemental and (D) organic carbon concentrations in $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ respectively. Note that the bottom orange and purple sections represent the low (LOP) and strong (SOP) oxidation periods, respectively.

3.2. Elemental and Organic Carbon

Elemental Carbon concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ samples collected under the canopy were very low during the entire campaign. However, as seen in **Figure 3-1**, they are slightly higher during strong oxidation periods (SOP mean value of $223 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) than for the low oxidation days (LOP mean value of $42 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). Note that a wild fire event occurred on July 6 and was not easily visible since EC sampling was performed on a daytime and nighttime base only. More, during the SOP, EC concentrations were not significantly different in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_1

below and above the canopy. A similar observation can be done for OC concentrations above and under the canopy in both PM_{2.5} and PM₁ (with mean concentrations in PM_{2.5} of 4.9 µg.m⁻³ (SOP) and 1.0 µg.m⁻³ (LOP)). The OC/EC ratios were very high during the whole campaign, varying from 14 to 562 during the low oxidation period (average: 57) and from 12 to 49 (average: 24) in the strong oxidation one (**Table 3-1**).

The comparison of the mass derived from the SMPS particle distribution (in the 10-800 nm range) with that of OC (EC being considered as negligible here) in the PM₁ fraction, suggests, considering the global uncertainties on these values, that most of the particle mass was in the PM₁ fraction and that its composition was mostly organic, as expected from previous observations by **Kammer et al. (2020)** at this site.

3.3. Biogenic molecular tracer concentrations

The analysis of the particulate phase at the global level was completed at the molecular level by the measurement of a wide panel of first- and second-generation products from the atmospheric oxidation of biogenic VOCs.

A summary of the concentrations of isoprene and monoterpene SOA tracers determined in different particle fractions collected during the campaign is presented in **Table 3-1**. A total of 19 compounds of biogenic origin were quantified. These included a mixed range of known oxidation products, tracers of sources or processes and 1st or 2nd generation compounds at different oxidation levels.

3.3.1. Isoprene SOA tracers (data from INERIS and LSCE partners)

Isoprene oxidation products including α-2-methylglyceric acid (MGcA), threitols and 2-C-methyl-D-erythritol (2-ME) were identified in each particle fraction. Threitols and ME concentrations were presented here as a sum. Measurements of the total threitols and ME showed very good agreement between the two analytical techniques, as presented in **Figure 3-2**. The PM₁ analysis revealed also a strong correlation between the two methods ($R^2 = 0.88$), whereas this was not the case for the PM_{2.5} collected above the canopy (**see Figures S3-1, S3-2 and S3-3 in the Supplementary Information**). Clearly, LC-MS/MS and GC-MS measurements of MGcA were not in agreement, the concentrations obtained through LC-MS/MS being significantly higher than those determined by GC-MS. This

discrepancy could be explained by the fact that this compound is triply functionalized with polar groups and hence, more difficult to be derivatized for GC-MS analysis.

Product concentrations were higher during the day, indicating rapid photochemical formation from locally emitted isoprene. In this forest, isoprene oxidation tracers are not predominant. Although isoprene is the most widespread BVOC globally and one of the main contributors to biogenic SOA formation (**Hughes et al., 2021**), its emission rates vary greatly depending on the tree species considered and are higher in deciduous forests than in coniferous ones, as it is the case for monoterpenes (**Lee et al., 2017**). In fact, in mixed deciduous forests, concentration levels of isoprene oxidation products can be up to ten times higher, as exemplified in the Adolfo Ducke Forest Reserve, where 2-methyltetrol levels, for instance, were in the range of several hundreds of ng m^{-3} (**Ye et al., 2021**). For all the products, although the number of samples collected during the LOP was significantly lower, it is clear that the concentration levels were higher during the SOP.

LOP and SOP MGcA concentrations obtained for the different particulate fractions (under or above the canopy) are equivalent within uncertainties. This indicates that this tracer is mostly present in the submicron fraction of aerosols. The sum of threitol and ME concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ above the canopy were slightly higher than under the canopy and concentrations measured in PM_1 were slightly higher than those in $\text{PM}_{2.5}$, which may illustrate that the level of uncertainties from the sampling collection to the molecular analysis is probably larger than estimated. Compared with some deciduous forests such as Sapporo, Japan (52.0 ng m^{-3}) (**Haque et al., 2023**) or in the Duero River Basin, Spain (76.0 ng m^{-3}) (**Pérez-Pastor et al., 2023**), the total concentration of isoprene SOA tracers was lower in the Landes forest, and it can be assumed that isoprene oxidation products are mainly produced from the undergrowth rather than from the maritime pine emissions themselves. Note that the methylmalonic was detected only 4 times in $\text{PM}_{2.5}$ samples below the canopy during the SOP. The two filters collected on July 7 showed concentration maxima for this compound exceeding 40 ng m^{-3} . The previous day (July 6), a forest fire occurred not far from the site, which could explain these enhanced concentrations, as well as the possible presence of other compounds in the samples collected during this biomass burning period.

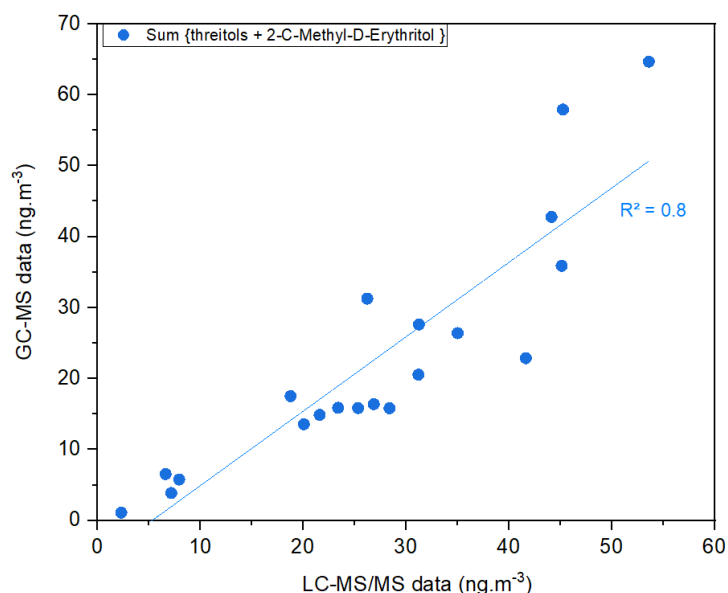


Figure 3-2: Comparison of threitols and ME analysis in PM_{2.5} below canopy using liquid and gas chromatography data.

3.3.2. Monoterpene SOA tracers (data from EPOC, IGE, INERIS, LISA and LSCE partners)

Among the main monoterpenes (*i.e.* α - and β -pinene, d-limonene, Δ^3 -carene) oxidation products discussed here, ten were quantified using only one single analytical method. Terebic, glutaric, oxopentanedioic and methyl glutaric acids (MGA) were identified using liquid chromatography techniques, while the other compounds (*i.e.* nopinone, pinan-2,3-diol, norpinic acid, 3-acetylpentanedioic acid (APDA), 3-acetylhexanedioic acid (AHDA), 3-isopropylpentanedioic acid (IPPA)) were quantified by gas chromatography-mass spectrometry. Five additional compounds, *i.e.* pinic acid, *cis*-pinonic acid, MBTCA, terpenylic acid, and hydroxyglutaric acid (HGA), which are commonly found in BSOA, were quantified using at least two methods, allowing for a comparison of the analytical techniques.

Concentration levels in the particulate phase were significantly higher in samples collected during periods of strong oxidation (mean = 16.0 ng m⁻³) compared to those collected during low oxidation phases (mean = 4.1 ng m⁻³). For most compounds, whatever the particulate fraction considered, SOP concentrations were at least twice as high as LOP concentrations, with only few exceptions. Concerning the vertical distribution, the concentrations observed both under and above the canopy do not show significant differences within uncertainties, and similarly, differences between the PM_{2.5} and PM₁ fractions were minimal. One surprising observation was the presence of nopinone on particles, with concentrations of (3.8 ± 6.3) ng

m^{-3} and $(4.6 \pm 5.0) \text{ ng m}^{-3}$ in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_1 fractions, respectively. This compound is a primary oxidation product of β -pinene, typically expected to be present in the gas phase. However, a recent study by **Johansson et al. (2020)** measured its saturation vapor pressure in the range 7.5×10^{-4} to 7.0×10^{-2} Pa, highlighting the semi-volatile nature of nopinone. In this work, it was not possible to ascertain whether nopinone originated from a late gaseous deposition, or if it was formed during the new particle generation process.

For the most common α - and β -pinene SOA tracers (*i.e.* terpenylic, *cis*-pinonic and pinic acids, and MBTCA), analyses were carried out using multiple instruments, with correlation curves provided in the Supplementary Information. In this study, pinic acid was quantified using all analytical methods available for this campaign. As previously observed, and regardless of the analytical method used or the particle fraction considered, SOP concentrations consistently exceeded those of LOP. **Figure 3-3** shows the correlation between the different measurements of pinic acid in $\text{PM}_{2.5}$ collected under the canopy, as a function of the concentrations determined by LC-QTOF/MS, as this method was the only one used to analyze all the particle samples collected during this campaign ($N = 44$). The results provided by the other 4 techniques were obtained following analysis of samples collected during the SOP only. Concentrations obtained by liquid chromatographic analysis appear to be (i) more consistent, (ii) often higher than those obtained by gas chromatography and (iii) less widely dispersed. For example, GC-MS analysis of dicarboxylic acids (such as pinic acid) requires a derivatization step, which can bias measurements. The analysis of MBTCA - a tricarboxylic acid - further highlights the difficulties associated to gas chromatography techniques to measure highly functionalized and polar compounds. In contrast, compounds such as *cis*-pinonic acid, which bears a single acidic functional group, can be reliably analyzed using various distinct techniques, as evidenced by the consistency of the results obtained in this work.

HGA also showed much higher concentrations using analytical techniques based on liquid chromatography than on GC. Like pinic acid, this tracer is a bi-functional compound, rather polar and therefore LC techniques are more suitable for its analysis. However, LC techniques were not in good agreement about the quantification of terpenylic acid. Uncertainties related to the determination of its concentration by LC-QTOF/MS were estimated to be around 50%, which may explain differences observed in the concentration levels from the two set-ups. Note that pinan-2,3-diol was remarkably the only compound found exclusively in the upper submicron fraction, as it was not detected in the PM_1 fraction.

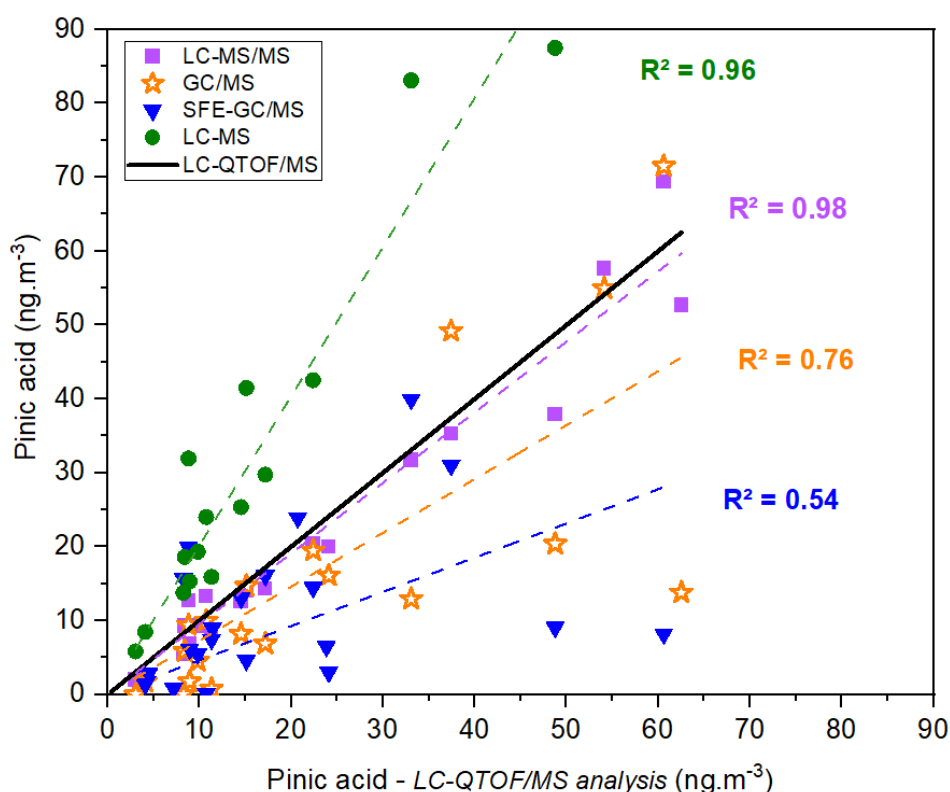


Figure 3-3: Comparison of the 5 analytical techniques used for pinic acid quantification in this work.

Table 3-2 presents the average concentrations of the main α - and β -pinene SOA tracers measured in the Landes forest compared to other coniferous or deciduous forests around the world. As described in the literature, *cis*-pinonic and pinic acid have been extensively studied since the early 2000s (**Christoffersen et al., 1998; Jenkin et al., 2000**) and have been widely quantified in numerous forest ecosystems worldwide. Given the environmental conditions, summer remains the most favorable season for secondary aerosol formation. As a result, most intensive measurement campaigns took place between late spring and early autumn. Recently, **Haque et al. (2023)** measured terpene oxidation markers over an entire year to highlight seasonal differences. The annual average concentration and its associated standard deviation, indicating the variability along the campaign of SOA marker content from α - and β -pinene was $(8.3 \pm 6.6) \text{ ng m}^{-3}$, with a maximum concentration observed in summer $((15.2 \pm 6.2) \text{ ng m}^{-3})$, followed by autumn $((7.1 \pm 3.5) \text{ ng m}^{-3})$, spring $((5.8 \pm 3.2) \text{ ng m}^{-3})$, and finally winter $((1.4 \pm 0.9) \text{ ng m}^{-3})$. While some winter days may offer optimal conditions for the formation of biogenic SOAs, concentration levels remain generally much lower than in summer. Values in the **Table 3-2** also highlight the differences in concentration levels between ecosystems. Recently, **Borsdorf et al. (2023)** compared terpene emissions from two distinct sites: a deciduous and a coniferous forest. In each case, emissions were highest

during August. Deciduous trees predominantly emitted isoprene ($5.6 \mu\text{g m}^{-3}$), while in the coniferous forest, the most abundant terpenes were α - and β -pinene ($3.4 \mu\text{g m}^{-3}$ and $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively). This observation helps to explain the differences in marker concentrations presented in **Table 3-2**. In coniferous forests, such as the Landes Forest (composed again of 95% maritime pines), average concentrations of biogenic SOA markers are significantly higher than those found in mixed or deciduous forests. For example, **Kammer et al. (2020)** collected $\text{PM}_{2.5}$ at the Salles-Bilos site, where the average concentration of pinic acid was 18.3 ng m^{-3} . In contrast, during a field campaign conducted in Balbina, a deciduous forest in Amazonia, the concentration of pinic acid was only 0.6 ng m^{-3} (**Graham et al., 2003**). **Kristensen et al. (2016)** conducted a campaign at the SMEAR II station in Hyytiälä, in the boreal forest. Although this station is located in a homogeneous Scots pines plantation (*Pinus sylvestris*), markers concentrations measured in PM_1 were at least five times lower than those measured in the Landes forest, except for MBTCA. This can be explained by different meteorological conditions. Indeed, the average temperature recorded during spring at Hyytiälä was 15.3°C , which could limit the emissions of BVOCs, compared to a forest ecosystem located in a warmer climate site.

3.3.3. β -caryophyllene SOA tracers

In this study, only β -caryophyllinic acid was investigated. Given the dominance of the β -caryophyllene reactivity with ozone in the consideration of oxidized BVOCs during the campaign (**Mermet et al., 2021**), we would have expected to find significant amounts of related oxidation products. Unfortunately, β -caryophyllinic acid was detected in very few samples, with uncertainties close to the concentration levels or with magnitudes well below ng.m^{-3} . Its atmospheric instability, particularly due to its own reactivity with ozone, was demonstrated very recently (**Pouyes et al., submitted**), raising doubts about its suitability as a BSOA tracer.

Table 3-1. Mean concentrations and standard deviations indicating the variability along the campaign of biogenic SOA tracers (ng.m⁻³) and OC/EC ratio - under and above canopy- for PM_{2.5} and PM₁ fractions collected during the LOP and the SOP of the Landex Episode 1 field campaign. * indicates higher observed concentrations in the PM₁ fraction than in PM_{2.5}, highlighting a possible underestimation of associated uncertainties. “n.d.” means not detected.

Compounds	PM _{2.5} under the canopy Mean ± sd (<i>n</i> _{>LQ}) ^a		PM ₁ under the canopy Mean ± sd (<i>n</i> _{>LQ})		PM _{2.5} above the canopy Mean ± sd (<i>n</i> _{>LQ})		Method
	LOP	SOP	LOP	SOP	LOP	SOP	
Isoprene							
MGcA ^b	1.7 ± 1.6 (3)	14.2 ± 5.5 (17)	0.9 ± 0.6 (3)	9.3 ± 4.1 (17)	1.2 ± 1.6 (3)	14.6 ± 8.4 (19)	LC-MS/MS
	0.1 ± 0.1 (3)	0.6 ± 0.5 (17)	0.04 ± 0.02 (3)	0.3 ± 0.2 (17)	0.02 ± 0.02 (3)	0.4 ± 0.3 (19)	GC-MS
Σ threitol + 2-ME ^c	5.4 ± 2.7 (3)	30.9 ± 11.8 (17)	6.8 ± 6.8 (3)	46.1 ± 25.8 (17) *	6.1 ± 7.7 (3)	40.9 ± 21.5 (20)	LC-MS/MS
	3.8 ± 2.7 (3)	26.2 ± 16.1 (17)	6.0 ± 7.3 (3)	38.0 ± 24.5 (17) *	2.4 ± 3.7 (3)	34.1 ± 30.4 (20)	GC-MS
Methylmalonic acid	<i>n.d.</i>	28.6 ± 29.0 (4)	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	LC-MS
Monoterpenes							
Pinic acid	3.5 ± 3.6 (23)	24.4 ± 18.0 (21)	0.8 ± 0.7 (4)	19.1 ± 7.8 (5)	-	-	LC-QTOF/MS
	4.8 ± 2.5 (3)	24.8 ± 19.5 (17)	2.2 ± 0.5 (3)	9.7 ± 6.9 (17)	3.3 ± 2.3 (3)	11.6 ± 12.6 (19)	LC-MS/MS
	0.6 ± 1.0 (3)	18.8 ± 20.2 (17)	3.9 ± 3.1 (3) *	10.8 ± 9.6 (17)	0.2 ± 0.3 (3)	20.7 ± 32.1 (19)	GC-MS
	6.4 ± 6.6 (4)	12.5 ± 10.8 (17)	11.8 (2)	11.2 ± 12.3 (18)	-	-	SFE-GC-MS
	10.6 (2)	34.0 ± 24.9 (13)	11.3 (2)	36.8 ± 27.2 (16)	11.6 ± 9.7 (3)	28.7 ± 34.2 (20)	LC-MS
<i>cis</i> -Pinonic acid	7.7 ± 7.5 (23)	30.4 ± 16.6 (21)	3.2 ± 1.8 (4)	28.0 ± 11.8 (5)	-	-	LC-QTOF/MS
	16.0 ± 13.2 (3)	39.1 ± 18.3 (17)	8.6 ± 8.0 (3)	32.8 ± 16.9 (17)	12.5 ± 8.7 (3)	22.7 ± 12.5 (18)	LC-MS/MS
	5.2 ± 8.9 (3)	18.5 ± 11.7 (17)	4.9 ± 5.9 (3)	12.5 ± 7.1 (17)	0.9 ± 0.6 (3)	21.3 ± 15.0 (19)	GC-MS
	5.1 ± 2.8 (4)	24.6 ± 29.6 (17)	5.6 (2)	25.1 ± 28.2 (18)	-	-	SFE-GC-MS
MBTCA	2.1 ± 3.4 (23)	19.0 ± 11.1 (21)	0.3 ± 0.2 (4)	18.6 ± 8.2 (5)	-	-	LC-QTOF/MS
	2.9 ± 2.9 (3)	10.3 ± 5.0 (17)	2.6 ± 2.3 (3)	9.1 ± 4.0 (17)	14.9 ± 13.1 (3)	31.7 ± 15.6 (17)	LC-MS/MS
	4.1 ± 5.0 (3)	2.7 ± 4.0 (16)	0.1 ± 0.2 (3)	3.1 ± 6.2 (17)	1.3 ± 1.5 (3)	1.4 ± 2.3 (16)	GC-MS
	14.1 (2)	47.4 ± 27.0 (12)	13.9 (2)	40.4 ± 20.2 (12)	11.2 ± 12.2 (3)	25.2 ± 14.9 (20)	LC-MS
Terpenylic acid	10.7 ± 8.7 (23)	46.3 ± 25.2 (21)	3.3 ± 3.0 (4)	38.4 ± 5.7 (5)	-	-	LC-QTOF/MS
	5.8 ± 3.2 (3)	18.6 ± 13.2 (17)	4.4 ± 2.2 (3)	13.3 ± 10.9 (17)	7.5 ± 4.8 (3)	16.9 ± 15.8 (20)	LC-MS/MS
	1.2 ± 2.0 (3)	6.7 ± 7.6 (17)	2.3 ± 2.1 (3)	5.3 ± 6.5 (17)	0.3 ± 0.2 (3)	12.1 ± 18.4 (20)	GC-MS
Terebic acid	3.1 ± 2.1 (23)	12.0 ± 4.7 (21)	1.1 ± 1.0 (4)	8.4 ± 4.8 (5)	-	-	LC-QTOF/MS
HGA ^d	4.5 ± 2.9 (3)	23.8 ± 8.9 (17)	4.8 ± 3.3 (3)	22.2 ± 7.9 (17)	10.9 ± 7.7 (3)	30.2 ± 13.3 (19)	LC-MS/MS
	0.2 ± 0.3 (3)	1.4 ± 2.4 (17)	0.1 ± 0.1 (3)	1.5 ± 3.6 (17)	0.01 ± 0.01 (3)	0.6 ± 1.2 (20)	GC-MS
Glutaric acid	1.1 (2)	3.5 ± 1.6 (17)	0.6 (2)	2.0 ± 0.8 (17)	0.5 (1)	2.0 ± 0.9 (19)	LC-MS
MGA ^e	0.4 (2)	1.0 ± 0.5 (17)	0.2 (2)	0.4 ± 0.2 (17)	0.2 (1)	0.4 ± 0.3 (19)	LC-MS
Nopinone	0.9 ± 0.9 (6)	3.8 ± 6.3 (17)	1.4 (2)	4.6 ± 5.0 (18)	-	-	SFE-GC-MS
Pinan-2,3-diol	0.3 ± 0.2 (4)	1.7 ± 2.0 (12)	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	-	-	SFE-GC-MS
Norpinic acid	2.3 ± 1.3 (4)	7.2 ± 6.5 (17)	2.7 (2)	7.5 ± 6.7 (18)	-	-	SFE-GC-MS

APDA ^f	0.8 ± 1.1 (3)	7.2 ± 8.4 (17)	1.3 ± 1.2 (3)	5.9 ± 11.0 (17)	0.3 ± 0.3 (3)	3.9 ± 4.4 (20)	GC-MS
AHDA ^g	0.02 ± 0.03 (3)	1.6 ± 1.8 (17)	0.3 ± 0.3 (3) *	1.1 ± 2.2 (17)	0.07 ± 0.05 (3)	1.0 ± 1.2 (20)	GC-MS
IPPA ^h	0.8 ± 0.7 (3)	1.6 ± 1.6 (17)	0.04 ± 0.07 (3)	2.2 ± 1.9 (17)	1.2 ± 0.9 (3)	0.6 ± 0.8 (20)	GC-MS
Oxopentanedioic acid	0.3 (1)	5.7 ± 2.0 (16)	0.6 (1)	6.5 ± 3.2 (17)	<i>n.d.</i>	6.1 ± 2.3 (17)	LC-MS
OC/EC	57 ± 118 (21)	24 ± 8 (21)	19 (2)	21 ± 4 (16)	23 ± 13 (3)	16 ± 3 (20)	Sunset Lab

^a $n > LQ$ into brackets indicates the number of samples where the compound was quantified (i.e., with values above the LQ).

^b 2-methylglyceric acid; ^c 2-C-methyl-D-erythritol; ^d 3-hydroxyglutaric acid; ^e Methylglutaric acid; ^f 3-acetylpentanedioic acid; ^g 3-acetylhexanedioic acid; ^h 3-isopropylpentanedioic acid

Table 3-2. Mean concentrations ($ng.m^{-3}$) of α/β -pinene SOA tracers in the Landes forest and in other deciduous or coniferous forests of the world. # indicates the number of samples. (d) is daytime, (n) is nighttime.

Site	Sampling type	Period	#	Terebic acid	Terpenylic acid	cis-Pinonic acid	Pinic acid	MBTCA	References
Balbina, Amazonia, Brazil	Fine (PM _{2.5}) Coarse (>PM _{2.5})	Summer	4 5	-	-	-	0.6 0.5	-	Graham et al., 2003
K-puszt, Hungria	PM _{2.5}	Summer	28	-	-	-	2.3 (d) 10.4 (n)	-	Claeys et al., 2007
Silkeborg, Denmark	PM ₁	Spring	17	-	0.8	3.0	1.5	3.0	Kristensen and Glasius, 2011
Sierra Nevada Mountains, California, USA	TSP (Total suspended particulate)	Autumn Summer	15	- -	15.2 8.5	6.1 11.0	7.6 7.1	4.7 8.9	Kristensen et al., 2013
Fuji-Hokuroku Flux Research Site, Japan	TSP	Summer	25	-	-	12.7 (d) 3.1 (n)	4.9 (d) 6.4 (n)	14.3 (d) 12.7 (n)	Mochizuki et al., 2015
SMEAR II station, Hyytiälä, Finland	PM ₁	Spring	22	0.8 (d) 1.0 (n)	1.7 (d) 2.5 (n)	1.6 (d) 2.1 (n)	0.5 (d) 0.7 (n)	4.0 (d) 5.6 (n)	Kristensen et al., 2016
Mt. Wuyi, China	PM _{2.5}	Four seasons	33	-	-	0.4	1.2	7.8	Hong et al., 2019
Landes forest, Salles-Bilos, France	PM _{2.5}	Summer	19	-	-	10.2	18.3	-	Kammer et al., 2020
Hokkaido Research Center, Sapporo, Japan	TSP	Four seasons	41	-	-	0.2	1.3	5.3	Haque et al., 2023
Landes forest, Salles-Bilos, France	PM _{2.5} (LC-QTOF/MS)	Summer	44	7.3	27.7	18.5	13.5	10.2	This work

3.4. Comparison of particle fractions

For most of the biogenic SOA tracers quantified during the SOP, the concentrations measured in PM₁ under the canopy were almost identical to those measured in PM_{2.5} under the canopy. This was particularly true for MBTCA, HGA, and norpinic acid, regardless of the analytical techniques used. This highlights that most markers quantified during this study in a forested environment are likely found in the submicron particle fraction (**Li et al., 2016**), confirming the earlier demonstration by **Miyazaki et al. (2012b)**, when comparing the concentrations of biogenic SOA tracers in PM₁ with those measured in total suspended particles (TSP). The averages obtained were remarkably similar throughout the entire campaign. This observation is less pronounced during the LOP for fractions collected under the canopy, as the number of samples analyzed was relatively low and thus difficult to compare with the entire period. When comparing the PM_{2.5} fractions under and above the canopy, the results are more diverse. First, note that the number of compounds measured and the diversity of analytical techniques used were much lower for samples collected above the canopy. Among the 17 compounds quantified in PM_{2.5} above the canopy during the SOP, the comparison of MBTCA, terebic acid and HGA concentrations at 4 and 12 m height is complex as the pattern is unclear and analytical method dependent. However, the other monoterpene tracers had higher concentrations under than above the canopy. On the contrary, isoprene tracer concentrations were more abundant above the canopy. These observations could indicate more rapid oxidation reactions of monoterpene compared to isoprene and/or to different oxidation pathways according to the height, i.e. the solar irradiation, with isoprene oxidation being favoured compared to monoterpene by higher light intensity.

3.5. Daily variations of molecular tracers

Daily variations of tracer concentrations presented here are illustrated for only two compounds, i.e. *cis*-pinonic acid and MBTCA (**Figure 3-4**). The proposed interpretation can be applied to other tracers. Analytical results show that all compounds exhibit similar or consistent trends to *cis*-pinonic acid, though at different concentration levels (**Figure S3-4**). The choice of presentation is justified by the relationship between both compounds, as MBTCA is a second-generation product of pinene oxidation formed from *cis*-pinonic acid oxidation (**Brüggemann et al., 2017**). A sinusoidal pattern appears to emerge, alternating periods of minimal concentrations (from June 28 to July 3, and from July 8 to 13) and maximal concentrations during the rest of the campaign. This aligns with the low (LOP) and

strong (SOP) oxidation periods as described above. As detailed in **Mermet et al. (2021)**, during the periods of lower concentrations, the weather was particularly rainy, leading to atmospheric washout. During the same period, despite the summer season, sunlight levels were low, which did not favor the photochemical oxidation of gaseous precursors (such as α -pinene and pinonaldehyde). Additionally, the third factor contributing to the concentration decrease was the vertical turbulence in the atmosphere. Air exchanges were intense, and the atmosphere was unstable, which explains why these compounds did not accumulate in the measurement area during these periods. The knowledge of atmospheric back trajectories allows for the evaluation of the origin and evolution of air masses several days before they reach the measurement site. At Salles-Bilos, air masses predominantly come from the west (**Figure S3-5 A**), explaining the influence of the proximity of the Atlantic Ocean, considered to have low anthropogenic inputs and to be generally clouds and rain bearing. When air masses come from the east (**Figure S3-5 B**), they are potentially laden with aerosols from the forest but may also carry anthropogenic influences, particularly if they originate from the northeast (passing over Bordeaux and major highways). Generally, oceanic air masses travel long distances and move faster, which does not favor the stagnation of compounds at the site, a condition more common with air masses from continental origin. Finally, the meteorological conditions strongly influenced the concentrations of atmospheric oxidants (OH, O₃, NO_x), which are essential for the formation of SOAs through the functionalization of biogenic VOCs emitted by vegetation (**Kroll and Seinfeld, 2008; Rio et al., 2010; Vereecken and Francisco, 2012**).

Primarily originating from anthropogenic activities, NO_x levels were very low during the campaign, although few concentration peaks due to the presence of vehicles on-site, agricultural activities, or proximity to the highway were recorded. OH reactivity with biogenic VOCs present in the atmosphere, leading to the formation of oxidation products and thus biogenic SOAs, was particularly strong during the SOP when sunlight levels were high (**Bsaibes et al., 2020; Mermet et al., 2021**). During some nights (e.g. July 4 to 5, 7 to 8 or 16 to 17), ozone concentrations were near zero. These events occurred during episodes of atmospheric stratification: in the absence of vertical exchanges, compounds emitted by vegetation were trapped in the lower atmospheric boundary layer, leading to an accumulation of gaseous precursors, whose high concentrations promoted gas-to-particle transfer.

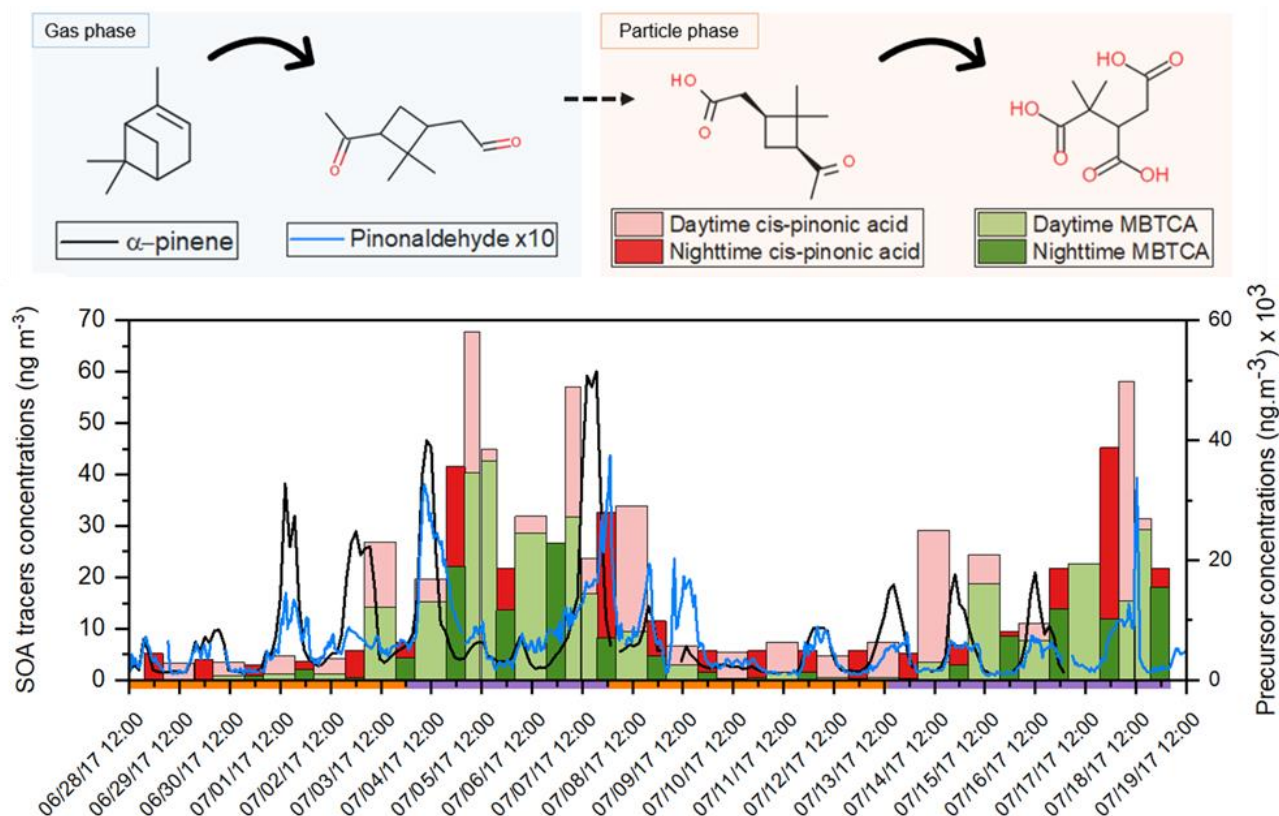


Figure 3-4: Temporal variations in concentrations (ng.m^{-3}) of α -pinene (black) and pinonaldehyde (blue), measured online by GC-FID and PTR-TOF-MS, and *cis*-pinonic acid (red) and MBTCA (green), measured in $\text{PM}_{2.5}$ collected under the canopy. Diurnal variations are shown in light shades, while nocturnal variations are represented in darker tones. The data presented here are based on LC-QTOF-MS analysis. Note that the bottom orange and purple sections represent the low (LOP) and strong (SOP) oxidation periods, respectively.

As shown in **Figure 3-4**, it is important to consider the gas-phase concentrations of organic precursors. Due to the predominance of α -pinene among all the monoterpenes measured in the forest, pinonaldehyde, as one of the main gaseous oxidation products, was specifically measured. Its concentration peaks corresponded to α -pinene concentration maxima, although the quantities measured were more than 10 times lower than those of its precursor. It should also be noted that the observation of pinonaldehyde was slightly delayed due to the time required for α -pinene to react with the present oxidants. Similarly, identical observations were made for β -pinene and nopinone.

Variations of *cis*-pinonic acid and MBTCA concentrations measured in $\text{PM}_{2.5}$ under the canopy during the campaign are presented in **Figure 3-4** and are consistent with those of their gas-phase precursors. As mentioned earlier, concentration levels were much higher during the SOP. This Figure also highlights the differences in concentrations between the

two compounds. Indeed, *cis*-pinonic acid concentrations were 2 to 3 times higher than those of MBTCA. These results align with known chemical reaction schemes. One oxidation pathway of *cis*-pinonic acid reaction with OH leads to the formation of MBTCA (**Witkowski and Gierczak, 2017**), which helps to explain why the concentrations of the latter are lower. This allows for the graphical observation of the sources and reaction processes leading to the formation of biogenic SOA. The size distribution provided by the SMPS data and the EC/OC ratio measurement demonstrate both the formation of secondary aerosols and the advanced aging of the collected particles, as well as the secondary nature of organic carbon during the LANDEX – Episode 1 campaign. One of the unique features of the Landes forest was already described in the work of **Kammer et al. (2018)**. Indeed, new particle formation (NPF) events mainly occurred at night (**Figure 3-1**), unlike most other forests, where these events take place mainly during the day (**Baranizadeh et al., 2017; Andreae et al., 2022**). The variations of the ratio between tracer and OC concentrations presented in **Figure 3-5** highlight that aerosol organic fraction is enriched in BSOA tracers during SOP.

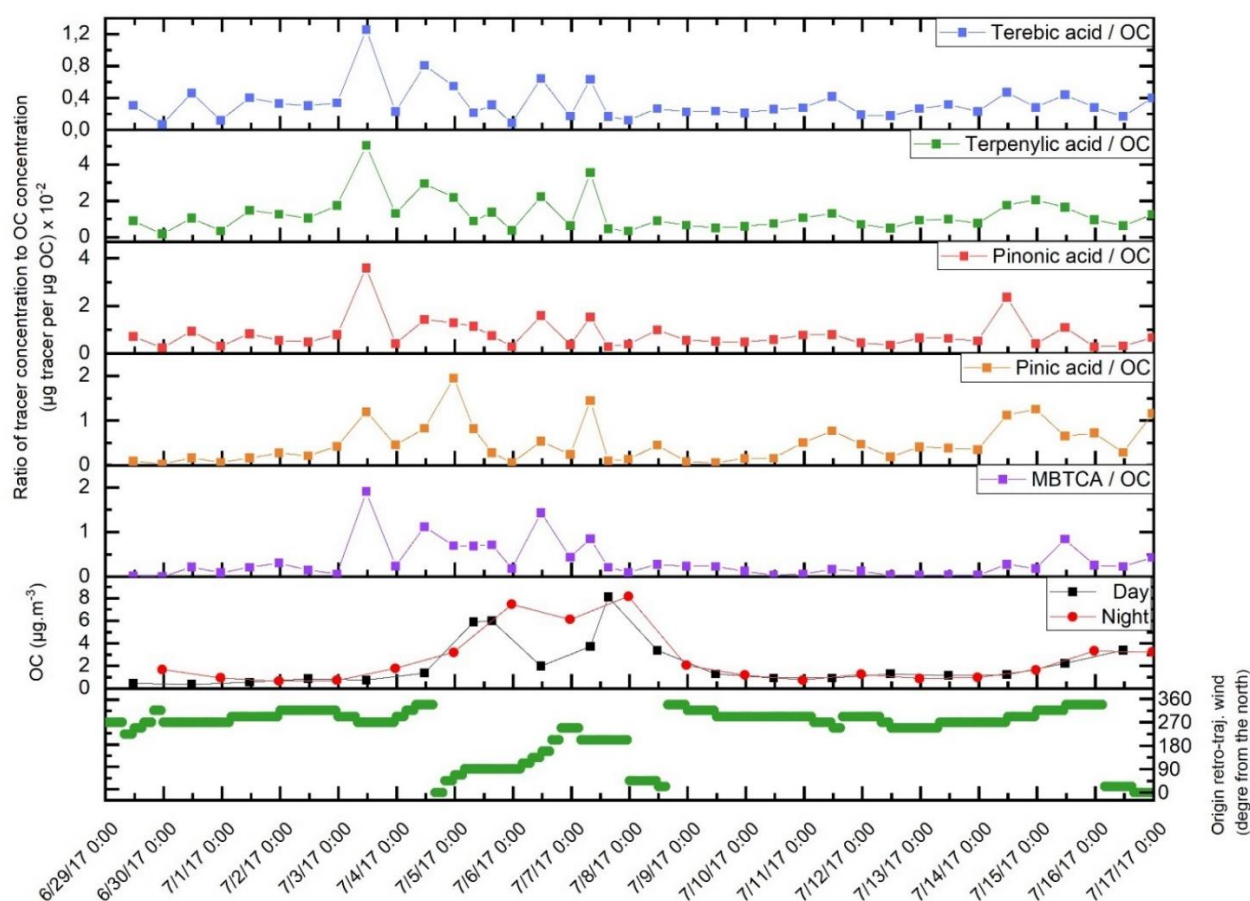


Figure 3-5: Temporal variations of tracer/OC ratio ($\mu\text{g tracer per } \mu\text{g OC}$), daytime and nighttime OC concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) and back-trajectories wind direction (degree from the north) during the LANDEX-Episode 1 campaign.

4. Conclusion

This study presents a detailed analysis of particulate oxidation products from biogenic secondary organic aerosol (BSOA) collected during the intensive campaign Landex – Episode 1, which took place in July 2017 in the Landes forest. The measurement of carbon fractions (EC and OC), their ratio, and the particle size distribution reveals that the submicron fraction was predominantly organic and secondary.

The molecular analysis of biogenic tracers highlights the correlation between concentration level variations of the compounds and the different oxidation periods observed during the campaign. These results allowed us to describe the different oxidation steps, from the precursor emitted by the maritime pines (e.g., α - and β -pinene, d-limonene, isoprene, etc.) through the first-generation oxidation products detected in the gas phase (e.g., nopinone, pinonaldehyde, etc.) to the condensable second- or third-generation oxidation products measured in the particulate phase (e.g., *cis*-pinonic acid, MBTCA), which indicate various degrees of aerosol aging.

The detailed observation of meteorological parameters and physico-chemical processes demonstrates that the Landes forest is a unique ecosystem which can be used as a real open-air laboratory to study biogenic SOA formation and ageing.

Supplementary Information

In this work, a comparison of the concentrations measured using different complementary methodologies was carried out for each particulate fraction when possible. The comparison of threitol, α -methylglyceric and hydroxyglutaric acids concentrations was carried out using data obtained by LC-MS/MS from LSCE and GC/MS from INERIS. For the other compounds, concentrations in PM_{2.5} “under the canopy” were all compared with data obtained by LC-QTOF/MS by EPOC, while for PM₁ fractions “under the canopy” and PM_{2.5} “above the canopy”, concentrations were compared with data provided by LC-MS/MS by LSCE.

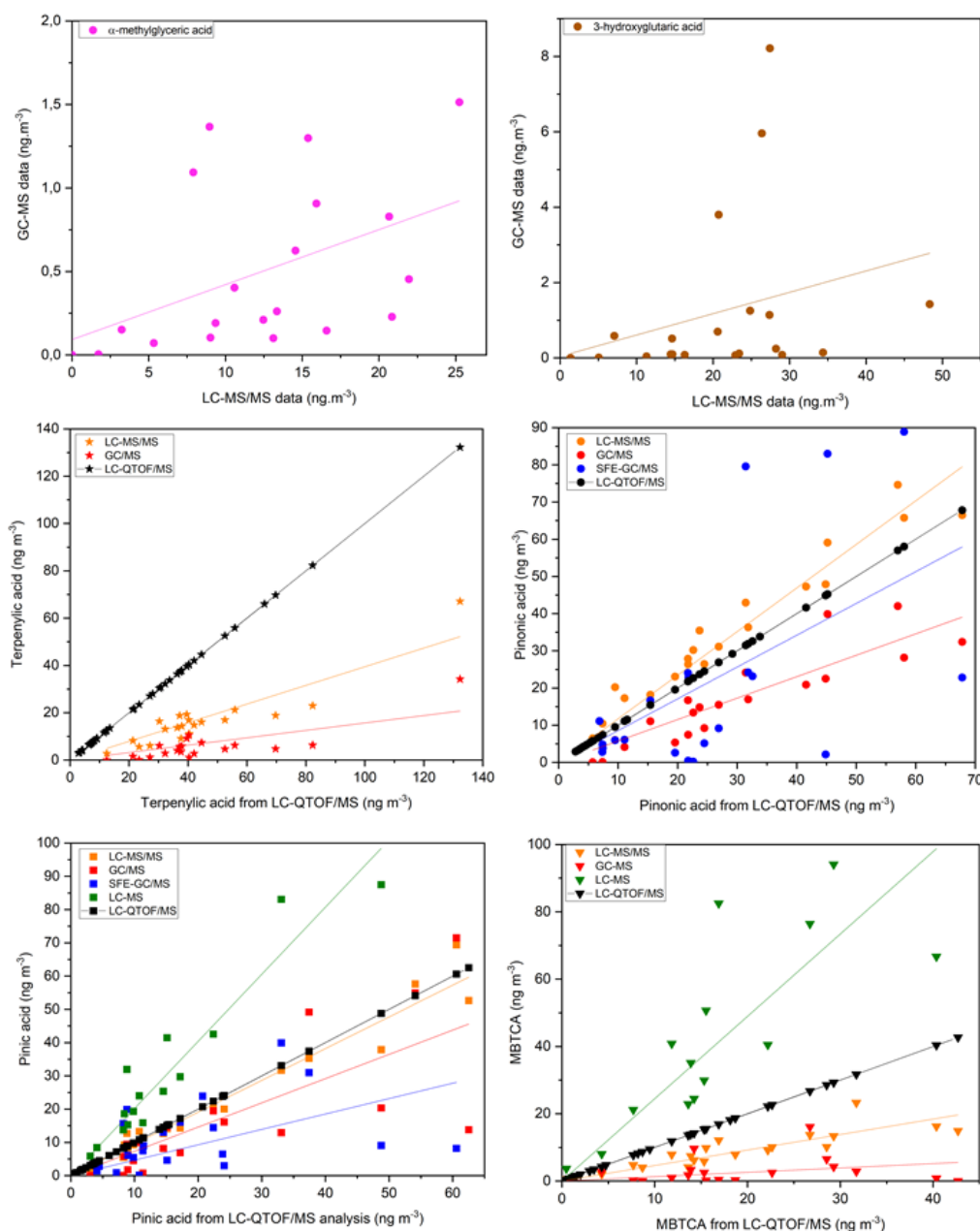


Figure S3-1: Comparison of α -methylglyceric acid (left-top), 3-HGA (right-top), terpenylic (left-middle), pinonic (right-middle), pinic (left-bottom) acids and MBTCA (right-bottom) concentrations (ng.m⁻³) measured in PM_{2.5} “in the canopy” filters, by LC-QTOF/MS from EPOC, LC-MS/MS from LSCE partner, GC-MS from INERIS partner, SFE-GC-MS from LISA partner and LC-MS from IGE partner, during the Landex-Episode 1 campaign.

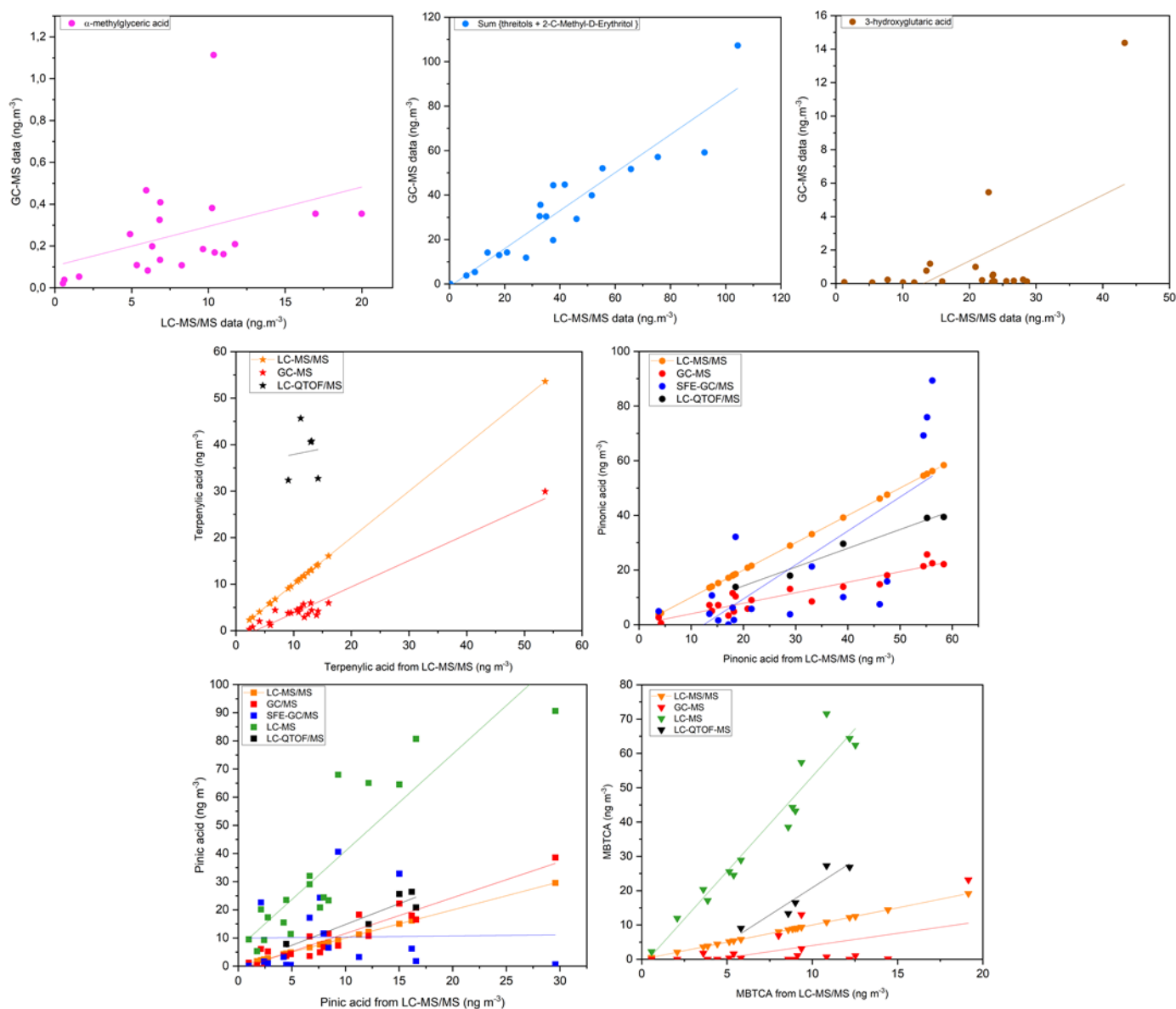


Figure S3-2: Comparison of α -methylglyceric acid (left-top), sum of threitols and ME (middle-top), 3-HGA (right-top), terpenylic (left-middle), pinonic (right-middle), pinic (left-bottom) acids and MBTCA (right-bottom) concentrations (ng.m^{-3}) measured in PM_{10} “in the canopy” filters, by LC-QTOF/MS from EPOC, LC-MS/MS from LSCE partner, GC-MS from INERIS partner, SFE-GC-MS from LISA partner and LC-MS from IGE partner, during the Landex-Episode 1 campaign.

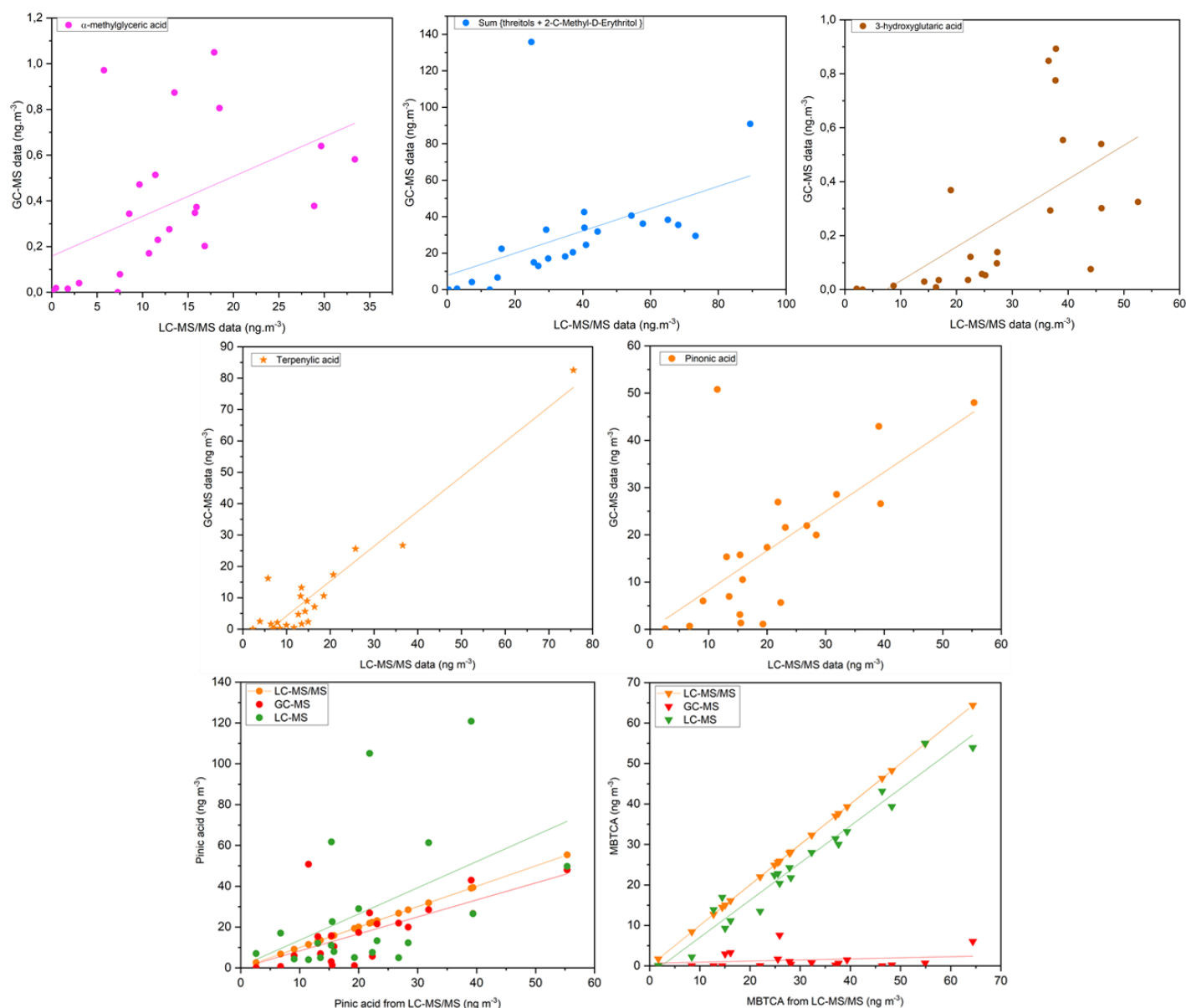


Figure S3-3: Comparison of α -methylglyceric acid (left-top), sum of threitol and ME (middle-top), 3-HGA (right-top), terpenylic (left-middle), pinonic (right-middle), pinic (left-bottom) acids and MBTCA (right-bottom) concentrations (ng.m^{-3}) measured in $\text{PM}_{2.5}$ “above the canopy” filters, by LC-MS/MS from LSCE partner, GC-MS from INERIS partner and LC-MS from IGE partner, during the Landex-Episode 1 campaign.

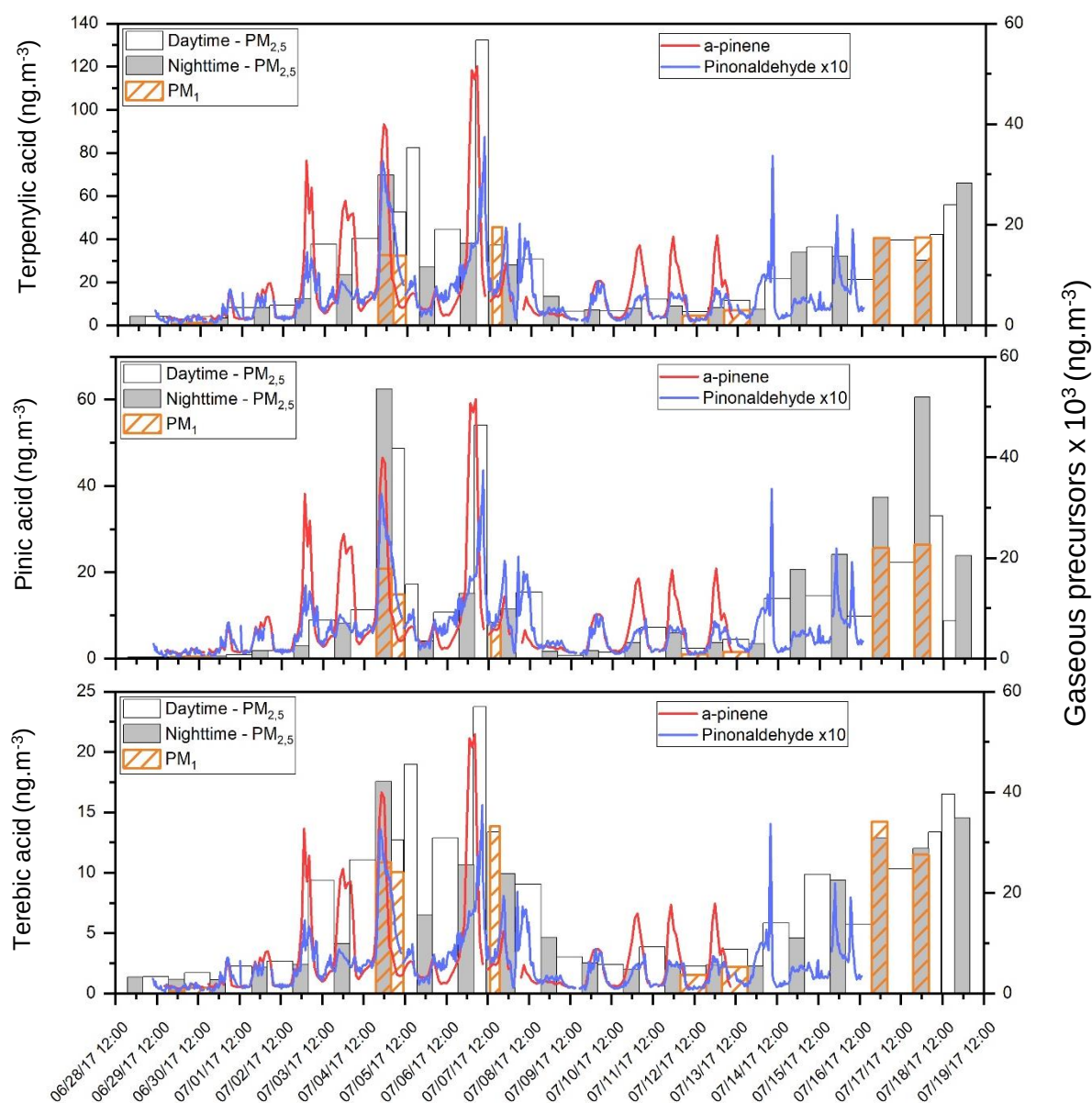


Figure S3-4: Temporal variations of α -pinene (red) and pinonaldehyde (blue) concentrations (ng.m^{-3}), measured online by GC-FID and PTR-TOF-MS, compared to terpenylic (top), pinic (middle) and terebic (bottom) acids concentrations (ng.m^{-3}), measured in $\text{PM}_{2.5}$ “in canopy” filters during the Landex-Episode 1 campaign. The white histograms represent daytime samples, while the gray ones represent nighttime samples. The hatched orange histograms show the concentration levels of compounds in some PM_1 “in canopy” samples. The data presented here are based on LC-QTOF/MS analysis because all filters ($N = 44$) were analyzed using this method.

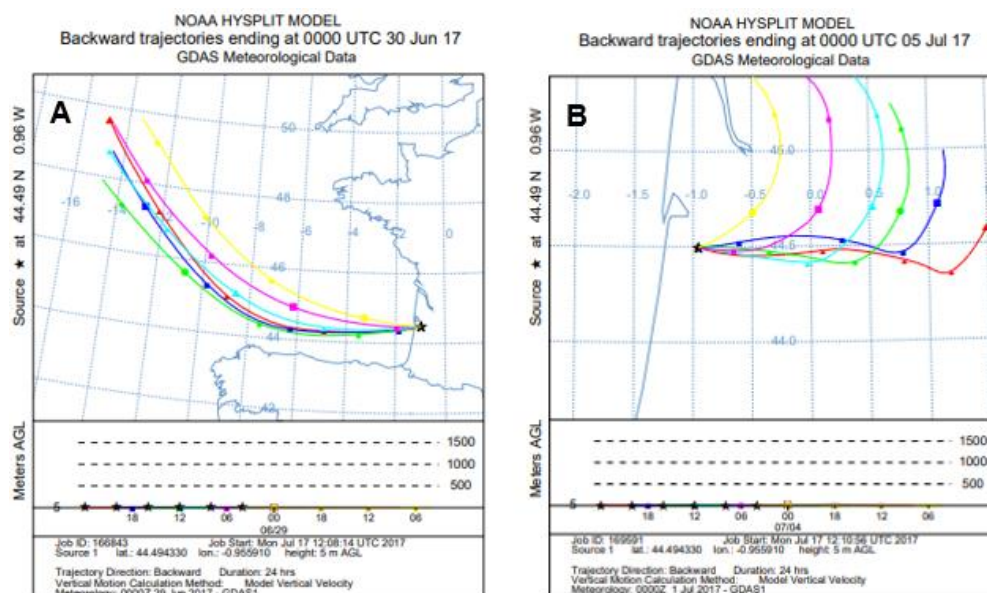


Figure S3-5: Air mass back trajectories, from Hysplit, a NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) online model, arriving at the study site on June 30th (A) and July 5th (B), 2017 at midnight, during the LOP and SOP, respectively.

CERVOLAND

29 juin – 25 juillet 2018

Forêt des Landes, Salles-Bilos, France

La campagne CERVOLAND s'est déroulée dans la forêt des Landes, sur le même site de Salles-Bilos que LANDEX, du 29 juin au 25 juillet 2018. Ce projet complémentaire, faisant suite à la campagne LANDEX-Episode 1 de 2017, a eu pour objectif de produire de nouvelles connaissances concernant l'écosystème forestier landais via (i) la caractérisation des émissions des COVB – notamment ceux qui ont été peu documentés jusqu'à présent, comme les sesquiterpènes, (ii) l'étude de leur réactivité *in situ*, mais également en portant (iii) un intérêt sur les premières étapes de nucléation amenant à la formation de nouvelles particules, qui ne seront pas présentées ici, le cadre de ces travaux de thèse se limitant à la compréhension de l'évolution des traceurs d'AOSB dans la fraction PM_{2,5} des aérosols collectés au cours de cette campagne.

I) Quantification des traceurs d'AOS biogéniques

Le **Tableau 3-3** rassemble les données concernant les concentrations (i) diurnes, (ii) nocturnes, (iii) minimales et maximales et (iv) moyennes, des cinq traceurs d'AOSB recherchés en priorité dans cette étude : les acides pinique, pinonique, térébique, terpénylique et MBTCA.

L'acide terpénylique a présenté les concentrations les plus élevées ($49,1 \pm 25,6$ ng m⁻³) suivi par l'acide pinique ($24,6 \pm 17,3$ ng m⁻³), l'acide pinonique ($18,3 \pm 7,7$ ng m⁻³), le MBTCA ($14,0 \pm 9,6$ ng m⁻³) et l'acide térébique ($13,1 \pm 6,6$ ng m⁻³). Sur la totalité de la campagne de mesure, les concentrations minimales s'étendent de 1,2 ng m⁻³ pour le MBTCA à 10,9 ng m⁻³ pour l'acide terpénylique, tandis que les concentrations maximales varient de 31,2 ng m⁻³ à 108,9 ng m⁻³ pour les acides térébique et terpénylique, respectivement. Il est à noter que les deux produits d'oxydation identifiés comme étant de seconde génération, i.e. l'acide térébique et le MBTCA, ont quasi systématiquement les niveaux de concentrations les plus bas. Ces observations étaient également vraies lors de l'analyse des filtres collectés lors de la campagne LANDEX-Episode 1.

Afin de mieux comprendre les variations de concentration observées dans les échantillons, ces données ont été confrontées aux différents paramètres environnementaux mesurés lors de la campagne, i.e. les taux d'oxydants et les données météorologiques.

Tableau 3-3 : Concentrations (ng m^{-3}) diurnes, nocturnes, minimales et maximales, et moyennes de cinq traceurs d'AOSB, mesurées au cours de la campagne CERVOLAND. Les données sont issues de l'analyse de la fraction $\text{PM}_{2.5}$ des aérosols. Les concentrations sont présentées selon le modèle « valeur $\pm$ déviation standard ». Les résultats des campagnes LANDEX-Episode 1 (juillet 2017) et Episode 0 (juillet 2015) sont proposés à titre de comparaison.

		Acide térébique	Acide terpényle	Acide pinonique	Acide pinique	MBTCA ^a
Faible oxydation	Jour (N = 13)	8,9 $\pm$ 3,1	33,4 $\pm$ 17,3	16,4 $\pm$ 5,6	11,5 $\pm$ 6,0	10,4 $\pm$ 8,3
	Nuit (N = 13)	8,3 $\pm$ 2,9	28,7 $\pm$ 10,2	14,9 $\pm$ 6,8	13,2 $\pm$ 5,2	5,5 $\pm$ 3,9
	Min – Max	3,5 – 15,8	10,9 – 72,2	6,7 – 34,6	3,6 – 23,8	1,2 – 34,3
	Moyenne (N = 26)	8,6 $\pm$ 2,9	31,0 $\pm$ 14,1	15,6 $\pm$ 6,2	12,4 $\pm$ 5,6	7,9 $\pm$ 6,8
Forte oxydation	Jour (N = 13)	15,0 $\pm$ 3,5	69,0 $\pm$ 21,0	17,5 $\pm$ 4,6	31,4 $\pm$ 9,6	24,9 $\pm$ 7,0
	Nuit (N = 13)	20,4 $\pm$ 6,9	66,7 $\pm$ 21,5	24,5 $\pm$ 9,5	42,9 $\pm$ 19,0	16,1 $\pm$ 5,5
	Min – Max	6,5 – 31,2	35,1 – 108,9	9,9 – 45,3	14,0 – 69,1	7,7 – 40,0
	Moyenne (N = 26)	17,8 $\pm$ 6,1	67,8 $\pm$ 20,9	21,1 $\pm$ 8,2	37,4 $\pm$ 16,1	20,3 $\pm$ 7,7
Moyenne totale (N = 51)		13,1 $\pm$ 6,6	49,1 $\pm$ 25,6	18,3 $\pm$ 7,7	24,6 $\pm$ 17,3	14,0 $\pm$ 9,6
LANDEX-Episode 1 (N = 44)		7,3 $\pm$ 5,7	27,7 $\pm$ 25,6	18,5 $\pm$ 17,0	13,5 $\pm$ 16,4	10,2 $\pm$ 11,6
Landex-Episode 0 ^b (N = 19)		-	-	10,2	18,3	-

^a Acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique

^b Kammer et al. (2020)

II) Liens avec les paramètres environnementaux

La **Figure 3-6** présente les variations temporelles (i) de concentrations des 5 traceurs suivis dans ce travail, (ii) de l'irradiation solaire, (iii) du taux de précipitation, (iv) des concentrations en ozone et oxydes d'azotes, (v) de la concentration de la somme des terpènes, suivie par l'ion m/z 137 par PTR-TOF-MS et (vi) du profil de concentration de la nopinone suivie par l'ion m/z 139, entre le 29 juin et le 25 juillet 2018, soit la totalité de la campagne. Un profil sinusoïdal semble se dessiner, alternant des périodes exhibant des concentrations minimales et maximales le reste du temps, sur lequel se surimposent des variations jour/nuit plus ou moins marquées.

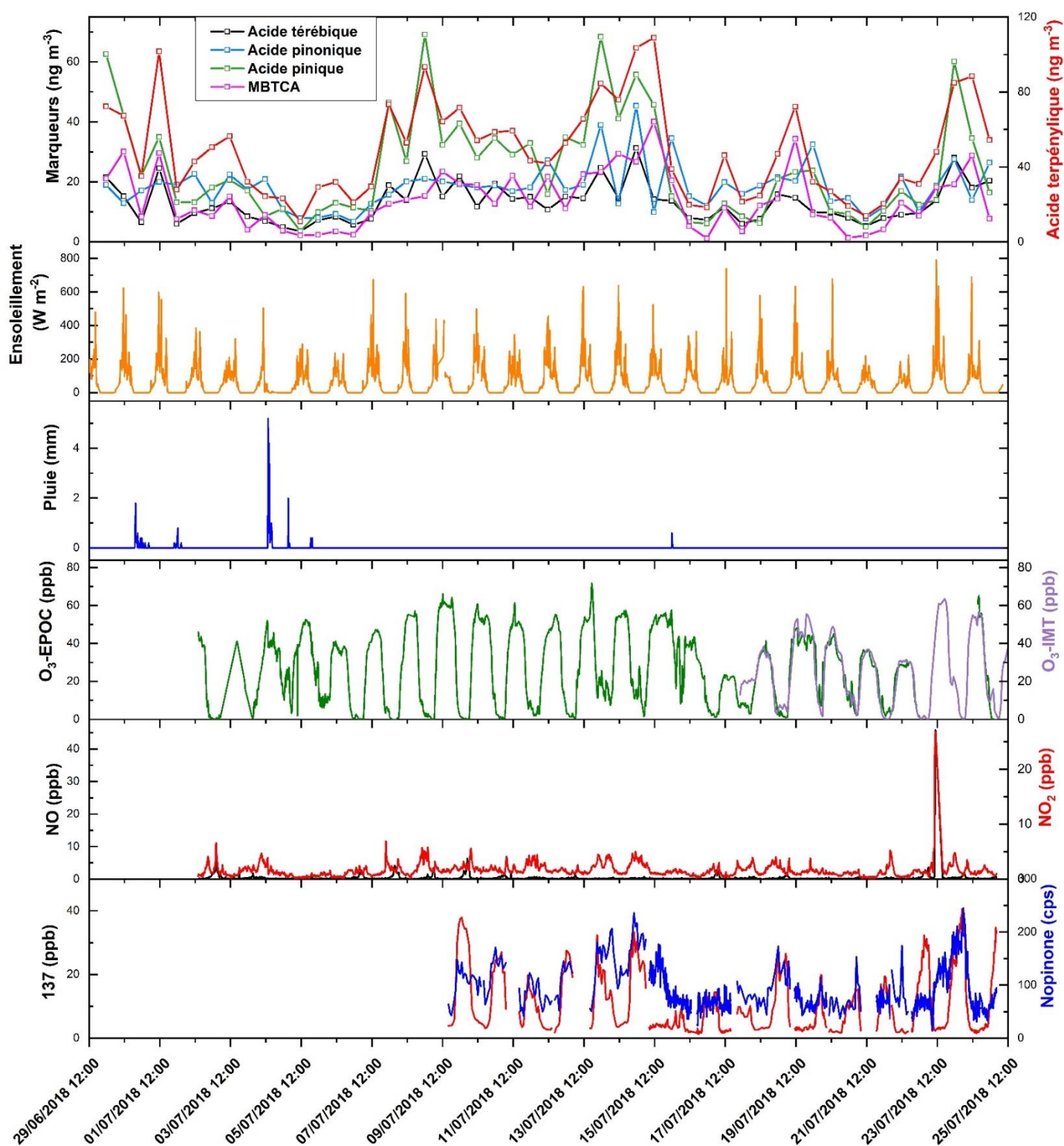


Figure 3-6 : Variations temporelles (TU) (i) des concentrations des cinq traceurs (ng m^{-3}), (ii) du taux d'ensoleillement (W m^{-2}), (iii) du taux de précipitation (mm), (iv) des concentrations en ozone (ppb), (v) des concentrations en oxydes d'azotes (ppb), (vi) de la concentration de la somme des monoterpènes (ppb) suivie par l'ion m/z 137 et du profil de concentration en nopinone (nombre de coups) suivie par l'ion m/z 139, mesurées par PRT-TOF-MS, au cours de la campagne CERVOLAND (juillet 2018).

A) Paramètres météorologiques

Il est intéressant de suivre l'évolution des taux de précipitation et d'ensoleillement afin d'observer les corrélations possibles avec les variations en concentrations des traceurs d'AOS biogéniques. Durant les périodes où les concentrations sont les plus faibles, le temps a été pluvieux, ce qui entraîne un lessivage de l'atmosphère. Sur cette même période, les taux d'ensoleillement étaient aussi plus faibles malgré la saison (i.e. l'été). L'augmentation de l'intensité du rayonnement solaire favorise la photooxydation des précurseurs gazeux à l'origine de la formation des aérosols organiques secondaires **(Cai et al., 2021)**. Entre le 1^{er} et le 6 juillet, l'ensoleillement maximal était d'environ 500 W m⁻², tandis qu'il a quasiment atteint les 800 W m⁻² entre les 23 et 25 juillet.

Sur la base des conditions météorologiques, et de façon similaire aux observations effectuées lors de la campagne LANDEX-Episode 1, deux types de conditions bien distinctes ont pu être mises en évidence au cours de la campagne CERVOLAND. Brièvement, entre les 1^{er} et 7 juillet ainsi qu'entre les 16 et 22 juillet, les épisodes de précipitations associés à une faible intensité solaire due à la couverture nuageuse et des températures modérées n'ont pas été favorables à la photooxydation atmosphérique, définissant ainsi deux périodes dites de faible oxydation. A contrario, le reste de la campagne a été qualifiée de période de forte oxydation, en raison de températures plus élevées, d'absence de vent et de précipitations, ainsi que d'une irradiation solaire plus intense, représentant des conditions plus favorables à l'émission de terpènes par les végétaux puis à une réactivité plus conséquente des composés émis.

B) Origine des masses d'air

La connaissance des rétrotrajectoires atmosphériques permet d'évaluer la provenance et le parcours des masses d'air jusqu'à plusieurs jours avant qu'elles n'atteignent un site, permettant d'obtenir des informations cruciales pour éclairer l'interprétation des observations au cours des campagnes de terrain **(Brüggemann et al., 2017 ; Deng et al., 2021)**. Sur le site de mesure « LANDEX », comme l'a montrée l'étude statistique de leurs rétrotrajectoires sur 10 ans **(Kammer, 2016)**, les masses d'air proviennent principalement de l'ouest (c'est-à-dire de l'océan atlantique). Elles sont considérées comme faiblement anthropisées et apportent généralement des nuages et des précipitations importantes.

Lorsque les masses d'air proviennent de l'est, elles sont à la fois potentiellement chargées d'aérosols provenant de la forêt mais peuvent également être anthropisées, notamment si elles proviennent du nord-est (passage au-dessus de l'agglomération bordelaise et des grands axes routiers), et au-delà, du nord de la France.

Une illustration de trajectoires de masses d'air d'origines continentale et océanique est présentée dans la **Figure 3-7**. Les rétrotrajectoires ont été générées à partir du modèle HYSPLIT de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration ; <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Elles représentent le parcours des masses d'air au cours des dernières 24 heures avant d'arriver sur le site de mesure. Le 11 juillet 2018 est une journée représentative de l'origine des masses d'air en période de forte oxydation tandis que le 21 juillet 2018 est représentatif ici des périodes de plus faible oxydation. Généralement, les masses d'air océaniques se déplacent plus rapidement (sans obstacle orographique), ne favorisant donc pas la stagnation de composés sur le site, par opposition aux masses d'air d'origine continentale, comme indiqué par la distance entre les points sur les trajectoires, représentant la distance parcourue par la masse d'air pendant 24h. Cela permet d'expliquer en partie les différences de niveaux de concentrations entre les périodes d'oxydation au cours de la campagne.

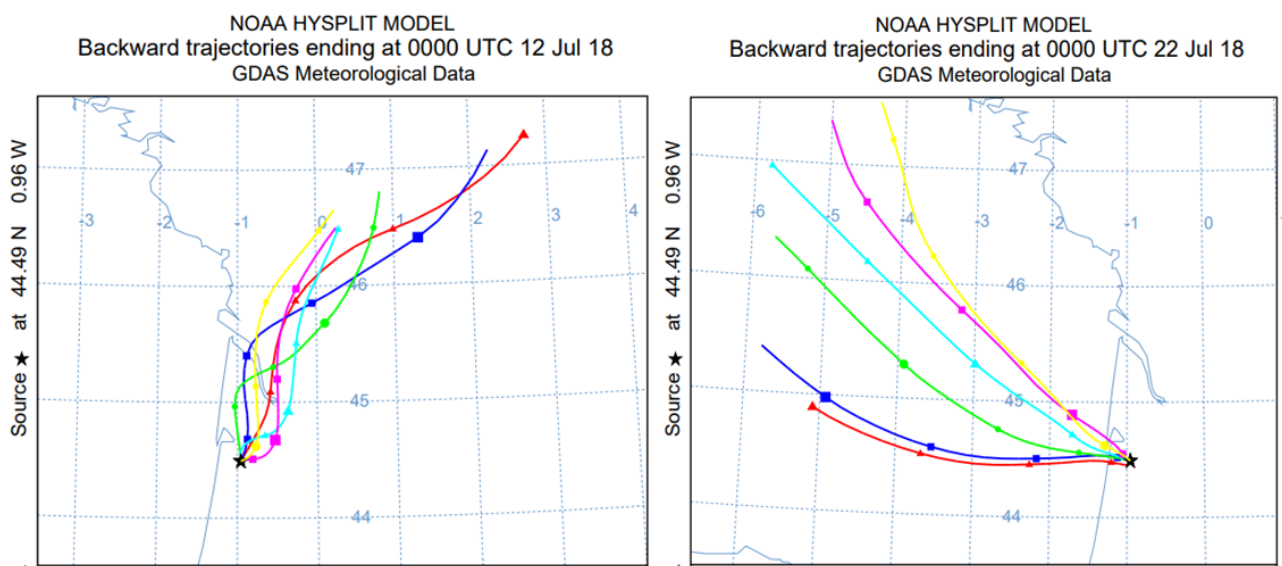


Figure 3-7 : Rétrotrajectoires des masses d'air des journées du 11 juillet (à gauche) et du 21 juillet 2018 (à droite), lors de la campagne CERVOLAND.

C) Oxydants atmosphériques

La prise en compte la plus exhaustive possible de la concentration en oxydants est indispensable pour décrire les processus de formation des AOS, de par la fonctionnalisation induite des COVB émis par la végétation (**Mahilang et al., 2021**). Principalement issus des activités anthropiques de combustion (**Zhen et al., 2022**), les oxydes d'azote NO_x sont très peu présents au cœur de la forêt des Landes. Toutefois des pics de concentrations, n'excédant jamais la dizaine de ppb, ont pu être observés au cours de la campagne. Généralement, ils ont pu être corrélés à des sources très locales telles que la présence ponctuelle de véhicules sur le site ou les mouvements des machines agricoles en période de récolte et/ou de traitement des champs de l'exploitation voisine. Un autre point à considérer est la proximité (relative) de l'autoroute A63 (qui relie Bordeaux à Hendaye). L'influence du trafic routier – particulièrement en période estivale – est apparue parfois non négligeable notamment sous l'influence de vents d'est. Il est également probable que les niveaux de fond en NO_x des masses d'air d'origine continentale soient plus élevés que pour les masses d'air d'origine océanique, le trafic maritime étant limité dans cette région. Une intercomparaison des mesures d'oxydes d'azote par différents instruments a été réalisée au cours de la journée du 23 juillet 2018. Pour cela, les différents analyseurs – dont celui d'EPOC dont la ligne de prélèvement a été principalement utilisée pour la mesure de l'air ambiant – ont été branchés sur la chambre atmosphérique « DOUAIR » de l'IMT-Nord Europe dans laquelle ont été injectés successivement des concentrations calibrées de NO et NO_2 . Cette intercomparaison explique aussi la forte teneur des concentrations en NO_x mesurées sur site ce jour-là.

Les concentrations en ozone ont été très variables au cours de la campagne. Un profil journalier a cependant été identifié, présentant essentiellement des pics de concentrations pendant la journée et des minima la nuit. De manière globale, les maximums de concentrations en ozone ont été atteints en journée au cours des périodes de forte oxydation. Lors de certaines nuits (du 2 au 3 juillet ou encore du 8 au 9 juillet), les concentrations ont été proches de zéro. Ces événements étaient également survenus au cours de la campagne LANDEX-Episode 1 lors d'épisodes de stratification de l'atmosphère (**Mermet et al., 2021**). En effet, en l'absence d'échanges verticaux, les composés émis par la végétation se retrouvent piégés dans les premiers mètres de la couche nocturne. Ceci conduit notamment à l'accumulation des précurseurs gazeux, favorisant ainsi le transfert gaz-particule. Il est ainsi proposé que l'ozonolyse des COVB a consommé quasi-

intégralement l'ozone disponible dans la couche nocturne au cours de certaines nuits. En raison d'un problème technique sur l'analyseur, les concentrations d'ozone obtenues en fin de campagne ont été fournies par une autre équipe. La superposition des données montre la cohérence des mesures réalisées par deux analyseurs distincts.

D) Précurseurs et produits d'oxydation en phase gazeuse

Un des paramètres chimiques les plus importants à appréhender dans la compréhension des processus de formation des AOS est la concentration en phase gazeuse des précurseurs organiques. La mesure des COVB a été effectuée en ligne par PTR-TOF-MS afin d'étudier les émissions *in situ*, sans spéciation moléculaire mais en bénéficiant d'une haute résolution temporelle en suivant l'ion m/z 137 assimilé ici à la somme des monoterpènes. La variation de leur concentration a pu être quantifiée par l'étalonnage de l'instrument à l'aide d'une bouteille de gaz étalon prêtée par l'IMBE. Sur le site, les émissions des COVB ont été favorisées par une irradiation solaire intense et des températures élevées, comme en témoigne l'augmentation des concentrations observées lors des périodes de forte oxydation.

Comme explicité dans la partie bibliographique, la photooxydation des COVB conduit à leur fonctionnalisation (et aussi en partie à leur fragmentation) dès lors qu'ils sont en présence d'ozone, de radicaux hydroxyles ou nitrates. Du fait de la prédominance de l' α - et du β -pinène parmi l'ensemble des monoterpènes émis dans cet écosystème forestier de pins maritimes (**Mermet et al., 2021 ; Borsdorf et al., 2023**), leurs produits d'oxydation en phase gazeuse ont plus spécifiquement été recherchés et mesurés. La variation du profil de concentration en nopinone – produit d'oxydation primaire spécifique de la photooxydation du β -pinène en phase gazeuse – est illustrée sur la **Figure 3-6**. Contrairement à l'ion m/z 137, ce composé n'a pas pu être calibré aussi les résultats sont présentés ici sous la forme de variations relatives (signal en nombre de coups sur le PTR-TOF-MS). Les pics de concentration en nopinone sont concomitants aux émissions de monoterpènes. Il faut noter que l'observation de la nopinone est légèrement décalée dans le temps, en lien avec le temps nécessaire à l'oxydation du β -pinène dans l'atmosphère. On peut aussi remarquer que, contrairement à la somme des monoterpènes, l'amplitude de variation du signal de la nopinone est moins importante, signifiant qu'elle est produite en quantité moins importante ou que sa réactivité avec les oxydants est plus rapide que celles des terpènes émis.

E) Formation de nouvelles particules atmosphériques

Le suivi de la mesure de la distribution granulométrique des particules sur le site (**Figure 3-8**) permet de décrire les processus de formation d'aérosols organiques secondaires au sein de la forêt. L'allure des courbes, désignées sous le nom générique de « banana-plots » – schématisés ici par les lignes en pointillés – permet clairement d'identifier les épisodes de formation de nouvelles particules (NPF). Au début d'un épisode, de très nombreuses petites particules ($\varnothing = 10$ nm, couleur rouge/marron) sont présentes dans l'atmosphère, qui vont, pendant les heures suivantes, s'agglomérer, se condenser et coaguler pour former de plus grosses particules qui seront moins nombreuses ($\varnothing = 100$ nm, couleur orangé foncé). La **Figure 3-8**, proposée ci-dessous, présente deux épisodes de NPF qui ont respectivement eu lieu au cours des nuits des 14 et 15 juillet 2018.

Pendant la campagne, les épisodes de formation de nouvelles particules ont eu lieu quasi-exclusivement la nuit comme l'avaient déjà montré **Kammer et al. (2018)** lors des pré-campagnes LANDEX en 2014 et 2015 dans cette forêt. Dans d'autres environnements, les épisodes de NPF ont généralement lieu le jour et sont liés à la présence d'acide sulfurique dans l'air ambiant, comme cela a été montré à Hyytiälä en Finlande (**Kulmala et al., 2013 ; Dada et al., 2017**) ou au niveau du cercle polaire Arctique (**Giamarelou et al., 2016**). Plus récemment, dans une forêt subboréale du Canada, **Andreae et al. (2022)** ont constaté que la NPF se produisait autant le jour que la nuit, suggérant qu'en l'absence de source d'acide sulfurique, la nucléation de substances organiques peu volatiles était le mécanisme dominant.

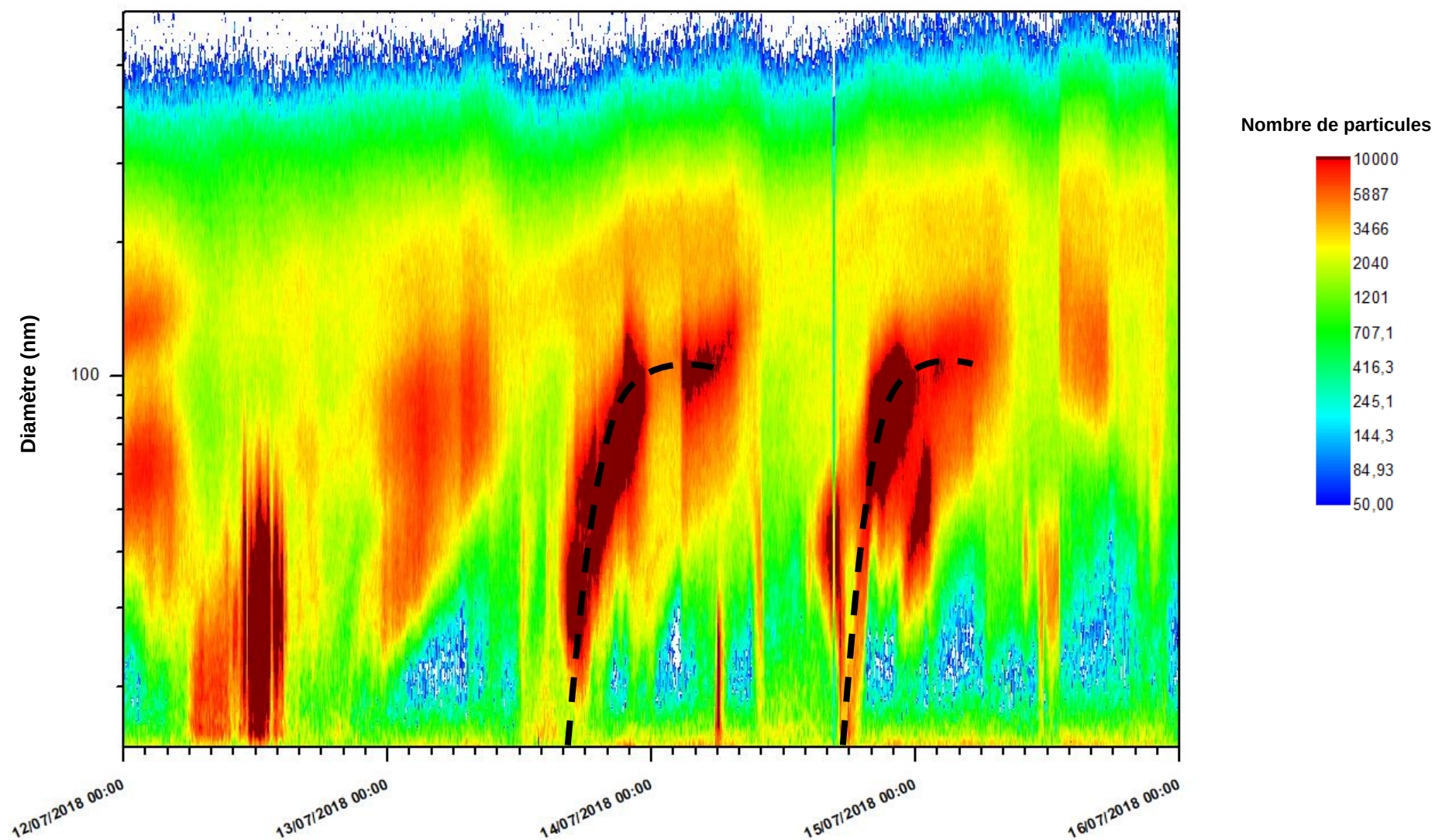


Figure 3-8 : Distribution granulométrique en nombre de particules, entre 5 nm et 650 nm, du 12 au 16 juillet 2018 pendant la campagne CERVOLAND. Les dates et heures sont données en temps universel (TU).

De manière plus globale, au cours de la période de faible oxydation, les concentrations des 5 traceurs sont plus faibles et il n'y a pas de différence significative entre les concentrations diurnes et nocturnes. Par exemple, pour 3 composés sur les 5 mesurés, les concentrations minimales ont été observées pour l'échantillon prélevé au cours de la journée du 5 juillet 2018, soit en période de faible oxydation. A l'inverse, ce sont les filtres collectés les 18 et 19 juillet 2018 (i.e. en période de forte oxydation) qui ont présenté les concentrations les plus importantes, atteignant 15,8 ng m⁻³ pour l'acide térébique et 72,2 ng m⁻³ pour l'acide terpénylique. En ce qui concerne la période de forte oxydation, les traceurs étudiés exhibent un profil journalier typique, avec des concentrations plus importantes la nuit que le jour, sauf le MBTCA. Ce dernier présente plutôt des maxima au cours de la journée, ce qui peut être expliqué par le fait que ce composé est un produit d'oxydation non pas de première mais de seconde génération, issu de l'oxydation de l'acide pinonique, témoin d'un vieillissement plus avancé des aérosols. Ce décalage temporel est particulièrement visible au cours de la nuit du 14 au 15 juillet 2018. Le filtre collecté cette nuit-là a présenté la concentration en acide pinonique la plus importante de la campagne (45,3 ng m⁻³) tandis que le filtre collecté le lendemain dans la journée a présenté une concentration maximale de MBTCA de 40,0 ng m⁻³.

A titre de comparaisons, les concentrations des traceurs caractérisés lors de la campagne LANDEX-Episode 1 et dans les travaux précédents de **Kammer et al. (2020)** sont proposées dans le **Tableau 3-3**. Globalement, les niveaux de concentrations entre les 3 campagnes, effectuées toutes sur le même site, sont cohérents, bien que la plupart des concentrations soient plus élevées au cours de la campagne CERVOLAND, du fait de conditions de formation de ces composés plus favorables, en lien avec des périodes d'émissions et d'oxydation photochimique plus longues et plus intenses. La campagne de terrain CERVOLAND en 2018 a ainsi permis d'obtenir un jeu de données complémentaires de celles de LANDEX-Episode 1 en 2017 avec des périodes d'oxydation accrues permettant de mieux valider les processus d'oxydation identifiés ou suggérées par **Kammer et al. (2020)** et **Mermet et al. (2021)**.

ACROSS

13 juin – 25 juillet 2022

Forêt de Rambouillet, France

L'atmosphère subit des changements majeurs et les prévisions des changements futurs sont très incertaines, en particulier dans les environnements biogéniques touchés par les émissions urbaines. La plupart des campagnes de terrain étudiant la chimie d'oxydation des COV et la formation subséquente d'aérosols se sont concentrées sur des zones urbaines (MILAGRO – Mexique (**Molina et al., 2010 ; Bon et al., 2011**), MEGAPOLI – France (**Couvidat et al., 2013 ; Zhang et al., 2013**)) ou forestières (HUMPPA-COPEC – Finlande (**Kampf et al., 2012 ; Corrigan et al., 2013**), LANDEX Episode 1 – France (**Bsaibes et al., 2020 ; Mermet et al., 2021**)), et seules quelques campagnes ont été effectuées dans les zones où les émissions biogéniques et anthropiques se mélangent (SOAS – États-Unis (**Budisulistiorini et al., 2015 ; Thompson et al., 2017**)).

ACROSS (Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt) est un projet intégrateur (22 partenaires), innovant et à grande échelle attribué dans le cadre du programme « Make Our Planet Great Again » (MOPGA). Les activités principales du projet portent sur (i) des observations aéroportées, (ii) des observations au sol et (iii) la modélisation de la campagne. Le volet « Ground Observation » (ACROSS-GO) dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse vise à améliorer de manière significative la compréhension de l'évolution des masses d'air mixtes urbaines/suburbaines/rurales sur l'oxydation des COV troposphériques et des propriétés des produits qui en résultent, via la collecte de mesures *in situ* sur plusieurs plateformes au sol (**Figure 3-9**) et l'interprétation de ces données, fournissant ainsi des informations importantes pour la compréhension de la chimie locale et conduisant à une meilleure représentation au sein des modèles. Les sites de mesure ont été sélectionnés selon leur situation météorologique et photochimique. En effet, une analyse sur seize années (2000-2015) des concentrations estivales et diurnes d'ozone a été réalisée en amont et indique que l'incidence la plus probable d'ozone élevé ($> 150 \mu\text{g m}^{-3}$) se produit plutôt au sud-ouest de l'agglomération parisienne. Un transect a donc été tracé allant du centre de Paris au SIRTa (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique) jusqu'à un site dans la forêt de Rambouillet (**Figure 3-9**).

Les principales questions scientifiques de ce projet étaient les suivantes :

- Comment évolue le panache urbain de Paris et comment affecte-t-il les voies d'oxydation des émissions biogéniques ?
- Comment les bilans des oxydants (radicaux libres et ozone) et des composés azotés réactifs sont-ils affectés par le mélange des masses d'air biogéniques et urbaines ?
- Comment la formation et la croissance des aérosols, leurs propriétés et leurs concentrations sont-elles modifiées par le mélange des masses d'air ?

- Quelles sont les conséquences pour la qualité de l'air, la santé, la biosphère et la représentation de ces processus dans les modèles numériques ?

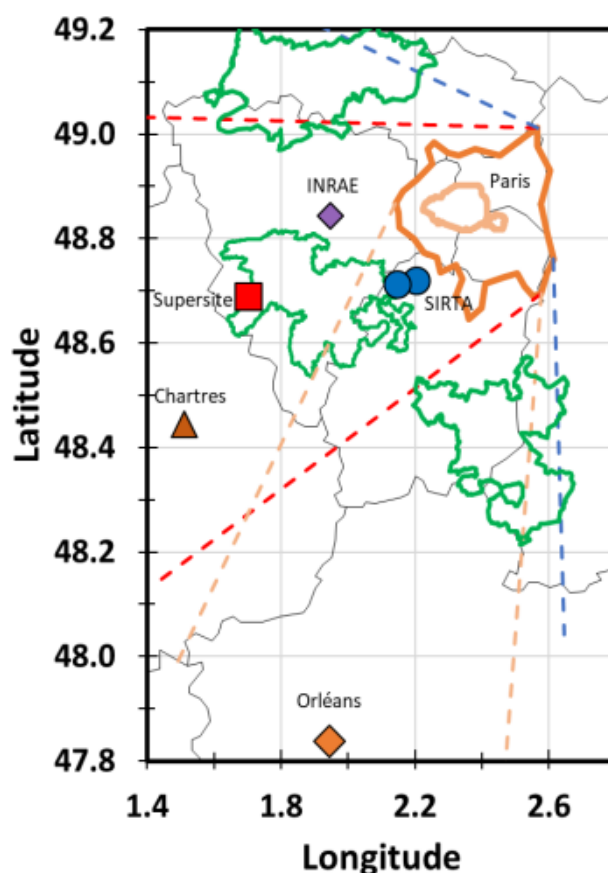


Figure 3-9 : Carte des sites de mesure au sol du projet ACROSS en région parisienne. La région urbaine de Paris est représentée en orange foncé. Les lignes en pointillé montrent les trajectoires du panache urbain qui pourraient avoir un impact sur les supersites de Rambouillet (rouge) et du Sirta (bleu). Les forêts nationales et les parcs régionaux situés à proximité sont représentés par des contours verts.

Au cours de ce travail, une attention particulière a été portée à l'analyse détaillée de la composition chimique des particules fines ($PM_{2.5}$) collectées lors de cette campagne intensive. Comme pour les campagnes LANDEX – Episode 1 et CERVOLAND, les concentrations de 5 traceurs d'aérosols organiques secondaires issus de l'oxydation de l' α - et du β -pinène (*i.e.* les acides térébique, terpénylique, pinonique, pinique et le MBTCA) ont été mesurées dans les échantillons de $PM_{2.5}$ collectés dans la forêt de Rambouillet au cours de la campagne ACROSS en juillet 2022. Les résultats sont discutés en lien avec l'évolution des paramètres environnementaux et des données collectées sur la composition de la phase gazeuse.

Par ailleurs, des analyses ont également été menées par d'autres collaborateurs, notamment dans le cadre de la thèse de Diana Pereira (au LISA), et une intercomparaison des résultats est actuellement en préparation.

L'étude de la dégradation atmosphérique de quelques traceurs moléculaires via différents processus hétérogènes a été réalisée et appliquée pour la première fois sur le terrain à l'aide d'une méthodologie très préliminaire et originale.

I) Paramètres environnementaux et périodes d'oxydation

La **Figure 3-10** présente la variation temporelle de (i) la distribution granulométrique et (ii) la concentration des particules ainsi que (iii) les concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote, (iv) la température et l'humidité relative et enfin (v) la concentration de la somme des monoterpènes (suivie par l'ion m/z 137 par PTR-TOF-MS) sur le supersite de Rambouillet au cours de la campagne ACROSS. L'évolution de ces différents paramètres météorologiques et physico-chimiques permettent de mettre en évidence deux périodes distinctes :

- La première période (désignée « Période 1 » ci-après) – du 29 juin au 8 juillet 2022 - est caractérisée par des concentrations faibles en oxydants, notamment pour l'ozone où les maxima n'ont jamais excédé les 50 ppb, en lien avec des températures assez fraîches pour un mois de juillet et un taux d'humidité relative particulièrement élevé. Les taux d'émissions de monoterpènes ont été plus élevés au début de la campagne, mais les conditions d'oxydation n'étant pas favorables, l'absence de « banana plot » montre qu'aucun épisode de formation de nouvelles particules (NPF) n'a eu lieu sur cette période.
- La seconde partie de la campagne (définie par le terme « Période 2 ») s'est déroulée entre les 8 et 20 juillet 2022. Les concentrations en oxydants sont plus importantes, avec notamment des maxima d'ozone dépassant les 60 ppb. Si les concentrations en NO_x sont plus fortes qu'au cours de la Période 1, elles restent faibles par rapport à l'environnement urbain de Paris sur cette même période (**Pereira et al., 2024**). La température moyenne a également augmenté, toutefois sans induire d'augmentation significative des émissions de terpènes par la végétation. Les épisodes de NPF ont par contre été très nombreux ($n = 7$) et exclusivement diurnes.

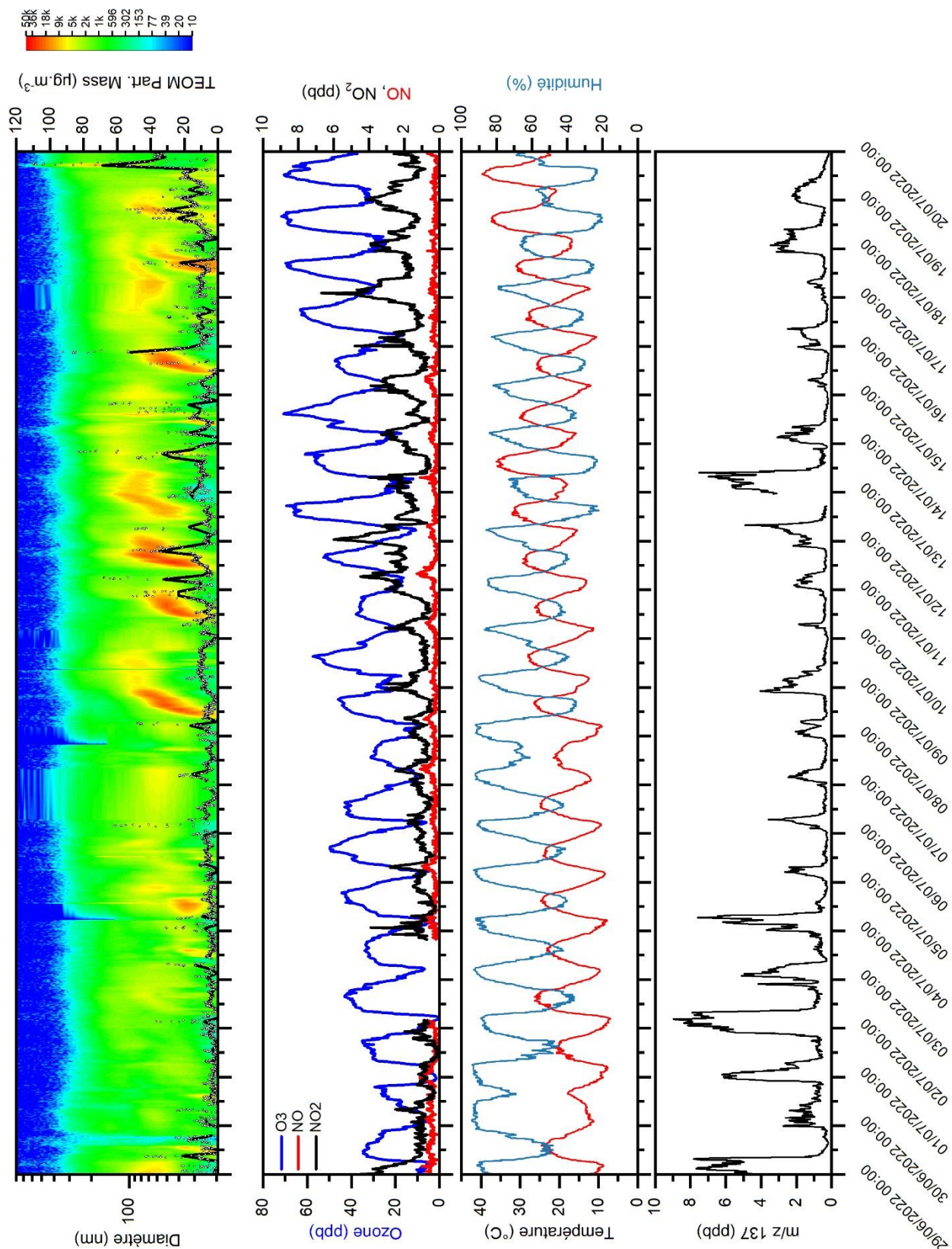


Figure 3-10 : Séries temporelles (TU) (i) de la distribution granulométrique (entre 5 et 850 nm) en nombre de particules, de la concentration en particules ($\mu\text{g m}^{-3}$), (ii) des concentrations en ozone et en oxydes d'azote (ppb), (iii) de la température ($^{\circ}\text{C}$) et de l'humidité relative (%), et (iv) de la concentration globale en monoterpènes (ppb) suivie par l'ion m/z 137, sur le site de Rambouillet au cours de la campagne ACROSS en juillet 2022.

Ces périodes ont donc été définies sur la base des concentrations en oxydants et en particules mesurées au cours de la campagne, via l'observation d'une variation des rapports de concentrations entre les traceurs étudiés et la somme des monoterpènes au cours de la campagne. La **Figure 3-11** présente par exemple la variation temporelle des concentrations d'acide pinonique et de la somme des monoterpènes (suivie à m/z 137). La Période 1 se définit ainsi par un rapport très faible qui augmente à partir des 8 et 9 juillet 2022, et cela tout au long de la Période 2.

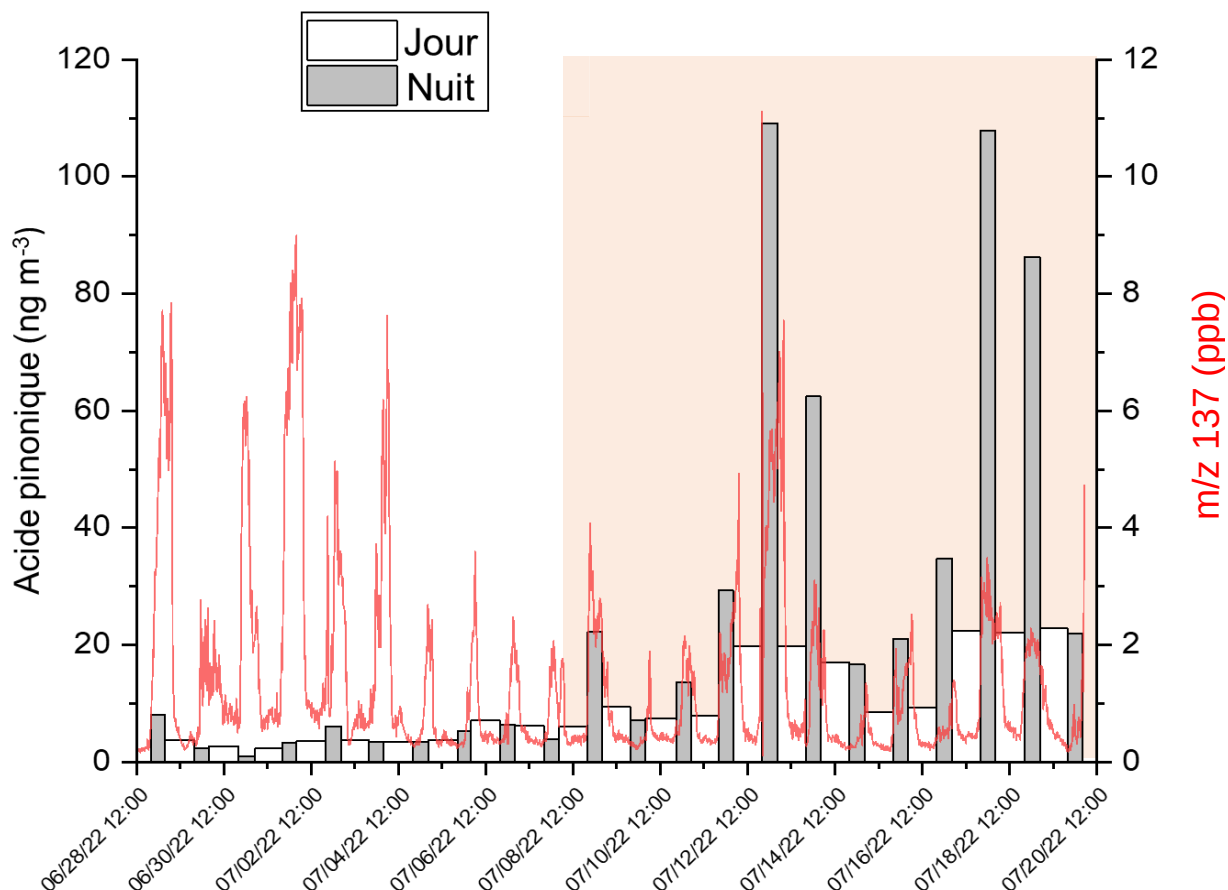


Figure 3-11 : Variations temporelles (TU) de la concentration d'acide pinonique (ng m^{-3}) et de la concentration de la somme des monoterpènes (ppb) suivie par l'ion m/z 137, au cours de la campagne ACROSS en juillet 2022. Les histogrammes blancs et gris correspondent respectivement aux concentrations d'acide pinonique mesurées sur des échantillons particuliers collectés le jour et la nuit. Un calque coloré a été ajouté pour dissocier les deux Périodes 1 et 2 (cf. texte).

D'après **Andersen et al. (2024)** et **Pereira et al. (2024)**, l'étude des rétrotrajectoires a montré que les masses d'air pendant ACROSS provenaient essentiellement du sud-ouest et de l'ouest en tout début de campagne, puis qu'elles ont varié entre l'ouest et l'est, en passant par le nord (l'influence de la proximité avec la Manche étant négligeable). Cette zone de transition des masses d'air (comprise entre le 8 et le 12 juillet 2022) permet de

comprendre comment les différentes périodes d'oxydation ont pu être définies dans nos travaux (zone de transition déterminée le 8 juillet 2022) par rapport à ceux de **Pereira et al. (2024)** (fixée le 12 juillet 2022).

II) Analyse de la composition chimique des PM_{2.5}

La **Figure 3-12** illustre la variation de concentrations des 5 traceurs sélectionnés dans le cadre de ce travail, au cours de la campagne. Les acides térébique, terpénylique, pinonique et pinique présentent un profil journalier nocturne tandis que le MBTCA présente un profil beaucoup moins marqué voire diurne. Le **Tableau 3-4** présente plus en détail les concentrations (i) diurnes, (ii) nocturnes, (iii) minimales et maximales et (iv) moyennes des 5 traceurs au cours des Périodes 1 et 2 ainsi que leur concentration moyenne sur la totalité de la campagne. L'acide pinonique présente les concentrations moyennes les plus élevées ($(18,2 \pm 25,8) \text{ ng m}^{-3}$), suivi par l'acide terpénylique ($(9,9 \pm 9,0) \text{ ng m}^{-3}$), l'acide pinique ($(9,1 \pm 15,1) \text{ ng m}^{-3}$), le MBTCA ($(4,1 \pm 2,9) \text{ ng m}^{-3}$) et l'acide térébique ($(3,4 \pm 3,1) \text{ ng m}^{-3}$). Les valeurs de déviation standard associées à ces moyennes indiquent ici la variabilité des concentrations des composés mesurés sur le site, selon les conditions d'oxydation et les paramètres environnementaux.

Sur la totalité de la campagne, les concentrations minimales s'étendent de $0,5 \text{ ng m}^{-3}$ pour le MBTCA à $2,4 \text{ ng m}^{-3}$ pour l'acide terpénylique, tandis que les concentrations maximales varient de $16,5 \text{ ng m}^{-3}$ à $109,1 \text{ ng m}^{-3}$ pour le MBTCA et l'acide pinonique, respectivement. Comme cela a pu déjà être observé lors de l'analyse des filtres collectés lors des campagnes LANDEX - Episode 1 et CERVOLAND, les deux produits d'oxydation identifiés comme étant de seconde génération, *i.e.* l'acide térébique et le MBTCA, présentent les niveaux de concentrations les plus bas.

Lorsque l'on s'intéresse aux niveaux de concentrations (**Tableau 3-4**), il apparaît nettement que les quantités des traceurs analysés sont deux à quatre fois plus importantes au cours de la Période 2, et ce, quel que soit le composé considéré.

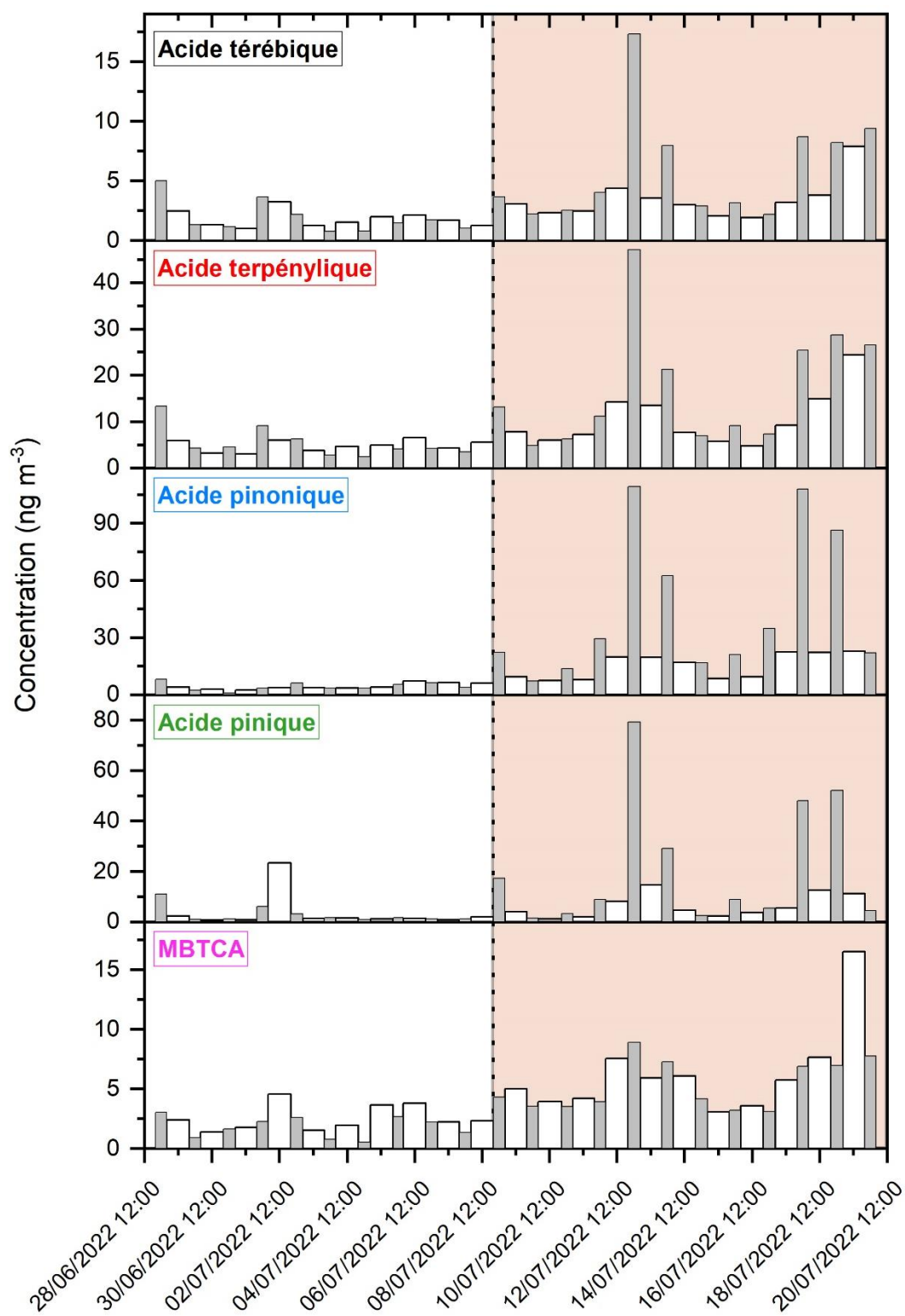


Figure 3-12 : Variations temporelles des concentrations en (i) acide térébique, (ii) acide terpénylique, (iii) acide pinonique, (iv) acide pinique et (v) MBTCA (ng m^{-3}) dans la fraction $\text{PM}_{2.5}$ des aérosols collectés au cours de la campagne ACROSS. Les histogrammes blancs et gris représentent respectivement les échantillons diurnes et nocturnes. La partie de la campagne représentée en marron correspond à la Période 2 (de forte oxydation).

Tableau 3-4 : Concentrations diurnes, nocturnes, minimales et maximales, et moyennes de cinq traceurs d'AOS (ng m^{-3}) au cours des Périodes 1 et 2 (cf. texte) sur la totalité de la campagne ACROSS. Les données sont issues de l'analyse de la composition chimique de la fraction $\text{PM}_{2.5}$ des aérosols. Les concentrations sont présentées selon le modèle « valeur $\pm$ déviation standard » où les valeurs de déviation standard indiquent ici la variabilité des concentrations des composés mesurés.

	Période 1				Période 2				Total (n = 43)
	Jour (n = 10)	Nuit (n = 10)	Min – Max	Moyenne (n = 20)	Jour (n = 11)	Nuit (n = 12)	Min – Max	Moyenne (n = 23)	
Acide térebique	1,8 $\pm$ 0,7	1,9 $\pm$ 1,4	0,8 – 5,0	1,9 $\pm$ 1,1	3,4 $\pm$ 1,7	6,0 $\pm$ 4,5	1,9 – 17,3	4,8 $\pm$ 3,6	3,4 $\pm$ 3,1
Acide terpénylique	4,8 $\pm$ 1,2	5,4 $\pm$ 3,3	2,4 – 13,2	5,1 $\pm$ 2,5	10,5 $\pm$ 5,8	17,3 $\pm$ 12,8	4,7 – 28,7	14,0 $\pm$ 10,5	9,9 $\pm$ 9,0
Acide pinonique	4,2 $\pm$ 1,6	4,3 $\pm$ 2,1	0,9 – 7,8	4,3 $\pm$ 1,8	15,1 $\pm$ 6,6	44,4 $\pm$ 37,3	7,1 – 109,1	30,4 $\pm$ 30,6	18,2 $\pm$ 25,8
Acide pinique	3,5 $\pm$ 7,0	2,8 $\pm$ 3,2	0,6 – 23,3	3,1 $\pm$ 5,3	6,3 $\pm$ 4,6	21,7 $\pm$ 25,3	1,2 – 79,2	14,3 $\pm$ 19,8	9,1 $\pm$ 15,1
MBTCA	2,6 $\pm$ 1,1	1,8 $\pm$ 0,9	0,5 – 4,6	2,2 $\pm$ 1,0	6,3 $\pm$ 3,7	5,3 $\pm$ 2,1	3,1 – 16,5	5,8 $\pm$ 2,9	4,1 $\pm$ 2,9

Aucune différence significative n'a été rapportée entre les échantillons diurnes et nocturnes collectés lors de la Période 1. Par contre, au cours de la Période 2, les concentrations nocturnes en traceurs se sont révélées être plus importantes d'un facteur 2 à 3 (sauf pour le MBTCA). Les acides carboxyliques ont donc essentiellement été observés la nuit (**Figure 3-12**) tandis que les données granulométriques n'indiquent aucun épisode de NPF nocturne (**Figure 3-10**). Cela laisse supposer que les aérosols formés la nuit proviendraient de processus de condensation sur des particules préexistantes. Cette observation n'est pas valide pour le MBTCA qui présente un profil plutôt diurne. Issu de l'oxydation de l'acide pinonique (**Szmigielski et al., 2007 ; Aljawhary et al., 2016**), le MBTCA est un traceur dit de seconde génération, qui permet - comme lors des campagnes de mesure en forêt des Landes - de mettre en évidence les différentes étapes d'oxydation des précurseurs puis des traceurs et de suivre ainsi la formation puis le vieillissement des aérosols. L'observation de l'oxydation *in situ* de traceurs justifie ainsi tout l'intérêt d'étudier leur stabilité atmosphérique au travers d'expériences de réactivité en laboratoire.

Notons que la mesure des fractions carbonées élémentaire (EC) et organique (OC) détaillée par **Pereira et al. (2024)** renforce l'hypothèse du caractère secondaire de l'aérosol observé, la concentration moyenne d'OC ($(2,9 \pm 1,5) \mu\text{g m}^{-3}$) étant bien plus importante que celle d'EC ($(0,2 \pm 0,1) \mu\text{g m}^{-3}$) sur le site de Rambouillet pendant la campagne.

De manière plus globale, les concentrations en traceurs mesurées dans la forêt de Rambouillet au cours de la campagne ACROSS ont été deux à quatre fois plus faibles que celles observées au cours des campagnes de mesure intensive en forêt des Landes. Les deux écosystèmes forestiers sont très différents dans leurs structure et biodiversité. Si la forêt des Landes est composée à 95 % de pins maritimes (conifères fortement émetteurs de monoterpènes), la composition végétale de la forêt de Rambouillet est bien plus variée et contient principalement diverses espèces de chênes (**ONF, <https://www.onf.fr/+a/A000233Y>**) connues pour émettre principalement de l'isoprène. Aussi, la localisation du site est un paramètre capital dans le fonctionnement de l'écosystème forestier. En effet, la proximité avec l'agglomération parisienne semble fortement influencer la chimie au sein du couvert végétal et le mélange des masses d'air biogénique et anthropique complexifient un peu plus la compréhension des émissions et des processus physico-chimiques qui ont lieu en forêt de Rambouillet.

La partie détaillant l'étude préliminaire de la réactivité hétérogène des traceurs effectuée sur le terrain lors de cette campagne est proposée en **Annexe 3** de par la nécessité de compléter ces expériences avant de pouvoir aboutir à des conclusions robustes.

Chapitre 4 : Réactivité en phase hétérogène

Ce chapitre se compose d'un article rédigé en anglais, qui présente et discute les résultats obtenus lors d'expériences menées en laboratoire sur l'étude cinétique des réactions de photolyse, du radical hydroxyle (OH) et de l'ozone (O₃) en phase hétérogène, avec 6 marqueurs d'AOS biogéniques, adsorbés sur des particules modèles de silice, afin de déterminer leur stabilité et leur temps de vie atmosphérique. Dans un souci de clarté, l'ensemble des figures associées dans l'article à une annexe de type « Supplementary Information » a été intégré dans le corps principal.

Atmospheric stability of six particulate biogenic secondary organic aerosol markers towards photolysis, hydroxyl radicals and ozone

Pauline Pouyes, Judith Lorin, Pierre-Marie Flaud, Emmanuel Geneste, H       Budzinski,
Emilie Perraudin, Eric Villenave*

Univ. Bordeaux, CNRS, EPOC, EPHE, UMR 5805, F-33600 Pessac, France

**Correspondence to Eric Villenave (eric.villenave@u-bordeaux.fr)*

Résumé

Ce travail s'est intéressé à l'étude cinétique des réactions hétérogènes de six marqueurs d'aérosols organiques secondaires d'origine biogénique (AOSB) : les acides térébique, terpénylique, *cis*-pinonique, pinique, 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA) et β -caryophyllinique. À cette fin, les composés ont été adsorbés individuellement sur des particules modèles de silice, puis exposés à une irradiation solaire, aux radicaux hydroxyles et à l'ozone. Les concentrations des différentes molécules extraites des particules ont été analysées pour chaque temps d'exposition par chromatographie en phase liquide, couplée à la spectrométrie de masse quadripolaire à temps de vol. Les cinétiques obtenues sont présentées sous la forme de constantes de vitesse de pseudo-premier ordre, déterminées soit par simulation d'une fonction exponentielle, soit par mesure de la pente de la tangente au temps zéro des décroissances des concentrations temporelles en marqueurs particuliers pour les trois processus. Les constantes de vitesse de second ordre ont été calculées à partir des concentrations en oxydants mesurées dans les différentes conditions expérimentales. Le temps de vie atmosphérique de chaque composé a été déterminé, révélant que l'acide β -caryophyllinique est le composé le plus réactif (< 14,3 min), suivi de l'acide pinonique (8,6 h), du MBTCA (19 h), de l'acide pinique (> 2,8 j), de l'acide terpénylique (> 4,8 j), et de l'acide térébique (5,8 ans). Ces travaux corroborent l'hypothèse effectuée selon laquelle la stabilité atmosphérique de certains marqueurs d'AOS biogéniques n'est pas toujours suffisante, pour justifier leur utilisation comme traceurs de sources ou de processus réactionnels dans les modèles.

Abstract

This study aimed to investigate the kinetics of the heterogeneous reactions of six biogenic secondary organic aerosol (BSOA) markers of atmospheric interest, i.e. the terebic, terpenylic, *cis*-pinonic, pinic, 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic (MBTCA) and β -caryophyllinic acids. For this purpose, these compounds were individually adsorbed onto silica model particles and exposed either to solar irradiation, hydroxyl radicals, or ozone. Marker concentrations extracted from particles were subsequently analyzed by liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QTOF/MS). Pseudo-first-order rate constants were derived from simulations (using either exponential functions or the tangent slope at t_0) of particulate marker concentration decays as a function of exposure time to different oxidants or light. Second-order rate constants were calculated considering the oxidant concentrations under different experimental conditions. The overall

atmospheric lifetime of each marker was calculated, revealing that β -caryophyllinic acid is the most reactive compound studied, with a lifetime of < 14.3 min, followed by *cis*-pinonic acid (8.6 h), MBTCA (19 h), pinic acid (> 2.8 days), terpenylic acid (> 4.8 days), and terebic acid (> 5.8 years). This work confirms that the atmospheric stability of some BSOA markers is insufficient, to justify their relevance as tracers of particle formation or ageing processes.

1. Introduction

Atmospheric aerosols are solid or liquid particles suspended in air masses. Their average concentration in the continental boundary layer is estimated to be between 100 and 10000 particles.cm⁻³ (**Rose et al., 2021**). They have significant impacts on health, causing numerous cardiovascular and respiratory diseases (**Pöschl et al., 2005; Oberdörster et al., 2005; Pope III and Dockery, 2006**) and increasing premature mortality (**Lelieveld et al., 2020; Chowdhury et al., 2022**), on climate through direct interactions with solar and terrestrial radiations (**Kanakidou et al., 2005; Beres et al., 2020**) or indirectly through cloud formation (**Tao et al., 2023**). Particles may also impact visibility and tourism (**Bäumer et al., 2008; Hao et al., 2021; Aniol et al., 2022**), ecosystems (**Bergin et al., 2001**) and cultural heritage (**Nava et al., 2010**) through dry (**Burkhardt and Grantz, 2017**) or wet (**Farmer et al., 2021**) deposition processes.

Organic matter may contribute to 20 to 60 % of the mass of fine particles in mid-latitude continental areas and up to 90 % in tropical forests (**Kanakidou et al., 2005; Zhang et al., 2007; Docherty et al., 2008**). The contribution of secondary aerosols to particulate organic matter varies but remains significant, accounting for 20-80% of the measured particle mass (**Song et al., 2018**). Secondary organic aerosols (SOAs) represent a large fraction of the total aerosol, and the biogenic SOA (BSOA) fraction is much larger than the anthropogenic one at the global level (**Guenther et al., 1995; Huang et al., 2017, Cai et al., 2021**). BSOAs are generated in situ in the atmosphere through oxidation processes by various atmospheric oxidants (e.g. hydroxyl (OH) and nitrate (NO₃) radicals, ozone (O₃), atomic chlorine, etc.) or photodissociation by solar radiation (**Atkinson and Arey, 2003; Shen et al., 2013**) of volatile organic compounds (VOCs) emitted by biogenic sources like vegetation (**Ibanez et al., 2010; Rasulov et al., 2018**).

The complexity of particle formation and aging processes, together with the large number of compounds potentially involved in these reactions, makes the study of atmospheric

aerosols, particularly SOAs, extremely challenging. It is therefore essential to characterize the chemical composition of secondary aerosols at the molecular level. Rather than attempting to analyze thousands of compounds present in the particulate phase, an approach consists in focusing only on few specific tracers, that are representative of a larger set of family of molecules and associated processes. For this purpose, the identification and use of source or process tracer molecules has proven to be undeniably appropriate and relevant **(Claeys et al., 2007; Claeys et al., 2013; Nozière et al., 2015)**.

The main characteristic of tracers, aside from their specificity, is their high atmospheric stability – due to their molecular structure – against photo- and physicochemical aging processes. Therefore, they retain their structural identity when emitted or generated, and are then transported in the atmosphere until they reach a sink where they will be deposited or transferred to another environmental compartment **(Sheppard, 1963)**. They must be easily identifiable and present in sufficient concentrations to be quantifiable using the analytical tools employed to measure them. The term "tracer" can only be rigorously applied to molecules whose stability over time is sufficiently durable. More, tracers should also have a low vapor pressure, to be mainly associated with the particulate phase, to minimize possible underestimation due to gas phase losses **(Lanzafame et al., 2021)**. Then, they may allow the tracking of a compound's transport, which is then considered to represent an entire fraction of the aerosol, or the tracking of the trace of a reactive process that is occurring or has occurred. When these compounds are less stable, meaning they interact with different atmospheric components through various processes (photolysis, reactivity, etc.), they are referred to as molecular « markers », which are often used despite their more limited usefulness. This is for instance the case of levoglucosan, which can be used to identify and follow biomass burning events **(Simoneit et al., 1999; Kehrwald et al., 2012)**. After years of common use as a tracer, its relevance was questioned when its atmospheric lifetime was estimated to be lower than 2.2 days **(Hennigan et al., 2010; Hoffmann et al., 2010; Li et al., 2021)**. Levoglucosan is now only considered as a source marker due to its reactivity with the OH radical and cannot allow to properly follow biomass combustion sources on a couple day basis but by taking into account its atmospheric degradation pathways **(Li et al., 2021)**.

Among the most commonly identified or used tracers in studies related to biogenic SOA formation and fate (both on field and lab studies), carboxylic acids (mono- or polyfunctionalized) as primary or secondary oxidation products of terpenes in the

atmosphere have been extensively measured (in the particle phase) and studied (**Nozière et al., 2015**). Hence, the main objective of this work was to assess the stability of 6 markers of BSOAs resulting from the oxidation of α - and β -pinene (i.e. terebic acid, terpenylic acid, *cis*-pinonic acid, pinic acid, and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)) and β -caryophyllene (β -caryophyllinic acid) by considering their heterogeneous reactivity (i.e. at the gas/particle interface) under solar irradiance, exposure to OH radicals and ozone.

Even if most of these carboxylic acids are either semi- or low-volatile, gas/particle partitioning studies show that they are mainly distributed in the particulate phase (**Ylisirniö et al., 2020; Lanzafame et al., 2021**). If many previous studies already investigated the reactivity of biogenic SOA markers, almost all were performed in the aqueous phase because of the polar and acidic nature of such molecules (**Lignell et al., 2013; Aljawhary et al., 2016; Enami and Sakamoto, 2016; Witkowski and Gierczak, 2017; Witkowski et al., 2019a; 2019b; Amorim et al., 2020; 2021; Witkowski et al., 2023; Blaziak et al., 2024; Sun et al., 2024**), highlighting the importance of such oxidative processes occurring in the condensed phase (cloud water accounting for 15% of the air masses).

The heterogeneous reactivity of *cis*-pinonic acid was first investigated by **Lai et al. (2015)**. The average lifetime of the compound was estimated between 2 and 3 days. They emphasized that the residence time of aerosols in the atmosphere is longer than the lifetime of the compound in the environment, further questioning the use of *cis*-pinonic acid as a tracer to quantitatively follow the formation and fate of biogenic SOAs. Very recently, **Wang et al. (2025)** investigated the heterogeneous reactivity of SOAs formed during α -pinene oxidation in the presence of OH radicals. They focused their study on typical tracers of biogenic SOA formation, such as pinic, *cis*-pinonic, and hydroxypinonic acids. With an exposure equivalent to 12 hours of atmospheric aging, the lifetimes of these compounds were less than half a day, regardless of their experimental conditions.

The comparison of ambient air measurements at different specific sites with the output of international chemistry-transport models (CTMs) - used to model air quality or climate change - showed that the secondary fraction of organic aerosols is often underestimated by these models. In order to improve its description and limit potential biases, the introduction of tracers and markers have been included in 3D - air quality models recently (**Zhang et al., 2021; Lanzafame et al., 2022**). While fundamental knowledge of the kinetics and reaction mechanisms involved in heterogeneous processes remains essential to understand the atmospheric fate of tracers, the main and essential objective of this work was to determine

a single parameter that could be used directly in statistical approaches or 3D CTMs: their atmospheric lifetimes, towards the main oxidative processes.

This work on heterogeneous reactions of atmospheric potential tracers plans to reinforce the idea that it is necessary to consider all possible reaction processes in the atmosphere to minimize bias in the determination of source and process tracer concentrations leading to the formation of biogenic secondary organic aerosols.

2. Material and methodologies

Given the heterogeneity and the variability of the chemical composition of ambient atmospheric particles (**Zhang et al., 2007; Jimenez et al., 2009**), it is often useful in the laboratory to use model particles under controlled conditions. This approach allows a reproducible representation to be achieved while simplifying the studied matrix and isolating complex processes so that they can be addressed and understood in greater depth. Organic coated- or pure silica particles, selected in this work, have been widely used as model particles to study the heterogeneous reactivity of many organic compounds of atmospheric interest like carboxylic acids (**Rubasinghe et al., 2013**), polycyclic aromatic hydrocarbons (**Wang et al., 1999; Perraudin et al., 2007; Miet et al., 2009**) or pesticides (**Socorro et al., 2015; Han et al., 2021, Samia et al., 2024**).

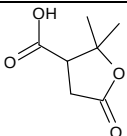
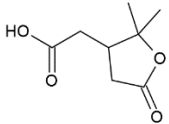
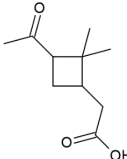
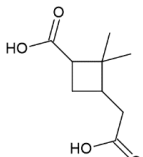
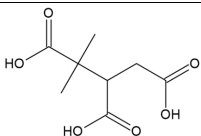
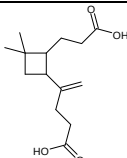
2.1. Chemicals

Among the oxidation products of mono- and sesquiterpenes of interest, six carboxylic acids were selected in this study: terebic acid, terpenylic acid, *cis*-pinonic acid, pinic acid, 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)) and β -caryophyllinic acid. This selection was guided by several criteria: (i) the presence of these compounds derived from distinct precursors of secondary particles, (ii) their identification as first- or second-generation oxidation products, indicative of varying degrees of SOA aging, and (iii) the fact that some of these compounds were extensively studied, allowing for a meaningful comparison with existing literature, while others have far fewer references. They are all presented in **Table 1**.

2.2. Silica particles

Silica particles were supplied by Interchim (IT-70-5). They have an average particle diameter of 5 μm , an average pore diameter of 70 Å, and a specific surface area of 500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. These particles were extensively analyzed and described in our previous works, e.g. by **Perraudin et al. (2005)** and the homogeneity of the particle size distribution and the hydrophilicity of the particles were verified and assessed using optical microscopy and infrared spectroscopy techniques, respectively.

Table 1: List of the different markers selected in this study.

Name	Precursor	Formula	Molecular weight ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Purity (%)	Supplier
Terebic acid	α -pinene β -pinene		158	> 98	TCI
Terpenylic acid			172	95	Akos
cis-Pinonic acid			184	98	Sigma-Aldrich
Pinic acid			186	98	Sigma-Aldrich
MBTCA			204	98	TRC
β -caryophyllinic acid	β -caryophyllene		254	> 95	(a)

(a) supplied from the T. Hoffmann group at the Johannes Gutenberg-University of Mainz (Germany).

2.3 Preparation and storage

The particles were successively cleaned by ultrasonication in dichloromethane and acetonitrile. Residual solvent was evaporated by placing particles under a fume hood (48 h). None of the six compounds was found in the clean particles. The particles were coated by liquid-solid deposition using a rotary evaporator. The target particle concentration was about $500 \mu\text{g.g}^{-1}$. Pure crystals (or a solution in the case of β -caryophyllinic acid) were weighed on a microbalance, transferred to a flask with 20 mL of acetonitrile, and ultrasonicated for 15 min. Clean silica particles were then weighed and added to the flask containing the coating solution, and sonicated again for 5 min. The solvent was evaporated with a rotary evaporator ($T = 45^\circ\text{C}$, 100 rpm, $P = 160$ Torr). Residual solvent was evaporated under a fume hood (48 h). All particles were stored in amber vials, wrapped in aluminium foil, and protected from light. Coated particles were extracted and analyzed to measure the concentration levels of the six markers investigated in this work. Experimental concentration values are shown in **Figure S1**. To investigate a possible mixing effect, a batch of particles was prepared by mixing an aliquot of each individually coated batch. The final marker concentrations in the mixture were then $132 \mu\text{g.g}^{-1}$ (terebic acid), $91 \mu\text{g.g}^{-1}$ (terpenylic acid), $73 \mu\text{g.g}^{-1}$ (*cis*-pinonic acid), $74 \mu\text{g.g}^{-1}$ (pinic acid), $111 \mu\text{g.g}^{-1}$ (MBTCA) and $82 \mu\text{g.g}^{-1}$ (β -caryophyllinic acid).

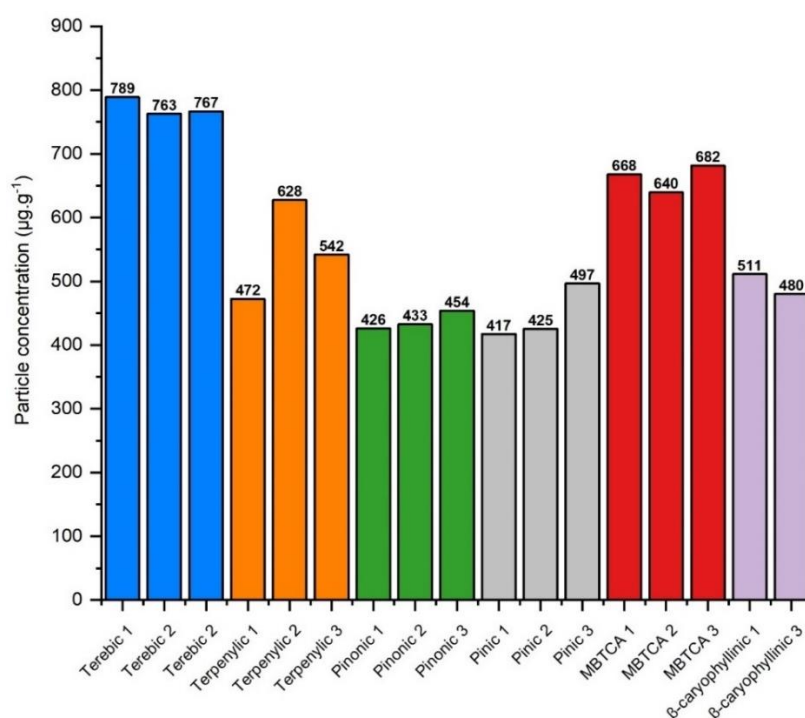


Figure S1: Particle concentrations ($\mu\text{g.g}^{-1}$) of the 6 acids of interest. Particles were extracted in triplicate (noted 1, 2, and 3 here). Due to a problem during the extraction step, the second measurement of the β -caryophyllinic acid concentration was not available.

2.4. Analytical procedure

Marker-coated particles (5 mg for one single compound or 30 mg for the mix), previously mixed with a vortex, were deposited onto a 47 mm diameter quartz fiber filter, and then weighed before and after the reaction to monitor potential particle losses. After each reaction time, filters were placed into a 15 mL polypropylene tube (Falcon™) where a solution of sodium decyl sulfate (Acros organics, HPLC grade, $\geq 98.5\%$) was added as an internal standard (80 μL , 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Particles were extracted two times in 3 mL of a mixed acetonitrile/water solution (70/30) under ultrasonication for 15 minutes. Each extract was then centrifuged and the supernatant was transferred in an amber glass vial, twice. A syringe standard solution (80 μL , 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) containing sebacic acid (Acros Organics, 98%) was added in a known quantity to determine a potential loss of internal standards along the analytical protocol. Finally, 100 μL of extracts were taken and introduced into injection vials, then completed with 300 μL of injection solvent ($\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$, 90/10).

Authentic standards of terebic acid, terpenylic acid, *cis*-pinonic acid, pinic acid, MBTCA, and β -caryophyllinic acid were used for calibration as external standards for quantifying targeted compounds. For each series, a blank and a spiked sample were prepared by introducing the internal standard solution into both samples and external standards only into the spike. In almost all samples, the extraction yields of the internal standard were ranging from 80 to 120%. Target SOA tracer compounds were not detected in the protocol and injection blank samples.

2.5. LC-QTOF/MS analysis

Sample analyses were performed using liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry set-up (LC-QTOF/MS, Agilent 1290 LC coupled to 6540 QTOF/MS). This coupling type is effective for analyzing markers in organic aerosols (Amarandei et al., 2023). The separation was achieved using a silica-grafted column (Acquity UPLC HSS T3, 100 x 2.1 mm, 1.8 μm film thickness, 30°C). The mobile phase consisted of purified water (A) and acetonitrile (B) with 0.1 % formic acid. The initial concentration of acetonitrile was 10%, then increased to 40 % in 22 min, increased to 100 % in 8 min, kept at 100 % for 2 min, then decreased to 10 % in 2 min, and held at 10 % for 4 min. The mass spectrometry was operated with an electrospray ionization source (Jet Stream) in the negative mode. The analyzer was used in the full-SCAN mode in the 50-1000 Da range.

2.6. Experimental set-ups

2.6.1. Photolysis

A solar simulator (SUNTEST CPS, Atlas Material Testing Solutions) was used to conduct irradiation experiments on particulate markers. It is equipped with a 1500 W Xenon arc lamp (type NXE1500). Such photo-simulators are often used to investigate atmospheric removal processes, such as photoreaction experiments of particulate organic mixtures (**Zhao et al., 2015; Hems et al., 2020**).

Samples were exposed to wavelengths ranging from 290 to 800 nm and irradiated at 765 W.m⁻². The light emission spectrum was similar to the solar radiation. Heating inside the chamber was limited by the presence of reflective surfaces and a ventilation system (120 m³.h⁻¹). Coated particles were placed on filters in glass boxes to prevent any potential loss due to the ventilation. The exposure time to light varied from 2 min to 24 h, depending on the marker photolysis rates.

Due to small local temperature increase, specific experiments were dedicated to study potential marker desorption. In that case, the boxes were systematically placed in the darkness, covered with aluminium foil.

2.6.2. OH reactivity

The setup was initially developed to study gas-phase reaction kinetics of volatile organic compounds with OH (**Loison et al., 1998**), and adapted to study the heterogeneous reactivity of particulate organics (like PAHs) with OH and NO_x radicals (**Esteve et al., 2003; 2004; 2006**). Briefly, it consists of a low-pressure laminar fast-flow reactor coupled to a Laser-Induced Fluorescence (LIF) of OH radical detection.

Hydroxyl radicals are initially formed by the reaction of nitrogen dioxide with a hydrogen atom. The energy provided by a microwave discharge (105 W, 2450 MHz) allows to dissociates the dihydrogen present as an impurity in a Helium cylinder (He, Messer, purity 5.0%) (**R1**). When in contact with nitrogen dioxide (4.82% NO₂ in helium, Linde) in excess, downstream of the discharge, hydrogen atoms react instantaneously to form hydroxyl radicals and nitrogen monoxide (**R2**). Mixed gas flows (1 L min⁻¹, 1.5 Torr) are controlled by mass flow controllers (MFC).



Hydroxyl radicals are further introduced via a mobile quartz injector (50 cm x Ø 10 mm, coated with halogenated wax) into a 40 cm long glass reactor containing the filter on which the particles are deposited.

Laser-induced fluorescence is a powerful and efficient technique for detecting OH radicals in real time (**Stevens et al., 1994**). For this purpose, a coupling between a Nd/YAG laser (Quantel, Brillant b) and a dye laser (Quantel, TDL IV) was used. The first laser beam excites the dye which emits in return a light at 564 nm. A KDP crystal then doubles the light frequency, generating a beam at 282 nm, used to excite OH radicals generated in the reactor. The fluorescence signal of OH radicals is detected at 308 nm, and monitored using a photomultiplier connected to a digital scope.

For all experiments, the concentration of hydroxyl radicals in the system was always approximately 1.3×10^{12} molecule.cm⁻³. The exposure time of the particles to OH varied from 10 seconds to 45 minutes, depending on the reactivity of the markers. During experiments, the reactor was systematically covered with a black sheet to minimize direct potential photochemical phenomena. The stability of the OH fluorescence signal was verified along experiments, the renewal rate of hydroxyl radicals in the system being fast enough to consider their concentration as stationary throughout experiments, allowing pseudo-first-order conditions to be achieved. All experiments were performed at room temperature (i.e. 295 K).

2.6.3. Ozone reactivity

The ozonolysis setup used in this work was first developed in the lab to study heterogeneous reactions of particulate-aromatics with ozone (**Perraudin et al., 2007**). Briefly, it consists of a quasi-static reactor at atmospheric pressure, coupled to an ozone generator and a UV absorption spectrophotometer. Ozone is produced in a quartz cell (60 cm x Ø 24 mm) during the photolysis of a mixture of N₂ (Messer, purity > 99,999%) and O₂ (Messer, purity > 99,999 %) through the irradiation from a low-pressure mercury vapor lamp (NIQ 120/80, Heraeus SAS). Gas flows are regulated by MFC (total = 3 L.min⁻¹). A filter, where the marker-coated particles were deposited, is introduced into the reactor (10 cm x Ø 24 mm) at different time exposures (varying between 1 to 60 min). In these experiments, ozone concentration typically ranged between 6.3×10^{14} and 8.5×10^{14} molecule.cm⁻³. In the case of β -caryophyllinic acid, a lower ozone concentration of 6.0×10^{12} molecule.cm⁻³ was used, because of its high reactivity with O₃. The residence time of ozone in the reactor was

approximately 1 s. As the ozone concentration was maintained in a stationary state and controlled along all experiments, pseudo-first-order kinetic conditions were achieved. During experiments, the reactor was covered with a black sheet to avoid any potential photolysis. All experiments were performed at room temperature (i.e. 295 K).

3. Results and discussion

Kinetics were measured from the fit of each normalized particulate marker concentration values for each time exposure to light or oxidants. Therefore, before studying the different reactive processes, experiments were systematically performed in the same conditions as those used for the (photo-) oxidation reactions, but without light, OH or O₃, to check any potential desorption of markers during experiments. In most cases, desorption was observed to be negligible, i.e. within the uncertainties on the marker concentration values, allowing to conclude that marker loss observed in the presence of light, OH or O₃, was due to these reactions only.

3.1. Photolysis

Photolysis of the mixture of 6 BSOA marker-coated particles was studied, leading to the rate constants presented in **Table 2**. They were derived from the exponential fit of the experimental data presented in **Figures S2 and 1**. The first-order rate constants (J_{marker}) varied from $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for β -caryophyllinic acid to $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for terpenylic acid, with uncertainties varying between 10% (for *cis*-pinonic acid) to 80% (for terpenylic acid), depending on the compound.

As it can be seen, *cis*-pinonic acid, β -caryophyllinic acid and MBTCA were photolyzed to a certain extent under our experimental conditions, whereas pinic, terebic and terpenylic acids potential losses could not be well differentiate from desorption processes. However, some values are proposed for the photolysis rates of terpenylic and pinic acids in **Table 2**, as upper limits.

Desorption experiments were carried out at three different exposure times: 2, 8, and 12 h, and it can be seen that, except for terebic acid, no compound desorbed significantly. Note that the terebic acid desorption observed here is consistent with a very recent study reported

by **Florou et al. (2024)**, showing that this compound must be considered as a semi-volatile compound in the atmosphere.

Additional experiments were conducted to study the photolysis of particulate-*cis*-pinonic acid alone. Results obtained were logically very consistent with the rate constant determined for this compound in the mixture. For terpenylic acid (**Figure S2**), most of the experimental points were centred around 95%, but this compound exhibited much larger analytical variability than the other acids tested in this study. Terebic acid was not significantly photolyzed (**Figure S2**), regardless of the exposure time, its relative concentration being centred around 80%, a value indistinguishable from that obtained during the desorption step only.

Table 2: Rate constants J (min^{-1}) obtained for the photolysis reactions of 5 BSOA markers.

BSOA markers	J (min^{-1})
Terpenylic acid	$< (1.0 \pm 0.8) \times 10^{-4}$
<i>Cis</i> -pinonic acid	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
Pinic acid	$< (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
MBTCA	$(6.2 \pm 0.7) \times 10^{-4}$
β -caryophyllinic acid	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$

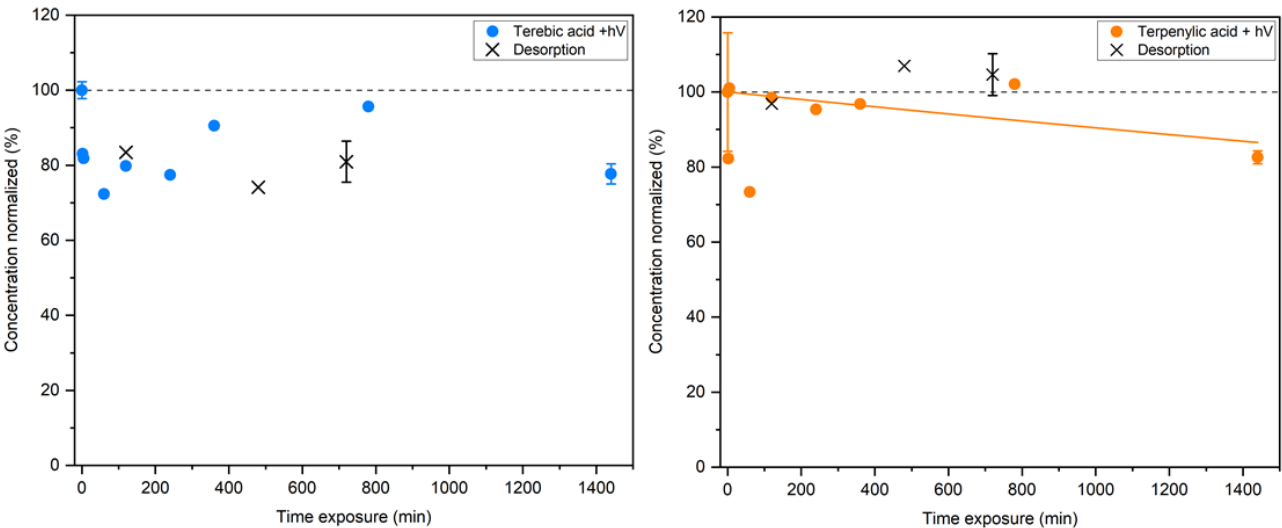


Figure S2: Variation of the normalized terebic acid (left) and terpenylic acid (right) concentrations by desorption ($N = 5$) and light exposure ($N = 10$). Error bars represent standard deviations.

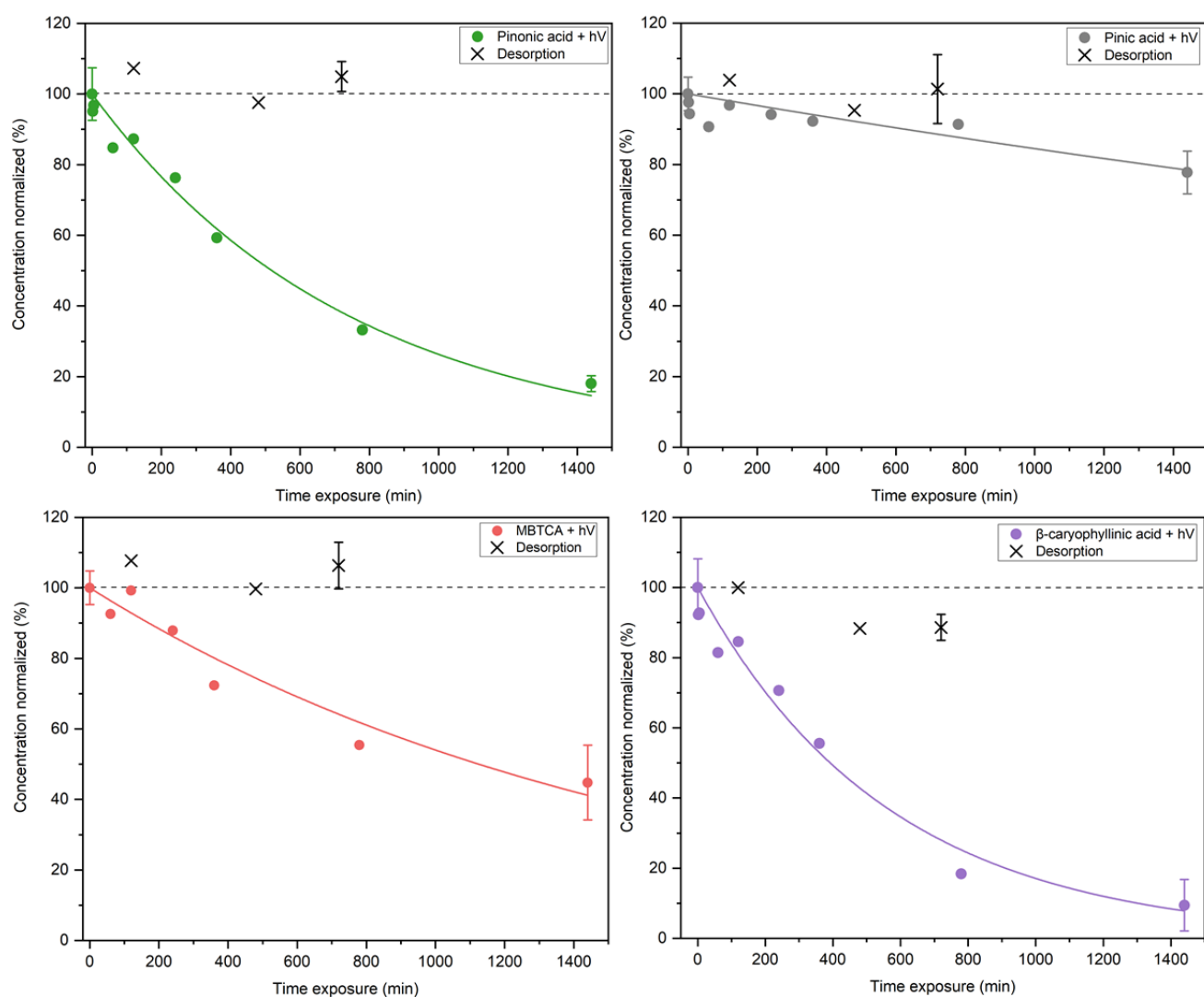


Figure 1: Decay of the normalized *cis*-pinonic acid (top-left), pinic acid (top-right), MBTCA (bottom-left) and β-caryophyllinic acid (bottom-right) concentrations ($N = 10$) as a function of light exposure (at 765 W.m^{-2}). Desorption experiments (i.e. without light exposure) are indicated by black crosses ($N = 5$). Error bars represent the standard deviations only.

To our knowledge, this is the first study on the photolysis of carboxylic acids adsorbed on silica particles. Therefore, no reported study allows us to easily compare our results.

Lignell et al. (2013) studied the *cis*-pinonic acid direct photolysis in the ultraviolet tropospheric window (280–400 nm) and showed that a Norrish type I reaction (α -C-C bond cleavage excited at singlet or triplet states) would yield minor products. The Norrish type II (intramolecular abstraction of a γ -hydrogen atom) of the compound would lead to the formation of possible isomers like limononic acid. This was also confirmed by **Amorim et al. (2020)**, reporting the efficiency of the direct photolysis of *cis*-pinonic acid. **Aljawhary et al. (2016)** showed that the lifetime of *cis*-pinonic acid during its photolysis, related to its

reactivity with OH, was 3.8 h in their experiments (performed in the aqueous phase), corresponding to an atmospheric lifetime of approximately 27 h. Meanwhile, **Enami and Sakamoto (2016)** studied the reactivity at the air/water interface of *cis*-pinonic acid. They showed that its photolysis was very rapid and leads to the formation of many products, 70% of which being re-emitted into the gas phase.

Concerning pinic acid, **Amorim et al. (2020)** shown that, contrary to the *cis*-pinonic acid, the pinic acid did not undergo direct photolysis in their system, which is rather consistent with this study, carried out with coated particles (**Figure 1**).

3.2. OH reaction

Kinetics of the reactions of 6 BSOA markers with OH radicals have been investigated at different exposure times: 0, 3, 7, 12, 22, 35, and 45 min. Decay of the variations of their normalized concentrations within time are presented in **Figures 2 and S3**.

For the most reactive markers with OH, i.e. *cis*-pinonic and pinic acids, additional experiments were conducted at shorter times (i.e. 30 s and 1, 2, 3, and 5 min). In these cases, *cis*-pinonic and pinic acid reactivities were also investigated using individually coated particles. As marker particulate concentrations were higher in individually coated particle than those in the particle mixture (see Section 2.3), only 5 mg of such particles were used. Results obtained confirm the high consistency between both types of experiments, within uncertainties on concentration measurements.

Second-order rate constants (k^{II}) for the OH reactions of *cis*-pinonic acid and pinic acid were respectively equal to $(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 293 K, and reactions were completed after 7 and 12 minutes, respectively. These values were determined for an OH concentration of $1.3 \times 10^{12} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$, at 65 % humidity.

Desorption and reactivity experiments with NO₂, used here in excess as the source of OH (**Figures 2 and S3**) were conducted for a 45 min exposure time and results show that there was no very significant difference from initial concentrations obtained at t_0 , within uncertainties, indicating their negligible impact on the fate of each marker.

Lai et al. (2015) reported a study on the heterogeneous kinetics of *cis*-pinonic acid with OH radicals under different environmental conditions. In this study, instead of using particles, a

dry film of *cis*-pinonic acid was prepared then placed on a disk to investigate the kinetics. The second order rate constant k^{II} was determined to be equal to $(6.2 \pm 1.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, at 298 K and 40% humidity. This value is much larger than the one measured in our study. Such a difference may be explained by the different experimental conditions (dry film against coated particles), the methodologies used to measure the kinetics (relative rate in Lai's work against absolute rate measurements here) or the source and the calibration of the OH initial concentration (absolute in our work compare to a relative OH calibration using salicylic acid).

To our knowledge, there is no other study reported on the heterogeneous reactivity of one of the 5 other acids with OH that would allow us to compare our results. It is nevertheless interesting to look at the few works reporting studies on the gas- or aqueous- phase reactions of these compounds. When studying the formation of MBTCA via the gas-phase oxidation of *cis*-pinonic acid, **Müller et al. (2012)** estimated that the rate constants for the reaction of OH with *cis*-pinonic acid was ranging from 0.1×10^{-12} to $4.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, depending on the site of hydrogen abstraction by OH radicals. As quoted by the authors, such estimation based on the sum of partial site-rate coefficients is subject to very large uncertainties. In the work of **Amorim et al. (2020)**, performed in the aqueous phase, the rate constants k^{II} for the reactions of pinic and *cis*-pinonic acids with OH were measured equal to 2.8×10^{-12} to $4.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and to 3.5×10^{-12} to $6.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively, depending on the pH values. If the rate constants measured at the gas/particle interface in this work are much lower (by a factor around 300) than those determined in the aqueous phase, it can be noted that *cis*-pinonic acid reacts approximately 30% faster than pinic acid with OH in both cases. These results should be compared with those recently published by **Blaziak et al. (2024)**, which demonstrated the significant variability in the lifetime of pinic acid, fluctuating in aqueous phase between several hours and seconds, depending on the experimental conditions. As described in the work of **Amorim et al. (2021)**, the H-abstraction by a OH radical can occur at different reactive sites of the pinic acid molecule. This leads to the formation of peroxy radicals (RO_2), which then react with a hydroperoxy radical (HO_2), resulting in the formation of several isomers of hydroperoxides (ROOH). Depending on the reaction pathway, a wide variety of products is generated, which will ultimately lead to the formation of norpinic acid and MBTCA.

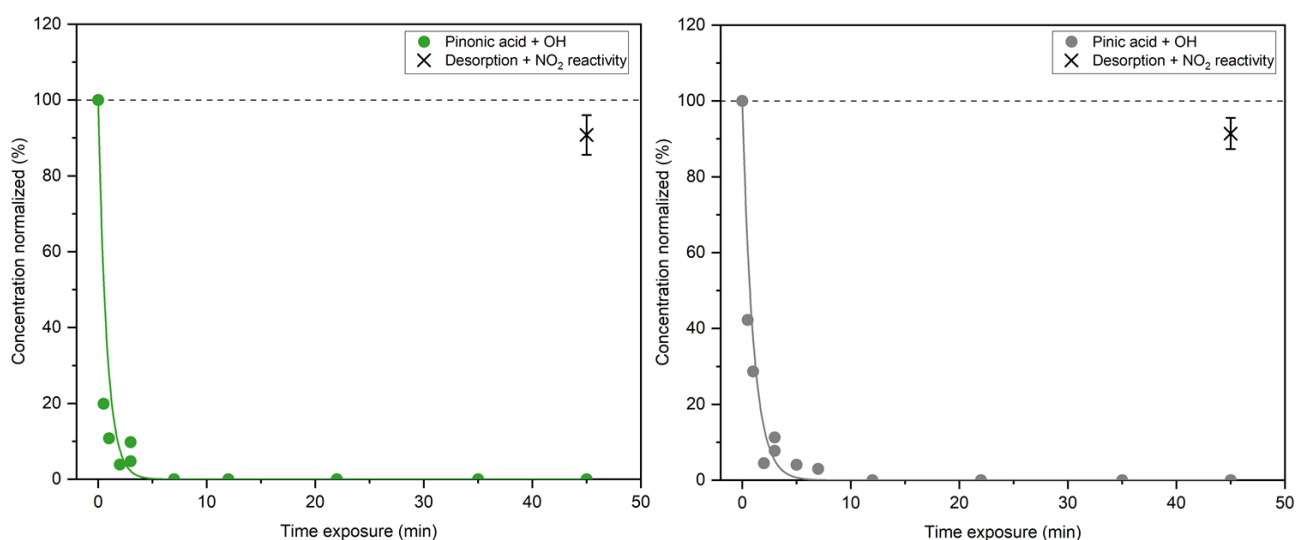


Figure 2: Decays of the normalized *cis*-pinonic acid (left, $N = 11$) and pinic acid (right, $N = 11$) concentrations as a function of OH exposure. Desorption experiments in the presence of He/ NO_2 are indicated by black crosses ($N = 3$). Error bars represent the standard deviations from triplicates.

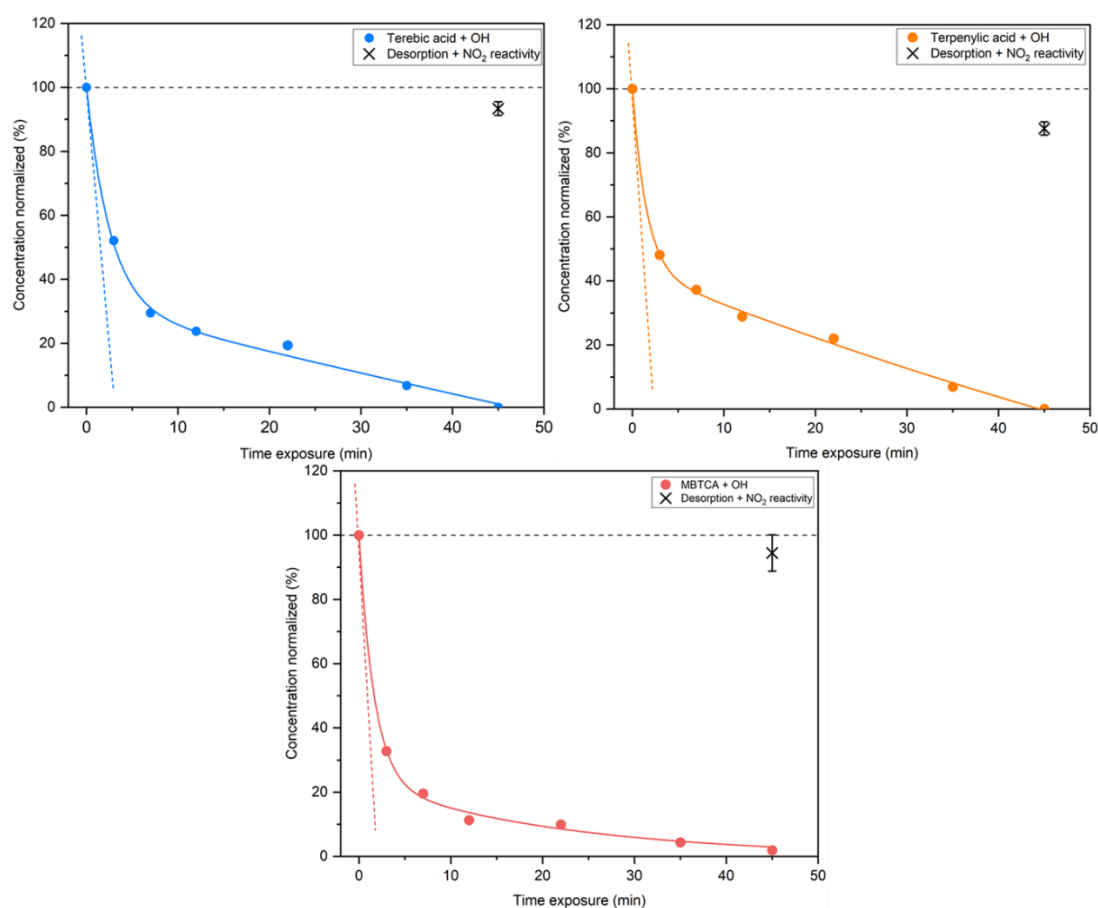


Figure S3: Variation of the normalized terebic acid (top-left, $N = 7$), terpenylic acid (top-right, $N = 7$) and MBTCA (bottom, $N = 7$) concentrations, as a function of OH exposure. Desorption experiments in the presence of NO_2 are indicated by black crosses ($N = 3$). The dotted blue, orange and red lines represent the tangents at t_0 . Error bars represent standard deviations from triplicates.

Reactions of OH with terebic, terpenylic acids and MBTCA were almost - or all - completed after 45 minutes, meaning that they are reacting more slowly than *cis*-pinonic and pinic acids (for the same initial OH concentration value). Unlike the previous cases, the observed kinetics could not be fitted using a simple exponential function, highlighting a more complex process involving either OH or other radicals, or a new formation of the acids along the exposure time. This is particularly the case of the terpenylic acid, generating in fine as a secondary source, both terebic and 2-hydroxyterpenyl acids, when reacting with OH (Kahnt et al., 2014). Similarly, MBTCA is generated through the OH-oxidation of *cis*-pinonic acid and such a secondary formation may participate to the shape of the MBTCA decay within OH exposure time when studying the reactivity of coated particle mixtures.

Considering that the first part of the decays determines more specifically the main kinetic information of the reaction of OH with each acid, as it corresponds to the fastest processes, the pseudo-first-order rate constants of terebic acid, terpenylic acid, and MBTCA were determined from the slopes of the tangents (red, blue, and orange dotted lines in **Figure S3**) at t_0 and are reported in **Table 3**. Even though there is logically a larger uncertainty on these kinetic data (compared to the cases of pinonic and pinic acids), these constants correspond to the maximum reaction rate of each marker with OH and allow to calculate lower limits of their corresponding lifetime.

Table 3: Rate constants (k'') for OH-initiated reactions of 5 biogenic SOA markers.

BSOA markers	k'' ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Terebic acid	$< (5.5 \pm 0.2) \times 10^{-15}$
Terpenylic acid	$< (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-14}$
<i>Cis</i> -pinonic acid	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-14}$
Pinic acid	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-14}$
MBTCA	$< (7.6 \pm 0.1) \times 10^{-15}$

Florou et al. (2024) reported very recently a study on the gas-phase oxidation of terebic acid. First, they observed that the concentration of particulate terebic acid was reduced significantly after its exposure to OH. They suggested that this was due to the importance of the fragmentation pathways during the gas-phase oxidation of terebic acid: as terebic acid was rapidly evaporating from the particulate phase in order to replace the part that reacted in the gas-phase (as a feedback in the equilibrium). Their experiments suggested that particulate terebic acid could have a lifetime of hours in the ambient atmosphere due to its

gas-phase reaction with OH and because of its semi-volatile nature, and hence that it is a rather poor quantitative tracer of monoterpene SOA formation.

MBTCA was first identified as a tracer in 2007 by **Szmigielski et al.** and its reactivity has been little studied since. **Aljawhary et al. (2016)** confirmed that MBTCA is a very relevant tracer for determining aerosol aging, as it is derived from the oxidation of two compounds ($C_{10}H_{14}O_5$ and $C_{10}H_{14}O_6$) formed during the OH-initiated photolysis of pinonic acid. Under the conditions of their study, the lifetime of MBTCA in the aqueous phase was 41 h, which would correspond to an atmospheric lifetime approximately 7 times higher, i.e. around 12 days. A recent work by **Blaziak et al. (2024)** shown that its atmospheric lifetime — when exposed to the OH radical — was consistently less than 90 min, regardless of the experimental conditions and the aqueous fraction in which it was present (fog, cloud, rain). However, they observed that this reaction occurred at a slower rate compared to other terpenic organic acids, such as pinic acid and norpinonic acid, which is very consistent with our observations. This difference is attributed to the absence of a methyl group and the additional protection conferred to the chemical structure by the carboxyl groups. They also showed that for higher acidity, i.e. low acid conversion, their reactivity is low, in agreement with **Amorim et al. (2020)**. More, under basic conditions (pH = 8), **Amorim et al. (2021)** showed that the yield of MBTCA formation following the photo-oxidation of pinic acid was 2 times higher than under acidic conditions (pH = 2), varying from 5.0% to 2.6%, respectively.

Under our experimental conditions, the OH concentration turned out to be too high to determine β -caryophyllinic acid reactivity. The reaction rate was so fast in our system that its reaction constant could not be determined, even though new experiments were conducted with exposure times ranging from 10 seconds to 1 minute, and considering that no controlled dilution of OH (with enough accuracy) was possible in lower concentration range, using our experimental set-up. Unfortunately, even with the shortest exposure time, the β -caryophyllinic acid could no more be detected on model particles. This very rapid reaction may be explained by the probable addition of OH radical to the C=C bond of the particulate β -caryophyllinic acid. Note that the desorption (in the presence of only He/NO₂) of particulate β -caryophyllinic acid under our experimental conditions was no more than 15% (within uncertainties) after 45 min.

If there is no study reported on the β -caryophyllinic acid reactivity, few studies have been reported on the β -caryophyllonic acid, a mono acid which present large structural similarities (but a methyl instead of a OH) with it. The reaction of β -caryophyllonic acid with OH was studied in the aqueous phase by **Witkowski et al. (2019a)**. Its atmospheric lifetime was

estimated to be between 24 min and 1.5 h, depending on the pH values. The addition of OH to the terminal C=C bond of the β -caryophyllonic acid leads to the formation of keto- β -caryophyllonic acid as well as the associated hydroxy-hydroperoxide complex related to this compound. Other products, oxygenated derivatives of β -caryophyllonic acid, were generated and exhibited a much higher O/C ratio than that of the parent compound, highlighting the ageing of aerosols (Witkowski et al., 2019a; Sun et al., 2024).

3.3. Ozonolysis

Marker-coated silica particles were exposed to ozone at different exposure times between 1 and 60 min. As expected, due to their chemical structures (absence of a C=C double bond leading ozonide formation impossible), terebic acid, terpenylic acid, *cis*-pinonic acid, pinic acid, and MBTCA did not react with ozone (**Figures S4**), whatever its concentration under our experimental conditions. This is also totally consistent with a previous study in the aqueous phase by Nepotchatykh and Ariya (2002), who reported a reaction rate constant for the pinic acid with ozone of $4.15 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at room temperature, concluding that ozonolysis is not a significant removal pathway for carboxylic acids.

For an ozone concentration of $7.8 \times 10^{14} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$, only the β -caryophyllinic acid reacted with ozone, but the observed reaction was too fast to measure properly its rate constant. After ozone concentration dilution (down to $6.0 \times 10^{12} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$), a second order rate constant (k^{II}) for the heterogeneous reaction (β -caryophyllinic acid + O₃) at the gas/particle interface (**Figure 3**) was determined to be $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, at 295 K. Desorption experiments were carried out in a pure nitrogen flow rate, at three different exposure times: 10, 30, and 60 min. Again, no very significant difference was observed from initial concentrations obtained at t_0 , within uncertainties due to measurement variability, indicating the negligible impact of desorption of β -caryophyllinic acid on its loss by OH reaction.

This is to our knowledge the first kinetic measurement of the reaction of ozone with β -caryophyllinic acid, whatever the phase. Van Eijck et al. (2013) reported an atmospheric chamber study on the particulate oxidation products from the ozonolysis of β -caryophyllene reaction. Five products were identified: the β -caryophyllinic acid, the β -caryophyllonic acid, the 3,3-dimethyl-2-(3-oxobutyl)cyclobutanecarboxylic acid, the β -nocaryophyllonic acid, and the 2-(2-carboxyethyl)-3,3-dimethylcyclobutanecarboxylic acid. If no kinetics data were proposed in this work, it can be noted that β -caryophyllinic acid exhibited the lowest product

yield (defined in their study as the total amount of acid formed minus the amount of acid loss by further reactions) in the reaction chamber experiments, which is consistent with its possible further fast reactions with ozone or OH in their system.

As in the previous case of OH, it is interesting to compare its reactivity with a close compound, the β -caryophyllonic acid, for which the ozone reactivity has been studied. In the work of **Witkowski et al. (2019b)**, the rate constant for the ozonolysis of β -caryophyllonic acid ranged from 8.0×10^{-16} to $9.9 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, for an ozone concentration of $8.5 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$. As the chemical structure of this compound presents large similarities with that of β -caryophyllinic acid, it can be concluded that our results are very consistent with this study.

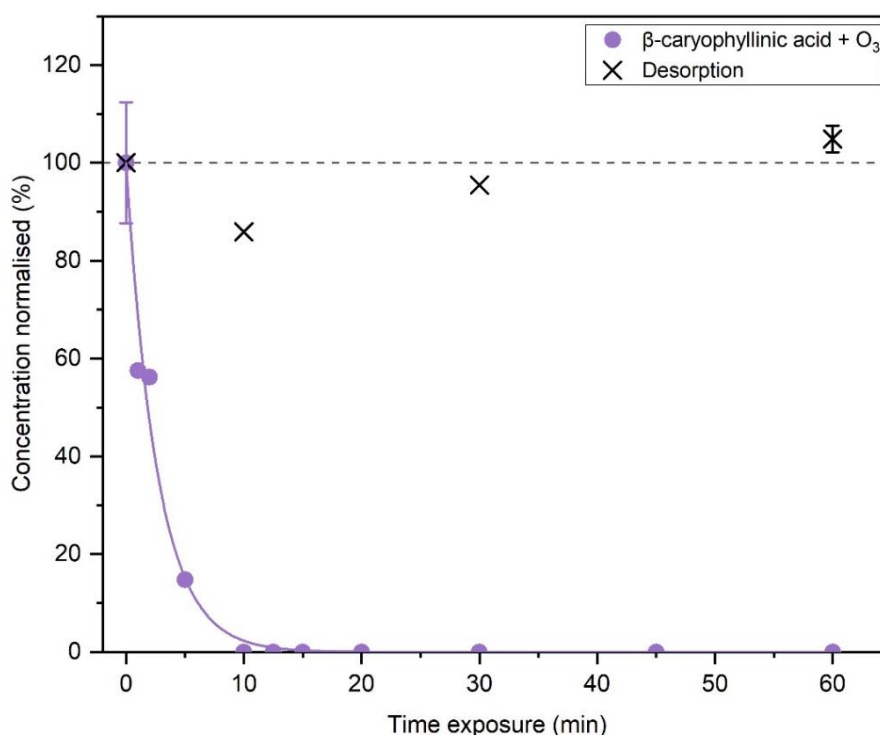


Figure 3: Decay of the normalized concentration of β -caryophyllinic acid adsorbed on silica particles ($N = 13$) and exposed to ozone at different reaction times. Desorption experiments (in a pure nitrogen flow; $N = 6$) are indicated by black crosses. Error bars represent the standard deviations.

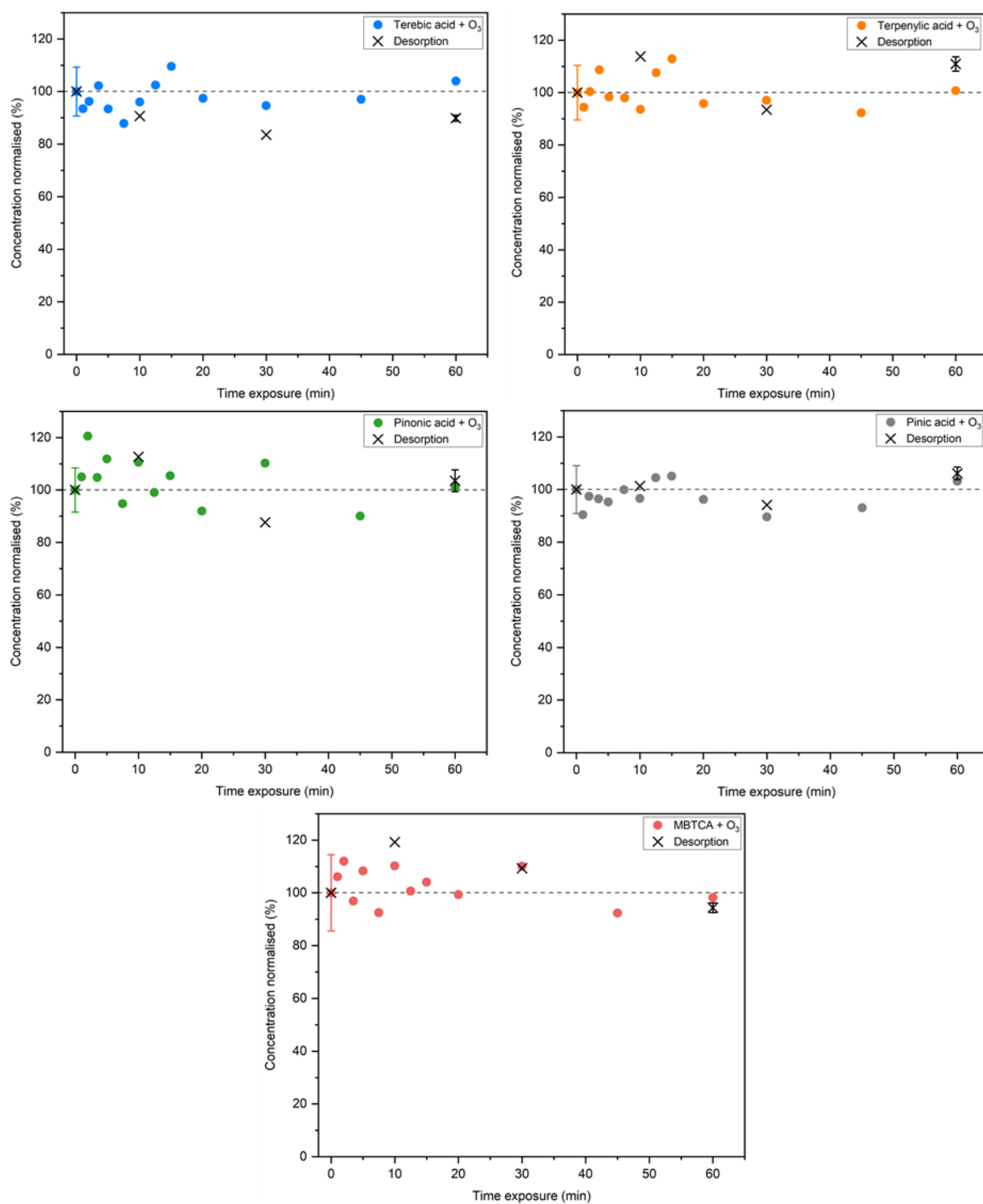


Figure S4: Variation of the normalized terebic acid (top-left), terpenylic acid (top-right), *cis*-pinonic acid (middle-left), pinic acid (middle-right) and MBTCA (bottom) concentrations by desorption ($N = 6$) and ozone exposure ($N = 15$). Error bars represent standard deviations from triplicates.

3.4 Atmospheric implications

Atmospheric lifetimes for polar semi-volatile organic compounds like the carboxylic acids studied in this work, selected as potential tracers of SOA formation and fate, should include the contribution of their fate through gaseous phase processes (for their volatile fraction), aqueous phase reactions (depending on relative humidity and on the pH of the condensed phase of the aerosol) and heterogeneous processes at the gas/particle interface. According to **Witkowski et al. (2023)**, the *cis*-pinonic acid atmospheric lifetime depends on the water content of aerosols as well as the environment where the acid is formed and reacts, since the concentrations of oxidants vary between rural and urban environments. They estimated that the lifetime of *cis*-pinonic acid may fluctuate between several minutes and a few weeks, highlighting the difficulty in proposing robust atmospheric lifetimes and considering the choice of a tracer to represent different sources and oxidation processes in different environments. Therefore, the lack of information about the atmospheric reactivity of most of these compounds leads us to consider the lifetimes determined in this study only as upper limit values.

The atmospheric lifetimes associated to the heterogeneous reactions of the six particulate markers, i.e. the terebic, terpenylic, *cis*-pinonic, pinic, 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic and β -caryophyllinic acids were derived from both experimental reaction rate constants measured at the gas/particle interface in this work and typical atmospheric oxidant concentrations. The total lifetime of each marker was then derived from the following equation (**Eq1**) and is reported in **Table 4**:

$$\tau_{(tot)} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{(hv)}} + \frac{1}{\tau_{(OH)}} + \frac{1}{\tau_{(O_3)}}} \quad (\text{Eq1})$$

As photolysis is a first-order process, the related atmospheric lifetimes of each marker, measured thanks to the solar simulator, were simply calculated considering the equation (**Eq2**):

$$\tau_{(hv)} = \frac{1}{J_{marker}} \quad (\text{Eq2})$$

where J is the photolysis rate constant (in time⁻¹).

Table 4: Atmospheric lifetimes (in min, hours or days) related to the heterogeneous processes of the 6 studied biogenic SOA markers. Values for the total lifetimes of terebic, terpenylic and pinic acids represent lower limits whereas that of β -caryophyllinic acid is an upper limit.

Markers	Lifetimes related to heterogeneous processes			TOTAL τ
	O ₃	h ν	OH	
Terebic acid	-	-	> 2107 d	> 2107 d
Terpenylic acid	-	> 4.8 d	> 637 d	> 4.8 d
<i>Cis</i> -pinonic acid	-	8.6 h	722 d	8.6 h
Pinic acid	-	> 2.9 d	935 d	> 2.8 d
MBTCA	-	19.0 h	> 1518 d	19.0 h
β -caryophyllinic acid	12 – 18 min	7.0 h	see text	< 14.3 min

Photolysis appears in this study the fastest degradation process (except for β -caryophyllinic acid) for the marker-coated particles. Note that regarding the gas-phase, **Eger et al. (2021)** reported a complete study on the atmospheric implications of the photolysis of another carboxylic acid, i.e. the pyruvic acid, showing the importance of photolysis as one of its major sinks in the boundary layer, with a mean lifetime of (2 ± 0.5) h.

The lifetimes related to the OH-initiated oxidation of markers were calculated from the pseudo-first-order rate constants measured in this work, assuming a global average concentration of hydroxyl radicals of 1.0×10^6 molecule.cm⁻³ in the atmosphere (**Lawrence et al., 2001; Bloss et al., 2005**). These values, on the order of several hundred days, indicate that despite certain uncertainties, the stability of these compounds through heterogeneous reactions with hydroxyl radicals has been demonstrated. Although it has been many times demonstrated in the literature that heterogeneous reactions of particulate organics with OH may be slow (e.g. **Esteve et al., 2004; Miet et al., 2009; Mattei et al., 2019**), such observation is very far from the results reported by **Lai et al. (2015)** (as discussed in the section 3.2), where the average lifetime of *cis*-pinonic acid associated to its heterogeneous reaction with OH radicals was determined to be (2.3 ± 0.3) days, or by **Wang et al. (2025)**, who determined that the lifetimes of *cis*-pinonic and pinic acids ranged between 1 hour and 11 hours, depending on the relative humidity in their system.

Due to experimental constrains, it was not possible to investigate the reactivity of β -caryophyllinic acid with OH (see section 3.2). However, assuming that β -caryophyllinic and β -caryophyllonic acids present similar reactivities with OH, a fast reaction rate constant in

the range ($10^{-12} - 10^{-10}$) $\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ would lead to an associated lifetime of 12 d – 3 h, much longer anyway compared to its loss through ozonolysis.

β -caryophyllinic acid was the only marker reacting with ozone. Its related lifetime was determined considering two different O_3 concentrations: the longer lifetime was calculated using an annual average atmospheric ozone concentration of 36.5 ppb (i.e. 9.0×10^{11} $\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$) (Guion et al., 2023; Ferreti et al., 2024; Real et al., 2024), while the shorter was calculated based on a O_3 concentration of 55.1 ppb (i.e. 1.3×10^{12} $\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$), representative of levels reached during a heatwave episode (Guion et al., 2023). For the other acids, the heterogeneous reaction rate constants resulting from this work allowed for an estimation of a global lifetime for each marker (or only lower limits in the case of terebic, terpenylic and pinic acids). Among the six markers studied in this work, the β -caryophyllinic acid exhibited the shortest lifetime, followed by *cis*-pinonic acid, MBTCA, pinic acid, terpenylic acid, and terebic acid. This is consistent with the observations of Van Eijck et al. (2013), who reported that one of the major carboxylic acids as oxidation products from β -caryophyllene in ambient air samples (in Hyytiälä during the HUMPPA campaign) was the β -nocaryophyllonic acid, with concentrations generally higher than those of β -caryophyllinic acid, suggesting that β -nocaryophyllonic acid could be more suitable as a tracer compound for β -caryophyllene secondary organic aerosol formation.

As a result of this work, it can be noted that the usual assumption, based on the argument that chemical compounds presenting structural similarities (like carboxylic acids here) may display similar reaction rate constant values, implying that organic aerosol compounds can be lumped to one single or only few compounds in three-dimensional chemical transport models to reduce model complexity is not verified.

It was beyond the scope of this study to present more than a detailed investigation of the stability of the present markers towards some of the main atmospheric degradation processes, as almost no mechanistic information was available in the literature on heterogeneous reactions of BSOA markers. In a next step, it will be interesting to assess the importance of NO_3 heterogeneous reactivity, and for instance to check whether chemical mechanisms will rely on gaseous phase-like reactions involving radical intermediates or if the reactions take place primarily on the surfaces. Additional work (including theoretical approaches) will be necessary to carefully describe step-by step oxidation products and mechanisms involved in the heterogeneous reactions of carboxylic acids in the atmosphere. Finally, the importance of the choice and properties (size, specific area, hygroscopicity) of

selected model particles will be assessed using different models like well-characterized carbonaceous particles, to be ultimately confronted to real BSOA particles collected on the field.

In summary, this work is the first study providing new kinetical parameters describing the stability of some widely used biogenic SOA tracers, by investigating the heterogeneous photolysis and reactivity of six carboxylic acids with OH and O₃. In contrast to terebic, terpenylic and pinic acids, which display a sufficient stability, that of β -caryophyllinic acid, *cis*-pinonic acid and MBTCA, especially against photolysis or ozonolysis processes, the stability of these compounds is not sufficient to consider them as good atmospheric tracers of biogenic secondary organic aerosols.

It remains many uncertainties in studying the stability of biogenic SOA tracers or markers. As seen above, many studies present contrasted results, demonstrating the need of further investigation of the reactivity of such compounds in laboratory. So far, the comparison between measurements of gaseous and particulate species in ambient air at different specific sites and the concentrations calculated by chemistry-transport models used to simulate air quality or climate change has shown, for example, that the secondary fraction of organic aerosols is often underestimated by the models (**Lane et al., 2008; Barsanti et al., 2013; Lanzafame et al., 2022**). The parameterization of the lifetimes determined in this work could help to improve aerosol source attribution methods by integrating these new information into models.

Author Contributions

P.P.: writing–original draft, writing–review and editing, methodology, investigation, formal analysis, conceptualization. J.L.: methodology, investigation, formal analysis, conceptualization. P.-M F.: methodology, investigation, formal analysis, conceptualization. E.G.: methodology, investigation. H.B.: methodology, investigation. E.P.: writing–review and editing, methodology, investigation, formal analysis, conceptualization, supervision, project administration. E.V.: writing–review and editing, methodology, investigation, formal analysis, conceptualization, supervision, project administration. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

The authors wish to thank the University of Bordeaux for its financial support of the PhD grant of Pauline Pouyes. Dr. Mahmoud Idir and Dr. Véronique Daële (from ICARE, CNRS Orléans, France) and Prof. Dr. Thorsten Hoffmann (Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany) are gratefully acknowledged for the loan of the Nd-YAG laser during the study and for providing the β -caryophyllinic acid standard, respectively. Karyn Le Menach (from EPOC UMR 5805 CNRS – Univ. Bordeaux, France) is gratefully acknowledged for her help in analytical developments.

References

- Aljawhary, D., Zhao, R., Lee, A.K.Y., Wang, C., Abbatt, J.P.D., **2016**. Kinetics, Mechanism, and Secondary Organic Aerosol Yield of Aqueous Phase Photo-oxidation of α -Pinene Oxidation Products. *J. Phys. Chem. A* 120, 1395–1407. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06237>
- Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., **2023**. Offline analysis of secondary formation markers in ambient organic aerosols by liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1702, 464092. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464092>
- Amorim, J.V., Wu, S., Klimchuk, K., Lau, C., Williams, F.J., Huang, Y., Zhao, R., **2020**. pH Dependence of the OH Reactivity of Organic Acids in the Aqueous Phase. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12484–12492. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03331>
- Amorim, J.V., Guo, X., Gautam, T., Fang, R., Fotang, C., Williams, F.J., Zhao, R., **2021**. Photo-oxidation of pinic acid in the aqueous phase: a mechanistic investigation under acidic and basic pH conditions. *Environ. Sci.: Atmos.* 1, 276–287. <https://doi.org/10.1039/D1EA00031D>
- Anioł, E., Szlag, B., Kula, D., Ignar, S., **2022**. The impact of air quality and meteorological conditions including visibility on tourism: the case of Zakopane (Poland). *ZN SGSP* 84, 31–53. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0016.1800>
- Atkinson, R., Arey, J., **2003**. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Barsanti, K.C., Carlton, A.G., Chung, S.H., **2013**. Analyzing experimental data and model parameters: implications for predictions of SOA using chemical transport models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 12073–12088. <https://doi.org/10.5194/acp-13-12073-2013>
- Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O., Schnaiter, M., **2008**. Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany. *Atmospheric Environment* 42, 989–998. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.017>
- Beres, N.D., Lapuerta, M., Cereceda-Balic, F., Moosmüller, H., **2020**. Snow Surface Albedo Sensitivity to Black Carbon: Radiative Transfer Modelling. *Atmosphere* 11, 1077. <https://doi.org/10.3390/atmos11101077>

- Bergin, M.H., Greenwald, R., Xu, J., Berta, Y., Chameides, W.L., **2001**. Influence of aerosol dry deposition on photosynthetically active radiation available to plants: A case study in the Yangtze Delta Region of China. *Geophysical Research Letters* 28, 3605–3608. <https://doi.org/10.1029/2001GL013461>
- Błaziak, A., Schaefer, T., Rudziński, K., Herrmann, H., **2024**. Photo-Oxidation of α -Pinene Oxidation Products in Atmospheric Waters – pH- and Temperature-Dependent Kinetic Studies. *J. Phys. Chem. A* 128, 4507–4516. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c02075>
- Bloss, W.J., Evans, M.J., Lee, J.D., Sommariva, R., Heard, D.E., Pilling, M.J., **2005**. The oxidative capacity of the troposphere: Coupling of field measurements of OH and a global chemistry transport model. *Faraday Discuss.* 130, 425. <https://doi.org/10.1039/b419090d>
- Burkhardt, J., Grantz, D.A., **2017**. Plants and Atmospheric Aerosols. In: Cánovas, F.M., Lüttge, U., Matyssek, R. (Eds.), *Progress in Botany Vol. 78. Springer International Publishing*, Cham, pp. 369–406. https://doi.org/10.1007/124_2016_12
- Cai, M., An, C., Guy, C., **2021**. A scientometric analysis and review of biogenic volatile organic compound emissions: Research hotspots, new frontiers, and environmental implications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149, 111317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111317>
- Cazaunau, M., Le Ménach, K., Budzinski, H., Villenave, E., **2010**. Atmospheric Heterogeneous Reactions of Benzo(a)pyrene. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 224, 1151–1170. <https://doi.org/10.1524/zpch.2010.6145>
- Chowdhury, S., Pozzer, A., Haines, A., Klingmüller, K., Münzel, T., Paasonen, P., Sharma, A., Venkataraman, C., Lelieveld, J., **2022**. Global health burden of ambient PM_{2.5} and the contribution of anthropogenic black carbon and organic aerosols. *Environment International* 159, 107020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.107020>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., **2007**. Hydroxydicarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of α -Pinene. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/es0620181>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Wang, W., Shalamzari, M.S., Maenhaut, W., **2013**. Tracers for Biogenic Secondary Organic Aerosol from α -Pinene and Related Monoterpenes: An Overview, in: Barnes, I., Rudziński, K.J. (Eds.), *Disposal of Dangerous Chemicals in Urban Areas and Mega Cities, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer Netherlands, Dordrecht*, pp. 227–238. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5034-0_18
- Docherty, K.S., Stone, E.A., Ulbrich, I.M., DeCarlo, P.F., Snyder, D.C., Schauer, J.J., Peltier, R.E., Weber, R.J., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Grover, B.D., Eatough, D.J., Jimenez, J.L., **2008**. Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1). *Environ. Sci. Technol.* 42, 7655–7662. <https://doi.org/10.1021/es8008166>
- Eger, P.G., Vereecken, L., Sander, R., Schladen, J., Sobanski, N., Fischer, H., Karu, E., Williams, J., Vakkari, V., Petaja, T., Lelieveld, J., Pozzer, A., Crowley, J.N., **2021**. Impact of pyruvic acid photolysis on acetaldehyde and peroxy radical formation in the boreal forest : theoretical calculations and model results. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 14333–14349. <https://doi.org/10.5194/acp-21-14333-2021>
- Enami, S., Sakamoto, Y., **2016**. OH-Radical Oxidation of Surface-Active *cis*-Pinonic Acid at the Air–Water Interface. *J. Phys. Chem. A* 120, 3578–3587. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01261>

- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., **2003**. Heterogeneous Reactivity of OH Radicals with Phenanthrene. *Polycyclic Aromatic Compounds* 23, 441–456. <https://doi.org/10.1080/714040938>
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., **2004**. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 µm calibrated graphite particles. *Atmospheric Environment* 38, 6063–6072. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.05.059>
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., **2006**. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment* 40, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.053>
- Farmer, D.K., Boedicker, E.K., DeBolt, H.M., **2021**. Dry Deposition of Atmospheric Aerosols: Approaches, Observations, and Mechanisms. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 72, 375–397. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090519-034936>
- Ferretti, M., Cailleret, M., Haeni, M., Trotsiuk, V., Apuhtin, V., Araminiene, V., Buriánek, V., Cecchini, S., Dalstein-Richier, L., Hůnová, I., Jakovljević, T., Kaoukis, K., Neirynck, J., Nicolas, M., Prescher, A.-K., Novotný, R., Pavlendova, H., Potočić, N., Rupel, M., Russ, A., Stakénas, V., Verstraeten, A., Vollenweider, P., Zlindra, D., Pitar, D., Calatayud, V., Gottardini, E., Schaub, M., **2024**. The fingerprint of tropospheric ozone on broadleaved forest vegetation in Europe. *Ecological Indicators* 158, 111486. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2023.111486>
- Florou, K., Błaziak, A., Jorga, S., Uruci, P., Vasilakopoulou, C.N., Szmigielski, R., Pandis, S.N., **2024**. Properties and Atmospheric Oxidation of Terebic Acid Aerosol. *ACS Earth Space Chem.* <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.4c00201>
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., **1995**. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100, 8873. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- Guion, A., Turquety, S., Cholakian, A., Polcher, J., Ehret, A., Lathièrre, J., **2023**. Biogenic isoprene emissions, dry deposition velocity, and surface ozone concentration during summer droughts, heatwaves, and normal conditions in southwestern Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 23, 1043–1071. <https://doi.org/10.5194/acp-23-1043-2023>
- Han, L., Zhao, P., Zetzsch, C., **2021**. Heterogeneous Reaction of OH Radicals with Terbutylazine on Self-synthesized Silica Particles in an Aerosol Smog Chamber at Different Temperatures. *Aerosol Sci. Eng.* 5, 451–459. <https://doi.org/10.1007/s41810-021-00114-5>
- Hao, Y., Niu, X., Wang, J., **2021**. Impacts of haze pollution on China's tourism industry: A system of economic loss analysis. *Journal of Environmental Management* 295, 113051. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113051>
- Hems, R.F., Schnitzler, E.G., Bastawrous, M., Soong, R., Simpson, A.J., Abbatt, J.P.D., **2020**. Aqueous Photoreactions of Wood Smoke Brown Carbon. *ACS Earth Space Chem.* 4, 1149–1160. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00117>
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., **2010**. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals: levoglucosan stability in aerosol. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a–n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GL043088>
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., **2010**. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environ. Sci. Technol.* 44, 694–699. <https://doi.org/10.1021/es902476f>

- Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Friedrich, R., **2017**. Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 7683–7701. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7683-2017>
- Ibanez, S., Dötterl, S., Anstett, M.-C., Baudino, S., Caissard, J.-C., Gallet, C., Després, L., **2010**. The role of volatile organic compounds, morphology and pigments of globeflowers in the attraction of their specific pollinating flies. *New Phytologist* 188, 451–463. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03317.x>
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., **2009**. *Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere*. *Science* 326, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., **2005**. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053–1123. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>
- Kehrwald, N., Zangrando, R., Gabrielli, P., Jaffrezo, J.-L., Boutron, C., Barbante, C., Gambaro, A., **2012**. Levoglucosan as a specific marker of fire events in Greenland snow. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 64, 18196. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.18196>
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., Chu, B., He, H., **2015**. Heterogeneous Kinetics of *cis*-Pinonic Acid with Hydroxyl Radical under Different Environmental Conditions. *J. Phys. Chem. A* 119, 6583–6593. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01321>
- Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N., **2008**. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. *Atmospheric Environment* 42, 7439–7451. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.026>
- Lanzafame, G.M., Bessagnet, B., Srivastava, D., Jaffrezo, J.L., Favez, O., Albinet, A., Couvidat, F., **2022**. Modelling aerosol molecular markers in a 3D air quality model: Focus on anthropogenic organic markers. *Science of The Total Environment* 835, 155360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155360>
- Lanzafame, G.M., Srivastava, D., Favez, O., Bandowe, B.A.M., Shahpoury, P., Lammel, G., Bonnaire, N., Alleman, L.Y., Couvidat, F., Bessagnet, B., Albinet, A., **2021**. One-year measurements of secondary organic aerosol (SOA) markers in the Paris region (France): Concentrations, gas/particle partitioning and SOA source apportionment. *Science of The Total Environment* 757, 143921. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143921>

- Lawrence, M.G., Jöckel, P., von Kuhlmann, R., **2001**. What does the global mean OH concentration tell us? *Atmospheric Chemistry and Physics* 1, 37–49. <https://doi.org/10.5194/acp-1-37-2001>
- Lelieveld, J., Pozzer, A., Pöschl, U., Fnais, M., Haines, A., Münzel, T., **2020**. Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: a worldwide perspective. *Cardiovascular Research* 116, 1910–1917. <https://doi.org/10.1093/cvr/cvaa025>
- Li, Y., Fu, T.M., Yu, J.Z., Feng, X., Zhang, L., Chen, J., Kumar Reddy Boreddy, S., Kawamura, K., Fu, P., Yang, X., Zhu, L., Zeng, Z., **2021** Impacts of Chemical Degradation on the Global Budget of Atmospheric Levoglucosan and Its Use As a Biomass Burning Tracer. *Environ. Sci. Technol.* 55, 5525-5536. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07313>
- Lignell, H., Epstein, S.A., Marvin, M.R., Shemesh, D., Gerber, B., Nizkorodov, S., **2013**. Experimental and Theoretical Study of Aqueous *cis*-Pinonic Acid Photolysis. *J. Phys. Chem. A* 117, 12930–12945. <https://doi.org/10.1021/jp4093018>
- Loison, J.C., Ley, L., Lesclaux, R., **1998**. Kinetic study of OH radical reactions with chlorobutane isomers at 298 K. *Chemical Physics Letters* 296, 350–356. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01058-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01058-6)
- Mattei, C., Wortham, H., Quivet, E. **2019**. Heterogeneous degradation of pesticides by OH radicals in the atmosphere: Influence of humidity and particle type on the kinetics. *Science of the Total Environment*, 664, 1084-1094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.038>
- Miet, K., Budzinski, H., Villenave, E., **2009**. Heterogeneous reactions of OH radicals with particulate-pyrene and 1-nitropyrene of atmospheric interest. *Polycyclic Aromatic Compounds* 29, 267–281. <https://doi.org/10.1080/10406630903291196>
- Müller, L., Reinnig, M.-C., Naumann, K.H., Saathoff, H., Mentel, T.F., Donahue, N.M., Hoffmann, T., **2012**. Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 1483–1496. <https://doi.org/10.5194/acp-12-1483-2012>
- Nava, S., Becherini, F., Bernardi, A., Bonazza, A., Chiari, M., García-Orellana, I., Lucarelli, F., Ludwig, N., Migliori, A., Sabbioni, C., Udisti, R., Valli, G., Vecchi, R., **2010**. An integrated approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy). *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.030>
- Nepotchatykh, O.V., Ariya, P.A., **2002**. Degradation of Dicarboxylic Acids (C2–C9) upon Liquid-Phase Reactions with O₃ and Its Atmospheric Implications. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3265–3269. <https://doi.org/10.1021/es0114310>
- Nozière, B., Kalberer M., Claeys M., Allan J., D'Anna, B., Decesari S., Finessi E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J.F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C.J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J.D., Szidat, S., Szmigielski, R., Wisthaler, A., **2015**. The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chemical Reviews* 115, 3919-3983. <https://doi.org/10.1021/cr5003485>.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., **2005**. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ. Health. Perspect.* 113, 823–839. <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
- Otto, T., Schaefer, T., Herrmann, H., **2018**. Aqueous-Phase Oxidation of Terpene-Derived Acids by Atmospherically Relevant Radicals. *J. Phys. Chem. A* 122, 9233–9241. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b08922>
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., **2005**. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 39, 6557–6567. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.037>

- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., **2007**. Kinetic Study of the Reactions of Ozone with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Atmospheric Model Particles. *J. Atmos. Chem.* 56, 57–82. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9042-x>
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., **2006**. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, 709–742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- Pöschl, U., **2005**. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed* 44, 7520–7540. <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>
- Rasulov, B., Talts, E., Bichele, I., Niinemets, Ü., **2018**. Evidence That Isoprene Emission Is Not Limited by Cytosolic Metabolites. Exogenous Malate Does Not Invert the Reverse Sensitivity of Isoprene Emission to High [CO₂]. *Plant. Physiol.* 176, 1573–1586. <https://doi.org/10.1104/pp.17.01463>
- Real, E., Megaritis, A., Colette, A., Valastro, G., Messina, P., **2024**. Atlas of ozone chemical regimes in Europe. *Atmospheric Environment* 320, 120323. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120323>
- Rio, C., Flaud, P., Loison, J., Villenave, E., **2010**. Experimental Revaluation of the Importance of the Abstraction Channel in the Reactions of Monoterpenes with OH Radicals. *ChemPhysChem* 11, 3962–3970. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000518>
- Rose, C., Collaud Coen, M., Andrews, E., Lin, Y., Bossert, I., Lund Myhre, C., Tuch, T., Wiedensohler, A., Fiebig, M., Aalto, P., Alastuey, A., Alonso-Blanco, E., Andrade, M., Artíñano, B., Arsov, T., Baltensperger, U., Bastian, S., Bath, O., Beukes, J.P., Brem, B.T., Bukowiecki, N., Casquero-Vera, J.A., Conil, S., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Gini, M.I., Gómez-Moreno, F.J., Gysel-Beer, M., Hallar, A.G., Kalapov, I., Kalivitis, N., Kasper-Giebl, A., Keywood, M., Kim, J.E., Kim, S.-W., Kristensson, A., Kulmala, M., Lihavainen, H., Lin, N.-H., Lyamani, H., Marinoni, A., Martins Dos Santos, S., Mayol-Bracero, O.L., Meinhardt, F., Merkel, M., Metzger, J.-M., Mihalopoulos, N., Ondracek, J., Pandolfi, M., Pérez, N., Petäjä, T., Petit, J.-E., Picard, D., Pichon, J.-M., Pont, V., Putaud, J.-P., Reisen, F., Sellegri, K., Sharma, S., Schauer, G., Sheridan, P., Sherman, J.P., Schwerin, A., Sohmer, R., Sorribas, M., Sun, J., Tulet, P., Vakkari, V., van Zyl, P.G., Velarde, F., Villani, P., Vratolis, S., Wagner, Z., Wang, S.-H., Weinhold, K., Weller, R., Yela, M., Zdimal, V., Laj, P., **2021**. Seasonality of the particle number concentration and size distribution: a global analysis retrieved from the network of Global Atmosphere Watch (GAW) near-surface observatories. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 17185–17223. <https://doi.org/10.5194/acp-21-17185-2021>
- Rubasinghege, G., Ogden, S., Baltrusaitis, J., Grassian, V.H., **2013**. Heterogeneous Uptake and Adsorption of Gas-Phase Formic Acid on Oxide and Clay Particle Surfaces: The Roles of Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Water in Formic Acid Adsorption and the Impact of Formic Acid Adsorption on Water Uptake. *J. Phys. Chem. A* 117, 11316–11327. <https://doi.org/10.1021/jp408169w>
- Samia, B., Socorro, J., Durand, A., Quivet, E., Wortham, H., **2024**. Photolytic degradation of commonly used pesticides adsorbed on silica particles. *Science of The Total Environment* 949, 174964. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174964>
- Shen, X., Zhao, Y., Chen, Z., Huang, D., **2013**. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 68, 297–314. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.027>
- Sheppard, P.A., **1963**. Atmospheric tracers and the study of the general circulation of the atmosphere. *Rep. Prog. Phys.* 26, 213–267. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/26/1/307>

- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., **1999**. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173–182. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00145-9)
- Socorro, J., Gligorovski, S., Wortham, H., Quivet, E., **2015**. Heterogeneous reactions of ozone with commonly used pesticides adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 100, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.044>
- Song, M., Tan, Q., Feng, M., Qu, Y., Liu, X., An, J., Zhang, Y., **2018**. Source Apportionment and Secondary Transformation of Atmospheric Nonmethane Hydrocarbons in Chengdu, Southwest China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 123, 9741–9763. <https://doi.org/10.1029/2018JD028479>
- Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Merikanto, J., Mann, G.W., Reddington, C.L., Pickering, S., Ogren, J.A., Andrews, E., Baltensperger, U., Weingartner, E., Boy, M., Kulmala, M., Laakso, L., Lihavainen, H., Kivekäs, N., Komppula, M., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Jennings, S.G., O'Dowd, C., Birmili, W., Wiedensohler, A., Weller, R., Gras, J., Laj, P., Sellegri, K., Bonn, B., Krejci, R., Laaksonen, A., Hamed, A., Minikin, A., Harrison, R.M., Talbot, R., Sun, J., **2010**. Explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4775–4793. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4775-2010>
- Stevens, P.S., Mather, J.H., Brune, W.H., **1994**. Measurement of tropospheric OH and HO₂ by laser-induced fluorescence at low pressure. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99, 3543–3557. <https://doi.org/10.1029/93JD03342>
- Sun, C., Liu, X., Wang, N., Yang, J., Shi, C., Yan, S., Zhou, X., Sun, X., **2024**. Liquid Phase Transformation Mechanism of β -Caryophyllonic Acid Initiated by Hydroxyl Radicals and Ozone In Atmosphere, SSRN. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4801081>
- Szmigielski, R., Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F. Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., **2007**. 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 34, L24811. <https://doi.org/10.1029/2007GL031338>
- Tao, J., Zhang, Z., Zhang, L., Wu, Y., Ren, Y., Li, J., Huang, J., Wang, G., Shen, Z., Zhang, R., Wang, B., **2023**. Characterization and sources of water-soluble organic species in PM_{2.5} in a remote mountain environment in Southeastern China. *Atmospheric Environment* 313, 120057. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120057>
- van Eijck, A., Opatz, T., Taraborrelli, D., Sander, R., Hoffmann, T., **2013**. New tracer compounds for secondary organic aerosol formation from β -caryophyllene oxidation. *Atmospheric Environment* 80, 122-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.060>
- Wang, H., Hasegawa, K., Kagaya, S., **1999**. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. *Chemosphere* 39, 1923–1936. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00086-7)
- Wang, W., Li, C., Xiao, H., Li, Z., Zhao, Y., **2025**. Relative humidity-dependent evolution of molecular composition of α -pinene secondary organic aerosol upon heterogeneous oxidation by hydroxyl radicals. *Journal of Environmental Sciences* 148, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.08.021>
- Witkowski, B., Gierczak, T., **2017**. *cis*-Pinonic Acid Oxidation by Hydroxyl Radicals in the Aqueous Phase under Acidic and Basic Conditions: Kinetics and Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 51, 9765–9773. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02427>
- Witkowski, B., Al-sharafi, M., Gierczak, T., **2019a**. Kinetics and products of the aqueous-phase oxidation of β -caryophyllonic acid by hydroxyl radicals. *Atmospheric Environment* 213, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.06.016>

- Witkowski, B., Al-sharafi, M., Gierczak, T., **2019b**. Ozonolysis of β -Caryophyllonic and Limononic Acids in the Aqueous Phase: Kinetics, Product Yield, and Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 53, 8823–8832. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02471>
- Witkowski, B., al-Sharafi, M., Błaziak, K., Gierczak, T., **2023**. Aging of α -Pinene Secondary Organic Aerosol by Hydroxyl Radicals in the Aqueous Phase: Kinetics and Products. *Environ. Sci. Technol.* 57, 6040–6051. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07630>
- Ylisirniö, A., Buchholz, A., Mohr, C., Li, Z., Barreira, L., Lambe, A., Faiola, C., Kari, E., Yli-Juuti, T., Nizkorodov, S.A., Worsnop, D.R., Virtanen, A., Schobesberger, S., **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, 5629–5644. <https://doi.org/10.5194/acp-20-5629-2020>
- Zhang, J., He, X., Gao, Y., Zhu, S., Jing, S., Wang, H., Yu, J.Z., Ying, Q., **2021**. Estimation of Aromatic Secondary Organic Aerosol Using a Molecular Tracer—A Chemical Transport Model Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 55, 12882–12892. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03670>
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., **2007**. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters* 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhao, R., Lee, A.K.Y., Huang, L., Li, X., Yang, F., Abbatt, J.P.D., **2015**. Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 6087–6100. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6087-2015>

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'améliorer nos connaissances sur la formation et le devenir de l'aérosol organique secondaire en se focalisant plus particulièrement sur les processus physico-chimiques induisant son vieillissement. Ces travaux ont combiné une approche « terrain » permettant de caractériser la composition chimique d'aérosols collectés dans des écosystèmes forestiers lors de campagnes de mesure intensives, via la mesure de traceurs moléculaires, et une approche « laboratoire » afin d'étudier la stabilité de ces dits traceurs au travers d'expériences de réactivité hétérogène par photolyse ou en présence d'oxydants atmosphériques.

Un protocole analytique spécifique a été développé ou adapté pour extraire et mesurer des traceurs moléculaires afin de quantifier 6 produits issus de l'oxydation de terpènes : les acides térébique, terpénylique, pinonique, pinique, le MBTCA et enfin l'acide β -caryophyllinique. La première étape a consisté en une extraction solide-liquide (particules / mélange acétonitrile-eau) assistée par ultrasons. L'analyse des composés a été réalisée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse quadripolaire / à temps de vol (LC-QTOF/MS) avec une méthode de quantification basée sur un double étalonnage interne.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'analyse de plusieurs fractions particulières collectées sur des filtres au cours de trois campagnes de mesure intensives. Les deux premières ont eu lieu en forêt des Landes, sur le site de Bilos-Salles (LANDEX – Episode 1, juillet 2017 et CERVOLAND, juillet 2018) et la plus récente, à laquelle j'ai pu pleinement participer, s'est tenue en forêt de Rambouillet, à proximité de Paris (ACROSS, juillet 2022).

Au cours de chaque campagne, plusieurs paramètres météorologiques et physico-chimiques ont été observés et mesurés afin de comprendre l'évolution des concentrations de chaque traceur en fonction du temps. Pour cela, une attention particulière a été portée sur (i) la température, les précipitations et l'irradiance solaire, (ii) les rétrotrajectoires des masses d'air, (iii) les concentrations des principaux oxydants atmosphériques, (iv) les émissions et l'oxydation des principaux précurseurs qui amènent à la formation d'aérosols organiques secondaires - *i.e.* les terpènes et leurs produits d'oxydation en phase gazeuse – et enfin (v) la distribution granulométrique et la concentration des particules. Ces résultats confirment le lien systématique qui existe entre des conditions d'oxydation favorables et la formation de nouvelles particules coïncidant avec l'augmentation des concentrations en traceurs moléculaires.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'analyse s'est limitée à la compréhension de l'évolution des traceurs d'AOS biogéniques dans les particules fines (et ultrafines dans une moindre mesure). Ainsi les acides térébique, terpénylique, pinonique et pinique ainsi que le MBTCA, formés suite à l'oxydation de l' α - et du β -pinène, ont pu être identifiés et quantifiés en phase particulaire au cours des trois campagnes et leurs concentrations moyennes dans les fractions PM_{2,5} sont rapportées dans le **Tableau C-1** ci-dessous.

Tableau C-1 : Concentrations moyennes (ng m⁻³) de 5 traceurs de l'oxydation de l' α - et du β -pinène quantifiés dans les filtres collectés au cours des campagnes LANDEX et CERVOLAND en forêt des Landes (en juillet 2017 et 2018, respectivement) et ACROSS en forêt de Rambouillet (juillet 2022).

	Concentrations (ng m ⁻³)				
	Acide térébique	Acide terpénylique	Acide pinonique	Acide pinique	MBTCA
LANDEX	7,3	27,7	18,5	13,5	10,2
CERVOLAND	13,1	49,1	18,3	24,6	14,0
ACROSS	3,4	9,9	18,2	9,1	4,1

Les résultats rapportés dans ces travaux montrent les différences notables observées entre les campagnes qui ont eu lieu sur deux sites forestiers distincts. Les concentrations en traceurs les plus élevées ont été mesurées lors de la campagne CERVOLAND, suivi par la campagne LANDEX et enfin pendant ACROSS. Comme détaillé précédemment, ce sont les différences de conditions d'oxydation entre les étés 2017 et 2018 qui expliquent les principales variations de concentrations des composés d'intérêt en forêt des Landes. Brièvement, au cours de la campagne CERVOLAND, l'absence de précipitation et la forte irradiation solaire ont favorisé l'émission de terpènes par la végétation locale. En présence de fortes concentrations en oxydants, ils ont ainsi conduit à la formation d'aérosols organiques secondaires via des processus réactionnels *in situ*. Pour LANDEX, l'influence maritime a été bien plus marquée, ce qui a engendré un brassage de l'atmosphère et un taux de précipitations bien plus importants qu'attendus pour une période estivale. Toutefois la particularité du site LANDEX a une nouvelle fois été mise en avant avec la confrontation des données en phases gazeuse et particulaires, aboutissant à des concentrations en traceurs bien plus élevées la nuit (à l'exception du MBTCA), en lien avec des épisodes de NPF nocturnes. La structure écosystémique de la forêt de Rambouillet permet d'expliquer en grande partie les quantités plus faibles de traceurs observées. En effet, les feuillus (qui représentent jusqu'à 80 % de la forêt) émettent principalement de l'isoprène. Il apparaît

donc cohérent que les produits d'oxydation de l' α - et du β -pinène y soient moins abondants qu'en forêt des Landes. Des premières expériences de réactivité sur le terrain ont eu lieu au cours de cette campagne. Les résultats obtenus ne permettent pas encore de conclure sur l'importance des processus hétérogènes dans les mécanismes d'oxydation atmosphérique des traceurs.

La recherche de molécules suspectes dans les échantillons collectés sur le terrain, basée au préalable sur un travail de recherche bibliographique, a permis d'illustrer toute la variété de la composition chimique des particules collectées lors de campagnes terrain mais également de justifier, si c'était encore utile, l'intérêt de disposer de composés étalons afin de pouvoir identifier et quantifier un certain nombre de composés nécessaires à la description des différentes étapes d'oxydation atmosphérique des composés organiques.

Dans la seconde partie de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la réactivité hétérogène des six traceurs sélectionnés. Pour cela, les composés ont été enrobés sur des particules modèles (silice) et exposés à une irradiation solaire ainsi qu'à deux oxydants atmosphériques (i.e., le radical hydroxyle et l'ozone). Leurs constantes cinétiques de (pseudo-)premier ordre puis de second ordre ont été déterminées à température ambiante, permettant ensuite de proposer des temps de vie atmosphérique décrivant leur stabilité vis-à-vis de ces processus. Enfin, les paramètres obtenus ont été comparés à ceux décrivant les réactions se déroulant en phase aqueuse ou gazeuse, lorsque proposés dans la littérature.

Si l'acide cis-pinonique, l'acide β -caryophyllinique et le MBTCA ont été photodissociés dans une certaine mesure dans nos conditions expérimentales, les pertes potentielles des acides pinique et terpénylique n'ont pas pu être différenciées des processus de désorption étudiés au préalable. Aucun des composés n'a significativement désorbé au cours des expériences de photolyse, à l'exception de l'acide térébique dont les pertes observées sont cohérentes avec leur caractère semi-volatil. Dans le cadre des expériences de réactivité avec l'ozone, aucun composé n'a réagi (comme cela était attendu, de par l'absence de double liaison C=C), à l'exception de l'acide β -caryophyllinique. Dans l'étude de réactivité avec le radical OH, les acides pinonique et pinique ont été les plus rapides, qu'ils soient exposés en mélange ou individuellement. Notons que les constantes de vitesse de second ordre obtenues sont très faibles par rapport aux processus rapportés en phase aqueuse. Les réactions hétérogènes des acides térébique, terpénylique et du MBTCA sont plus lentes encore, témoignant de processus complexes pouvant impliquer d'autres radicaux ou la formation de nouveaux acides dans le système chimique. Enfin, la réactivité de l'acide β -

caryophyllinique avec OH n'a pu être déterminée avec notre montage expérimental, du fait de concentration en radicaux hydroxyles trop élevées, que l'on n'a pu diluer dans le temps alloué à ce travail de thèse. Quel que soit le composé considéré, aucun processus de désorption ou de réactivité avec NO₂ (utilisé ici comme source de OH) n'a impacté significativement les mesures cinétiques.

La détermination du temps de vie atmosphérique d'un composé doit prendre en considération à la fois la contribution des processus en phases aqueuse, gazeuse et hétérogène. Le manque d'informations - dans la littérature - sur la réactivité atmosphérique de la plupart de ces composés nous a amené à considérer les durées de vie proposées comme des valeurs limites supérieures.

Dans cette étude, la photolyse est apparue comme le processus de dégradation le plus rapide, sauf pour l'acide β -caryophyllinique qui présente un temps de vie de l'ordre de quelques minutes, suite à son ozonolyse. Les durées de vie liées à l'oxydation des marqueurs initiée par OH sont de l'ordre de plusieurs centaines de jours, validant la stabilité de ces composés vis-à-vis de ces processus hétérogènes. Nous avons montré que contrairement aux acides térébique, terpénylique et pinique, qui présentent une stabilité convenable, les acides β -caryophyllinique, cis-pinonique et le MBTCA sont très réactifs et doivent donc plutôt être considérés comme des marqueurs atmosphériques d'aérosols organiques secondaires biogéniques. Il convient de noter que ces travaux corroborent l'hypothèse habituelle selon laquelle la stabilité atmosphérique de certains marqueurs d'AOS biogéniques n'est pas toujours suffisante, pour justifier leur utilisation comme traceurs de sources ou de processus réactionnels dans les modèles de transport chimique tridimensionnels.

Les perspectives qu'ouvre ce travail sont nombreuses et principalement centrées autour des travaux de réactivité. Tout d'abord, il sera nécessaire d'étudier en laboratoire la réactivité d'échantillons collectées sur le terrain, afin de confronter nos résultats mesurés sur des particules modèles. Des expériences de réactivité *in situ* pourront également être développés et optimisés car les premiers résultats évoqués dans ces travaux semblent prometteurs.

De nouvelles expériences de réactivité individuelle en laboratoire devront être réalisées pour les acides terpénylique, térébique et le MBTCA afin d'affirmer ou d'infirmer notre hypothèse sur l'effet de mélange de ces composés sur leurs cinétiques de réaction. Une adaptation du montage expérimental permettant de ralentir la réaction de l'acide β -caryophyllinique avec

le radical OH sera nécessaire. Il sera aussi indispensable d'étudier et de renseigner les produits d'oxydation potentiels des différents traceurs afin de valider les cinétiques proposées et les effets croisés de l'oxydation de ces différents composés.

À plus long terme, la réactivité hétérogène avec le radical nitrate devra être étudiée, notamment pour mieux appréhender les processus réactionnels dans les milieux où masses d'air biogéniques et anthropiques se confrontent (e.g. en forêt de Rambouillet).

Au niveau terrain, la confrontation des mesures de la composition chimique particulaire, effectuée dans ce travail pour différents sites, à l'ensemble des paramètres et des mesures effectuées dans les différentes phases lors des 3 campagnes intensives (LANDEX, CERVOLAND et ACROSS), permettra de mieux documenter (i) les conditions nécessaires à la formation de nouvelles particules dans les écosystèmes forestiers, (ii) les mécanismes physico-chimiques décrivant sur le terrain le transfert de la matière organique de la phase gazeuse vers la phase condensée, (iii) l'impact des interactions entre les masses d'air anthropiques et biogéniques sur la composition chimique de l'aérosol et le bilan oxydatif, (iv) les propriétés physico-chimiques (viscosité, hygroscopicité, partition G/P, etc.) et optiques des aérosols, (v) l'ensemble des impacts directs et indirects, tant sanitaires que climatiques, par l'apport de la modélisation 3D des processus de formation et de vieillissement de l'aérosol, tout cela en collaboration avec l'ensemble des partenaires ayant participé à ces différentes campagnes, avec des méthodologies et questionnements différents et complémentaires.

Références bibliographiques

- Aggarwal, S.G., Kawamura, K., Umarji, G.S., Tachibana, E., Patil, R.S., Gupta, P.K., 2013. Organic and inorganic markers and stable C-, N-isotopic compositions of tropical coastal aerosols from megacity Mumbai: sources of organic aerosols and atmospheric processing. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 4667–4680. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4667-2013>
- Ahmady-Birgani, H., Ravan, P., Schlosser, J.S., Cuevas-Robles, A., AzadiAghdam, M., Sorooshian, A., 2020. On the chemical nature of wet deposition over a major desiccated lake: Case study for Lake Urmia basin. *Atmospheric Research* 234, 104762. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104762>
- Albinet, A., Lanzafame, G.M., Srivastava, D., Bonnaire, N., Nalin, F., Wise, S.A., 2019. Analysis and determination of secondary organic aerosol (SOA) tracers (markers) in particulate matter standard reference material (SRM 1649b, urban dust). *Anal Bioanal Chem* 411, 5975–5983. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02015-6>
- Aljawhary, D., Zhao, R., Lee, A.K.Y., Wang, C., Abbatt, J.P.D., 2016. Kinetics, Mechanism, and Secondary Organic Aerosol Yield of Aqueous Phase Photo-oxidation of α -Pinene Oxidation Products. *J. Phys. Chem. A* 120, 1395–1407. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06237>
- Almatarneh, M. H., Elayan, I. A., Poirier, R. A. and Altarawneh, M. "The ozonolysis of cyclic monoterpenes: a computational review". *Can. J. Chem.* 00: 1-12. 2017. <https://doi.org/10.1139/cjc-2017-0587>
- Amarandei, C., Olariu, R.I., Arsene, C., 2023. Offline analysis of secondary formation markers in ambient organic aerosols by liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1702, 464092. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464092>
- Amorim, J.V., Wu, S., Klimchuk, K., Lau, C., Williams, F.J., Huang, Y., Zhao, R., 2020. pH Dependence of the OH Reactivity of Organic Acids in the Aqueous Phase. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12484–12492. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03331>
- Amorim, J.V., Guo, X., Gautam, T., Fang, R., Fotang, C., Williams, F.J., Zhao, R., 2021. Photo-oxidation of pinic acid in the aqueous phase: a mechanistic investigation under acidic and basic pH conditions. *Environ. Sci.: Atmos.* 1, 276–287. <https://doi.org/10.1039/D1EA00031D>
- Andersen, S.T., McGillen, M.R., Xue, C., Seubert, T., Dewald, P., Türk, G.N.T.E., Schuladen, J., Denjean, C., Etienne, J.-C., Garrouste, O., Jamar, M., Harb, S., Cirtog, M., Michoud, V., Cazaunau, M., Bergé, A., Cantrell, C., Dusanter, S., Picquet-Varrault, B., Kukui, A., Mellouki, A., Carpenter, L.J., Lelieveld, J., Crowley, J.N., 2024. Measurement report: Sources and lifetime of NO_x in a sub-urban temperate forest at night. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-2848>
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., 2008. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews* 89, 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., Ditas, F., Pöhlker, C., 2022. Frequent new particle formation at remote sites in the subboreal forest of North America. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 2487–2505. <https://doi.org/10.5194/acp-22-2487-2022>
- Anioł, E., Szlag, B., Kula, D., Ignar, S., 2022. THE IMPACT OF AIR QUALITY AND METEOROLOGICAL CONDITIONS INCLUDING VISIBILITY ON TOURISM: THE CASE OF ZAKOPANE (POLAND). *ZN SGSP* 84, 31–53. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0016.1800>
- Atkinson, R., Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ Health Perspect* 102, 117–126. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s4117>
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOV. *Atmospheric Environment*.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>

- Azoulay-Dupuis, E., Torres, M., Soler, P., Moreau, J., 1983. Pulmonary NO₂ toxicity in neonate and adult guinea pigs and rats. *Environmental Research* 30, 322–339. [https://doi.org/10.1016/0013-9351\(83\)90218-9](https://doi.org/10.1016/0013-9351(83)90218-9)
- Badescu, V., Rotar, N., Dumitrescu, A., Lüftner, G., Oprea, C., Paulescu, M., 2024. Solar global irradiance from actinometric degree data for Filaret Observatory (Bucharest), 1892–1903. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 261, 106282. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2024.106282>
- Bahreini, R., Keywood, M.D., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Gao, S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2005. Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and *m*-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5674–5688. <https://doi.org/10.1021/es048061a>
- Banerjee, A., Sharkey, T.D., 2014. Methylerythritol 4-phosphate (MEP) pathway metabolic regulation. *Nat. Prod. Rep.* 31, 1043–1055. <https://doi.org/10.1039/C3NP70124G>
- Baranizadeh, E., Nieminen, T., Yli-Juuti, T., Kulmala, M., Petäjä, T., Leskinen, A., Komppula, M., Laaksonen, A., Lehtinen, K.E.J., 2017. Estimation of atmospheric particle formation rates through an analytical formula: validation and application in Hyytiälä and Puijo, Finland. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 13361–13371. <https://doi.org/10.5194/acp-17-13361-2017>
- Barsanti, K.C., Carlton, A.G., Chung, S.H., 2013. Analyzing experimental data and model parameters: implications for predictions of SOA using chemical transport models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 12073–12088. <https://doi.org/10.5194/acp-13-12073-2013>
- Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O., Schnaiter, M., 2008. Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany. *Atmospheric Environment* 42, 989–998. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.017>
- Beekmann, M., Prévôt, A.S.H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S.N., Denier van der Gon, H. a. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Gherzi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q.J., Michoud, V., Slowik, J.G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J.L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., 2015. In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 9577–9591. <https://doi.org/10.5194/acp-15-9577-2015>
- Beres, N.D., Lapuerta, M., Cereceda-Balic, F., Moosmüller, H., 2020. Snow Surface Albedo Sensitivity to Black Carbon: Radiative Transfer Modelling. *Atmosphere* 11, 1077. <https://doi.org/10.3390/atmos11101077>
- Bergin, M.H., Greenwald, R., Xu, J., Berta, Y., Chameides, W.L., 2001. Influence of aerosol dry deposition on photosynthetically active radiation available to plants: A case study in the Yangtze Delta Region of China. *Geophysical Research Letters* 28, 3605–3608. <https://doi.org/10.1029/2001GL013461>
- Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., Sidebottom, H., 2012. Studies of the Gas Phase Reactions of Linalool, 6-Methyl-5-hepten-2-ol and 3-Methyl-1-penten-3-ol with O₃ and OH Radicals. *J. Phys. Chem. A* 116, 6113–6126. <https://doi.org/10.1021/jp211355d>
- Bernstein, J. A. "Health effects of air pollution". *J. Allergy Clin. Immunol.* Vol. 114, No. 5. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2004.08.030>
- Bhargava, Bhargava, S., 2013. Ecological consequences of The Acid rain. *IOSR-JAC* 5, 19–24. <https://doi.org/10.9790/5736-0541924>
- Bhattarai, H., Saikawa, E., Wan, X., Zhu, H., Ram, K., Gao, S., Kang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Wu, G., Wang, X., Kawamura, K., Fu, P., Cong, Z., 2019. Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. *Atmospheric Research* 220, 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.004>

- Bianchi, F., Kurtén, T., Riva, M., Mohr, C., Rissanen, M.P., Roldin, P., Berndt, T., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., Mentel, T.F., Wildt, J., Junninen, H., Jokinen, T., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Thornton, J.A., Donahue, N., Kjaergaard, H.G., Ehn, M., 2019. Highly Oxygenated Organic Molecules (HOM) from Gas-Phase Autoxidation Involving Peroxy Radicals: A Key Contributor to Atmospheric Aerosol. *Chem. Rev.* 119, 3472–3509. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00395>
- Blaziak, A., Schaefer, T., Rudziński, K., Herrmann, H., 2024. Photo-Oxidation of α -Pinene Oxidation Products in Atmospheric Waters – pH- and Temperature-Dependent Kinetic Studies. *J. Phys. Chem. A* 128, 4507–4516. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c02075>
- Böge, O., Mutzel, A., Iinuma, Y., Yli-Pirilä, P., Kahnt, A., Joutsensaari, J., Herrmann, H., 2013. Gas-phase products and secondary organic aerosol formation from the ozonolysis and photooxidation of myrcene. *Atmospheric Environment* 79, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.034>
- Bohn, B., Rohrer, F., Brauers, T., Wahner, A., 2005. Actinometric measurements of NO₂ photolysis frequencies in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 493–503. <https://doi.org/10.5194/acp-5-493-2005>
- Bon, D.M., Ulbrich, I.M., de Gouw, J.A., Warneke, C., Kuster, W.C., Alexander, M.L., Baker, A., Beyersdorf, A.J., Blake, D., Fall, R., Jimenez, J.L., Herndon, S.C., Huey, L.G., Knighton, W.B., Ortega, J., Springston, S., Vargas, O., 2011. Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2399–2421. <https://doi.org/10.5194/acp-11-2399-2011>
- Borbon, A., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Estève, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D.D., de Gouw, J.A., 2013. Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118, 2041–2057. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50059>
- Borsdorf, H., Bentele, M., Müller, M., Rebmann, C., Mayer, T., 2023. Comparison of Seasonal and Diurnal Concentration Profiles of BVOCs in Coniferous and Deciduous Forests. *Atmosphere* 14, 1347. <https://doi.org/10.3390/atmos14091347>
- Bourtsoukidis, E., Pozzer, A., Williams, J., Makowski, D., Peñuelas, J., Matthaios, V.N., Lazoglou, G., Yañez-Serrano, A.M., Lelieveld, J., Ciais, P., Vrekoussis, M., Daskalakis, N., Sciare, J., 2024. High temperature sensitivity of monoterpene emissions from global vegetation. *Commun Earth Environ* 5, 23. <https://doi.org/10.1038/s43247-023-01175-9>
- Brüggemann, M., Poulain, L., Held, A., Stelzer, T., Zuth, C., Richters, S., Mutzel, A., van Pinxteren, D., Iinuma, Y., Katkevica, S., Rabe, R., Herrmann, H., Hoffmann, T., 2017. Real-time detection of highly oxidized organosulfates and BSOA marker compounds during the F-BEACH 2014 field study. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 1453–1469. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1453-2017>
- Bsaibes, S., Al Ajami, M., Mermet, K., Truong, F., Batut, S., Hecquet, C., Dusanter, S., Léonadis, T., Sauvage, S., Kammer, J., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Locoge, N., Gros, V., Schoemaeker, C., 2020. Variability of hydroxyl radical (OH) reactivity in the Landes maritime pine forest: results from the LANDEX campaign 2017. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 1277–1300. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1277-2020>
- Budisulistiorini, S.H., Li, X., Bairai, S.T., Renfro, J., Liu, Y., Liu, Y.J., McKinney, K.A., Martin, S.T., McNeill, V.F., Pye, H.O.T., Nenes, A., Neff, M.E., Stone, E.A., Mueller, S., Knote, C., Shaw, S.L., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J.D., 2015. Examining the effects of anthropogenic emissions on isoprene-derived secondary organic aerosol formation during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study (SOAS) at the Look Rock, Tennessee ground site. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 8871–8888. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8871-2015>
- Burkhardt, J., Grantz, D.A., 2017. Plants and Atmospheric Aerosols, in: Cánovas, F.M., Lüttge, U., Matyssek, R. (Eds.), *Progress in Botany* Vol. 78. Springer International Publishing, Cham, pp. 369–406. https://doi.org/10.1007/124_2016_12

- Bzdek, B.R., Horan, A.J., Pennington, M.R., Janecek, N.J., Baek, J., Stanier, C.O., Johnston, M.V., 2014. Silicon is a Frequent Component of Atmospheric Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11137–11145. <https://doi.org/10.1021/es5026933>
- Cai, M., An, C., Guy, C., 2021. A scientometric analysis and review of biogenic volatile organic compound emissions: Research hotspots, new frontiers, and environmental implications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149, 111317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111317>
- Cai, X., Griffin, R.J., 2006. Secondary aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons by chlorine atoms. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JD006857>
- Calogirou, A., Kotsias, D., Kettrup, A., 1995. Atmospheric oxidation of linalool.
- Cantrell, C., Michoud, V., 2022. An Experiment to Study Atmospheric Oxidation Chemistry and Physics of Mixed Anthropogenic–Biogenic Air Masses in the Greater Paris Area. *Bulletin of the American Meteorological Society* 103, 599–603. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-21-0115.1>
- Cao, F., Zhang, S.-C., Kawamura, K., Zhang, Y.-L., 2016. Inorganic markers, carbonaceous components and stable carbon isotope from biomass burning aerosols in Northeast China. *Science of The Total Environment* 572, 1244–1251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.099>
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4987–5005. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4987-2009>
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques* 3, 79–89. <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>
- Cazaunau, M., 2009. Oxydation atmosphérique hétérogène de HAP et de PBDE : cinétique, produits et génotoxicité (Thèse de doctorat). Université de Bordeaux 1.
- Cazaunau, M., Le Ménach, K., Budzinski, H., Villenave, E., 2010. Atmospheric Heterogeneous Reactions of Benzo(a)pyrene. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 224, 1151–1170. <https://doi.org/10.1524/zpch.2010.6145>
- Chambers, S.D., Williams, A.G., Conen, F., Griffiths, A.D., Reimann, S., Steinbacher, M., Krummel, P.B., Steele, L.P., Van Der Schoot, M.V., Galbally, I.E., Molloy, S.B., Barnes, J.E., 2016. Towards a Universal “Baseline” Characterisation of Air Masses for High- and Low-Altitude Observing Stations Using Radon-222. *Aerosol Air Qual. Res.* 16, 885–899. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.06.0391>
- Chameides, W.L., Yu, H., Liu, S.C., Bergin, M., Zhou, X., Mearns, L., Wang, G., Kiang, C.S., Saylor, R.D., Luo, C., Huang, Y., Steiner, A., Giorgi, F., 1999. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: An opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 13626–13633. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.24.13626>
- Chang, L.-Y., Mercer, R.R., Stockstill, B.L., Miller, F.J., Graham, J.A., Ospital, J.J., Crapo, J.D., 1988. Effects of Low Levels of NO₂ on Terminal Bronchiolar Cells and Its Relative Toxicity Compared to OS'.
- Chen, T.-M., Kuschner, W.G., Gokhale, J., Shofer, S., 2007. Outdoor Air Pollution: Ozone Health Effects. *The American Journal of the Medical Sciences* 333, 244–248. <https://doi.org/10.1097/MAJ.0b013e31803b8e8c>
- Chen, Y., Lv, G., Wang, Y., Li, X., Sun, J., Zhou, X., Sun, X., 2023. The oxidation mechanism and kinetics of limonic acid by hydroxyl radical in atmospheric aqueous phase. *Atmospheric Environment* 294, 119527. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119527>
- Chen, X., Hopke, P.K., Carter, W.P.L., 2011. Secondary Organic Aerosol from Ozonolysis of Biogenic Volatile Organic Compounds: Chamber Studies of Particle and Reactive Oxygen Species Formation. *Environ. Sci. Technol.* 45, 276–282. <https://doi.org/10.1021/es102166c>

- Choi, M.S., Qiu, X., Zhang, J., Wang, S., Li, X., Sun, Y., Chen, J., Ying, Q., 2020. Study of Secondary Organic Aerosol Formation from Chlorine Radical-Initiated Oxidation of Volatile Organic Compounds in a Polluted Atmosphere Using a 3D Chemical Transport Model. *Environ. Sci. Technol.* 54, 13409–13418. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02958>
- Cholakian, A., Beekmann, M., Siour, G., Coll, I., Cirtog, M., Ormeño, E., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., 2023. Simulation of organic aerosol, its precursors, and related oxidants in the Landes pine forest in southwestern France: accounting for domain-specific land use and physical conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 23, 3679–3706. <https://doi.org/10.5194/acp-23-3679-2023>
- Chowdhury, S., Pozzer, A., Haines, A., Klingmüller, K., Münzel, T., Paasonen, P., Sharma, A., Venkataraman, C., Lelieveld, J., 2022. Global health burden of ambient PM_{2.5} and the contribution of anthropogenic black carbon and organic aerosols. *Environment International* 159, 107020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.107020>
- Christoffersen, T.S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N.R., Kotzias, D., Molander, L.L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K., Larsen, B.R., 1998. cis-PINIC ACID, A POSSIBLE PRECURSOR FOR ORGANIC AEROSOL FORMATION FROM OZONOLYSIS OF -PINENE 5.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., Maenhaut, W., 2004. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment* 38, 4093–4098. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.001>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberger, J.H., Edney, E.O., 2007. Hydroxydicarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of α -Pinene. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/es0620181>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Wang, W., Shalamzari, M.S., Maenhaut, W., 2013. Tracers for Biogenic Secondary Organic Aerosol from α -Pinene and Related Monoterpenes: An Overview, in: Barnes, I., Rudziński, K.J. (Eds.), *Disposal of Dangerous Chemicals in Urban Areas and Mega Cities*, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 227–238. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5034-0_18
- Commissariat général au développement durable, 2019. Rapport de synthèse, L'environnement en France, La Documentation Française (ed.). Disponible sur : https://www.notre-environnement.gouv.fr/IMG/pdf/9782111570573_lenvironnementenfrance_edition2019_rapportdesynthese_v24_web_light.pdf
- Corrigan, A.L., Russell, L.M., Takahama, S., Äijälä, M., Ehn, M., Junninen, H., Rinne, J., Petäjä, T., Kulmala, M., Vogel, A.L., Hoffmann, T., Ebben, C.J., Geiger, F.M., Chhabra, P., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R., Song, W., Auld, J., Williams, J., 2013. Biogenic and biomass burning organic aerosol in a boreal forest at Hyytiälä, Finland, during HUMPPA-COPEC 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 12233–12256. <https://doi.org/10.5194/acp-13-12233-2013>
- Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C., Marchand, N., Sciare, J., 2013. Modeling secondary organic aerosol in an urban area: application to Paris, France. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 983–996. <https://doi.org/10.5194/acp-13-983-2013>
- Criegee, R., 1975. Mechanism of Ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English* 14, 745–752. <https://doi.org/10.1002/anie.197507451>
- Cui, L., Gao, Y., Chen, Y., Li, R., Bing, H., Wu, Y., Wang, G., 2023. Chemical Characteristics and Source Apportionment of Biogenic Primary and Secondary Organic Aerosols in an Alpine Ecosystem of Tibetan Plateau. *JGR Atmospheres* 128, e2022JD037897. <https://doi.org/10.1029/2022JD037897>
- Dada, L., Paasonen, P., Nieminen, T., Buenrostro Mazon, S., Kontkanen, J., Peräkylä, O., Lehtipalo, K., Hussein, T., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Bäck, J., Kulmala, M., 2017. Long-term analysis of clear-sky new particle formation events and nonevents in Hyytiälä. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 6227–6241. <https://doi.org/10.5194/acp-17-6227-2017>

- De Gouw, J., Jimenez, J.L., 2009. Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7614–7618. <https://doi.org/10.1021/es9006004>
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V. H. « Physique et Chimie de l'atmosphère ». 2005. Éditions Belin, 640 pages.
- Deng, J., Gao, Y., Zhu, J., Li, L., Yu, S., Kawamura, K., Fu, P., 2021. Molecular markers for fungal spores and biogenic SOA over the Antarctic Peninsula: Field measurements and modeling results. *Science of The Total Environment* 762, 143089. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143089>
- Dentener, F.J., Crutzen, P.J., 1993. Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO, O₃, and OH. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98, 7149–7163. <https://doi.org/10.1029/92JD02979>
- Directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations. Consulté le 16 novembre 2024. https://aida.ineris.fr/consultation_document/1015.
- Docherty, K.S., Stone, E.A., Ulbrich, I.M., DeCarlo, P.F., Snyder, D.C., Schauer, J.J., Peltier, R.E., Weber, R.J., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Grover, B.D., Eatough, D.J., Jimenez, J.L., 2008. Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1). *Environ. Sci. Technol.* 42, 7655–7662. <https://doi.org/10.1021/es8008166>
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Trump, E.R., Riipinen, I., Kroll, J.H., 2012. Volatility and Aging of Atmospheric Organic Aerosol, in: McNeill, V.F., Ariya, P.A. (Eds.), *Atmospheric and Aerosol Chemistry, Topics in Current Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 97–143. https://doi.org/10.1007/128_2012_355
- Dong, Z., Li, X., Su, F., Kong, Z., Shang, L., Li, Z., Zhang, R., 2024. Molecular-scale investigation on the composition, sources and secondary generation of organic aerosols in polluted central China. *Journal of Cleaner Production* 434, 139830. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139830>
- Duporté, G., 2014. Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : étude expérimentale de formation d'organosulfates à l'interface gaz-particules (Thèse de doctorat). Université de Bordeaux.
- Duporté, G., Flaud, P.-M., Geneste, E., Augagneur, S., Pangu, E., Lamkaddam, H., Gratien, A., Doussin, J.-F., Budzinski, H., Villenave, E., Perraudin, E., 2016. Experimental Study of the Formation of Organosulfates from α -Pinene Oxidation. Part I: Product Identification, Formation Mechanisms and Effect of Relative Humidity. *J. Phys. Chem. A* 120, 7909–7923. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08504>
- Duporté, G., Riva, M., Parshintsev, J., Heikkinen, E., Barreira, L.M.F., Myllys, N., Heikkinen, L., Hartonen, K., Kulmala, M., Ehn, M., Riekkola, M.-L., 2017. Chemical Characterization of Gas- and Particle-Phase Products from the Ozonolysis of α -Pinene in the Presence of Dimethylamine. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5602–5610. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06231>
- Eddingsaas, N.C., Loza, C.L., Yee, L.D., Chan, M., Schilling, K.A., Chhabra, P.S., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O., 2012. α -pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 2: SOA yield and composition in low- and high-NO_x environments. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 7413–7427. <https://doi.org/10.5194/acp-12-7413-2012>
- Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Wang, W., Claeys, M., 2005. Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOX/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment* 39, 5281–5289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.031>
- El Haddad, I., Vienneau, D., Daellenbach, K.R., Modini, R., Slowik, J.G., Upadhyay, A., Vasilakos, P.N., Bell, D., de Hoogh, K., Prevot, A.S.H., 2024. Opinion: How will advances in aerosol science inform our understanding of the health impacts of outdoor particulate pollution? *Atmospheric Chemistry and Physics* 24, 11981–12011. <https://doi.org/10.5194/acp-24-11981-2024>

- Elsayed, N., 1994. Toxicity of nitrogen dioxide: an introduction. *Toxicology* 89, 161–174. [https://doi.org/10.1016/0300-483X\(94\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0300-483X(94)90096-5)
- Enami, S., Sakamoto, Y., 2016. OH-Radical Oxidation of Surface-Active cis-Pinonic Acid at the Air–Water Interface. *J. Phys. Chem. A* 120, 3578–3587. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01261>
- Estève, W., 2002. Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : développements analytique, cinétique et mécanistique (Thèse de doctorat). Bordeaux 1.
- Eusébio, C., Carneiro, M.J., Madaleno, M., Robaina, M., Rodrigues, V., Russo, M., Relvas, H., Gama, C., Lopes, M., Seixas, V., Borrego, C., Monteiro, A., 2020. The impact of air quality on tourism: a systematic literature review. *Journal of Tourism Futures* 7, 111–130. <https://doi.org/10.1108/JTF-06-2019-0049>
- Fang, L., Liu, N., Liu, W., Mo, J., Zhao, Z., Kan, H., Deng, F., Huang, C., Zhao, B., Zeng, X., Sun, Y., Qian, H., Sun, C., Guo, J., Zheng, X., Zhang, Y., 2022. Indoor formaldehyde levels in residences, schools, and offices in China in the past 30 years: A systematic review. *Indoor Air* 32, e13141. <https://doi.org/10.1111/ina.13141>
- Fang, W., Gong, L., Sheng, L., 2017. Online analysis of secondary organic aerosols from OH-initiated photooxidation and ozonolysis of α -pinene, β -pinene, Δ^3 -carene and d-limonene by thermal desorption–photoionisation aerosol mass spectrometry. *Environ. Chem.* 14, 75. <https://doi.org/10.1071/EN16128>
- Fantechi, G., Jensen, N.R., Saastad, O., Hjorth, J., Peeters, J., 1998. Reactions of Cl Atoms with Selected VOCs: Kinetics, Products and Mechanisms.
- Farmer, D.K., Boedicker, E.K., DeBolt, H.M., 2021. Dry Deposition of Atmospheric Aerosols: Approaches, Observations, and Mechanisms. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 72, 375–397. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090519-034936>
- Faxon, C.B., Allen, D.T., 2013. Chlorine chemistry in urban atmospheres: a review. *Environ. Chem.* 10, 221. <https://doi.org/10.1071/EN13026>
- Feltracco, M., Barbaro, E., Contini, D., Zangrando, R., Toscano, G., Battistel, D., Barbante, C., Gambaro, A., 2018. Photo-oxidation products of α -pinene in coarse, fine and ultrafine aerosol: A new high sensitive HPLC-MS/MS method. *Atmospheric Environment* 180, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.052>
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 1997. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science* 276, 1045–1052.
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N. "Chemistry of the upper and lower atmosphere". *Academic Press*, 2000.
- Fischer, E.V., Jacob, D.J., Yantosca, R.M., Sulprizio, M.P., Millet, D.B., Mao, J., Paulot, F., Singh, H.B., Roiger, A., Ries, L., Talbot, R.W., Dzepina, K., Pandey Deolal, S., 2014. Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source attribution. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 2679–2698. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2679-2014>
- Fouqueau, A., Cirtog, M., Cazaunau, M., Pangui, E., Doussin, J.-F., Picquet-Varrault, B., 2022. An experimental study of the reactivity of terpinolene and β -caryophyllene with the nitrate radical. *Atmospheric Chemistry and Physics* 22, 6411–6434. <https://doi.org/10.5194/acp-22-6411-2022>
- Fowler, D., Cape, J.N., Coyle, M., Smith, R.I., Hjellbrekke, A.-G., Simpson, D., Derwent, R.G., Johnson, C.E., 1999. Modelling photochemical oxidant formation, transport, deposition and exposure of terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* 100, 43–55. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00087-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00087-1)
- Fowler, D., Brimblecombe, P., Burrows, J., Heal, M.R., Grennfelt, P., Stevenson, D.S., Jowett, A., Nemitz, E., Coyle, M., Liu, X., Chang, Y., Fuller, G.W., Sutton, M.A., Klimont, Z., Unsworth, M.H., Vieno, M., 2020. A chronology of global air quality. *Phil. Trans. R. Soc. A* 378, 20190314. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0314>

- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4560–4564. <https://doi.org/10.1021/es991229l>
- Frosch, M., Bilde, M., DeCarlo, P.F., Jurányi, Z., Tritscher, T., Dommen, J., Donahue, N.M., Gysel, M., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2011. Relating cloud condensation nuclei activity and oxidation level of α -pinene secondary organic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 116. <https://doi.org/10.1029/2011JD016401>
- Fry, J.L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A.W., Wooldridge, P.J., Brown, S.S., Fuchs, H., Dubé, W., Mensah, A., dal Maso, M., Tillmann, R., Dorn, H.-P., Brauers, T., Cohen, R.C., 2009. Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO_3 oxidation of β -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1431–1449. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1431-2009>
- Fry, J.L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A.W., Brauers, T., Brown, S.S., Dorn, H.-P., Dubé, W.P., Fuchs, H., Mensah, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wooldridge, P.J., Cohen, R.C., 2011. SOA from limonene: role of NO_3 in its generation and degradation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 3879–3894. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3879-2011>
- Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., Barrie, L.A., 2009. Isoprene, Monoterpene, and Sesquiterpene Oxidation Products in the High Arctic Aerosols during Late Winter to Early Summer. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4022–4028. <https://doi.org/10.1021/es803669a>
- Gao, L., Song, J., Mohr, C., Huang, W., Vallon, M., Jiang, F., Leisner, T., Saathoff, H., 2022. Kinetics, SOA yields, and chemical composition of secondary organic aerosol from β -caryophyllene ozonolysis with and without nitrogen oxides between 213 and 313K. *Atmospheric Chemistry and Physics* 22, 6001–6020. <https://doi.org/10.5194/acp-22-6001-2022>
- Gaschen, A., Lang, D., Kalberer, M., Savi, M., Geiser, T., Gazdhar, A., Lehr, C.-M., Bur, M., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., 2010. Cellular Responses after Exposure of Lung Cell Cultures to Secondary Organic Aerosol Particles. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1424–1430. <https://doi.org/10.1021/es902261m>
- George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D.J., Nizkorodov, S.A., 2015. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chem. Rev.* 115, 4218–4258. <https://doi.org/10.1021/cr500648z>
- Ghirardo, A., Xie, J., Zheng, X., Wang, Y., Grote, R., Block, K., Wildt, J., Mentel, T., Kiendler-Scharr, A., Hallquist, M., Butterbach-Bahl, K., Schnitzler, J.-P., 2016. Urban stress-induced biogenic VOC emissions and SOA-forming potentials in Beijing. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 2901–2920. <https://doi.org/10.5194/acp-16-2901-2016>
- Giamarelou, M., Eleftheriadis, K., Nyeki, S., Tunved, P., Tørseth, K., Biskos, G., 2016. Indirect evidence of the composition of nucleation mode atmospheric particles in the high Arctic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 121, 965–975. <https://doi.org/10.1002/2015JD023646>
- Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N.R., Hjorth, J., Kotzias, D., Larsen, B.R., 2000. Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1001–1010. <https://doi.org/10.1021/es990445r>
- Glasius, M., Bering, M.S., Yee, L.D., de Sá, S.S., Isaacman-VanWertz, G., Wernis, R.A., Barbosa, H.M.J., Alexander, M.L., Palm, B.B., Hu, W., Campuzano-Jost, P., Day, D.A., Jimenez, J.L., Shrivastava, M., Martin, S.T., Goldstein, A.H., 2018. Organosulfates in aerosols downwind of an urban region in central Amazon. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 20, 1546–1558. <https://doi.org/10.1039/C8EM00413G>
- Gleizes, M., Pauly, G., Bernard-Dagan, C., Jacques, R., 1980. Effects of light on terpene hydrocarbon synthesis in *Pinus pinaster*. *Physiol Plant* 50, 16–20. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1980.tb02676.x>
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and unexplored organic constituents in the Earth's Atmosphere.
- Graedel, T.E., 1978. Chemical compounds in the atmosphere. New York : Academic Press.

- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P.E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M.M., Flagan, R.C., Andreae, M.O., 2003. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108. <https://doi.org/10.1029/2003JD003990>
- Grange, D., Host, S., Grémy, I., 2007. Les composés organiques volatils (COV): Etat des lieux.
- Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W., 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International* 29, 213–239. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00181-2](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00181-2)
- Gras, J.L., Whittlestone, S., 1992. Radon and CN: Complementary tracers of polluted air masses at coastal and island sites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 161, 293–306. <https://doi.org/10.1007/BF02034903>
- Gray Bé, A., Upshur, M.A., Lui, P., Martin, S.T., Geiger, F.M. and Thomson, R.J. “Cloud Activation Potentials for Atmospheric α -Pinene and β -Caryophyllene Ozonolysis Products”. *ACS Cent. Sci.* Vol. 3, 715-725. 2017. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00112>
- Grimm, N.B., Faeth, S.H., Golubiewski, N.E., Redman, C.L., Wu, J., Bai, X., Briggs, J.M., 2008. Global Change and the Ecology of Cities. *Science* 319, 756–760. <https://doi.org/10.1126/science.1150195>
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100, 8873. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- Guillon, A., 2011. Étude de la composition isotopique moléculaire ($\delta^{13}\text{C}$) comme traceur de source qualitatif et quantitatif des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) particuliers dans l'atmosphère (Thèse de doctorat). Université Bordeaux 1.
- Hadley, O.L., Kirchstetter, T.W., 2012. Black-carbon reduction of snow albedo. *Nature Clim Change* 2, 437–440. <https://doi.org/10.1038/nclimate1433>
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>
- Hamilton, J.F., Rami Alfarra, M., Wyche, K.P., Ward, M.W., Lewis, A.C., McFiggans, G.B., Good, N., Monks, P.S., Carr, T., White, I.R., Purvis, R.M., 2011. Investigating the use of secondary organic aerosol as seed particles in simulation chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 5917–5929. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5917-2011>
- Han, L., Zhao, P., Zetzsch, C., 2021. Heterogeneous Reaction of OH Radicals with Terbutylazine on Self-synthesized Silica Particles in an Aerosol Smog Chamber at Different Temperatures. *Aerosol Sci Eng* 5, 451–459. <https://doi.org/10.1007/s41810-021-00114-5>
- Hansen, A.D.A., Artz, R.S., Pszenny, A. a. P., Larson, R.E., 1990. Aerosol black carbon and radon as tracers for air mass origin over the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 4, 189–199. <https://doi.org/10.1029/GB004i002p00189>
- Hao, Y., Niu, X., Wang, J., 2021. Impacts of haze pollution on China's tourism industry: A system of economic loss analysis. *Journal of Environmental Management* 295, 113051. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113051>
- Haque, Md.M., Verma, S.K., Deshmukh, D.K., Kunwar, B., Kawamura, K., 2023. Seasonal characteristics of biogenic secondary organic aerosol tracers in a deciduous broadleaf forest in northern Japan. *Chemosphere* 311, 136785. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136785>

- Heald, C.L., Kroll, J.H., 2020. The fuel of atmospheric chemistry: Toward a complete description of reactive organic carbon. *Sci. Adv.* 6, eaay8967. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay8967>
- Helmig, D., Bottenheim, J., Galbally, I.E., Lewis, A., Milton, M.J.T., Penkett, S., Plass-Duelmer, C., Reimann, S., Tans, P., Thiel, S., 2009. Volatile Organic Compounds in the Global Atmosphere. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 90, 513–514. <https://doi.org/10.1029/2009EO520001>
- Helmig, D., Daly, R.W., Milford, J., Guenther, A., 2013. Seasonal trends of biogenic terpene emissions. *Chemosphere* 93, 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.058>
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals: LEVOGLUCOSAN STABILITY IN AEROSOL. *Geophys. Res. Lett.* 37. <https://doi.org/10.1029/2010GL043088>
- Henry, K.M., Donahue, N.M., 2012. Photochemical Aging of α -Pinene Secondary Organic Aerosol: Effects of OH Radical Sources and Photolysis. *J. Phys. Chem. A* 116, 5932–5940. <https://doi.org/10.1021/jp210288s>
- Hettiyadura, A.P.S., Garcia, V., Li, C., West, C.P., Tomlin, J., He, Q., Rudich, Y., Laskin, A., 2021. Chemical Composition and Molecular-Specific Optical Properties of Atmospheric Brown Carbon Associated with Biomass Burning. *Environ. Sci. Technol.* 55, 2511–2521. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05883>
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environ. Sci. Technol.* 44, 694–699. <https://doi.org/10.1021/es902476f>
- Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons.
- Hong, Z., Zhang, H., Zhang, Y., Xu, L., Liu, T., Xiao, H., Hong, Y., Chen, J., Li, M., Deng, J., Wu, X., Hu, B., Chen, X., 2019. Secondary organic aerosol of PM_{2.5} in a mountainous forest area in southeastern China: Molecular compositions and tracers implication. *Science of The Total Environment* 653, 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.370>
- Hsieh, M.-H., Chang, C.-Y., Hsu, S.-J., Chen, J.-J., 2008. Chloroplast localization of methylerythritol 4-phosphate pathway enzymes and regulation of mitochondrial genes in ispD and ispE albino mutants in Arabidopsis. *Plant Mol Biol* 66, 663–673. <https://doi.org/10.1007/s11103-008-9297-5>
- Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Friedrich, R., 2017. Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 7683–7701. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7683-2017>
- Huang, Q., Lu, H., Li, J., Ying, Q., Gao, Y., Wang, H., Guo, S., Lu, K., Qin, M., Hu, J., 2024. Modeling the molecular composition of secondary organic aerosol under highly polluted conditions: A case study in the Yangtze River Delta Region in China. *Science of The Total Environment* 938, 173327. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173327>
- Huangfu, P., Atkinson, R., 2020. Long-term exposure to NO₂ and O₃ and all-cause and respiratory mortality: A systematic review and meta-analysis. *Environment International* 144, 105998. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105998>
- Hughes, D.D., Christiansen, M.B., Milani, A., Vermeuel, M.P., Novak, G.A., Alwe, H.D., Dickens, A.F., Pierce, R.B., Millet, D.B., Bertram, T.H., Stanier, C.O., Stone, E.A., 2021. PM_{2.5} chemistry, organosulfates, and secondary organic aerosol during the 2017 Lake Michigan Ozone Study. *Atmospheric Environment* 244, 117939. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117939>
- Huneeus, N., Chevallier, F., Boucher, O., 2012. Estimating aerosol emissions by assimilating observed aerosol optical depth in a global aerosol model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 4585–4606. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4585-2012>

- IARC – Working group on the evolution of Carcinogenic Risks to Humans, 2018. Benzene. Volume 120. Disponible sur : <https://www.iarc.who.int/fr/news-events/iarc-monographs-volume-120-benzene/>. Consulté le 21 janvier 2025.
- Ibanez, S., Dötterl, S., Anstett, M.-C., Baudino, S., Caissard, J.-C., Gallet, C., Després, L., 2010. The role of volatile organic compounds, morphology and pigments of globe-flowers in the attraction of their specific pollinating flies. *New Phytologist* 188, 451–463. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03317.x>
- Iinuma, Y., Müller, C., Böge, O., Gnauk, T., Herrmann, H., 2007. The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions. *Atmospheric Environment* 41, 5571–5583. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.007>
- Ion, A.C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., Claeys, M., 2005. Polar organic compounds in rural PM_{2.5} aerosols from K-puszt, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1805–1814. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1805-2005>
- IPCC. “Clouds and Aerosols”. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2013. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC. *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, <https://doi.org/10.1017/9781009157896>
- Jaoui, M., Lewandowski, M., Kleindienst, T.E., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007. β -caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for β -caryophyllene secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 34, 2006GL028827. <https://doi.org/10.1029/2006GL028827>
- Jaoui, M., Corse, E.W., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., 2010. Formation of organic tracers for isoprene SOA under acidic conditions. *Atmospheric Environment* 44, 1798–1805. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.018>
- Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Docherty, K.S., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., 2013. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a series of sesquiterpenes: α -cedrene, β -caryophyllene, α -humulene and α -farnesene with O₃, OH and NO₃ radicals. *Environ. Chem.* 10, 178. <https://doi.org/10.1071/EN13025>
- Jenkin, M.E., Shallcross, D.E., Harvey, J.N., 2000. Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of - and -pinene. *Atmospheric Environment*.
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* 326, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Johansson, S.M., Lovrić, J., Kong, X., Thomson, E.S., Hallquist, M., Pettersson, J.B.C., 2020. Experimental and Computational Study of Molecular Water Interactions with Condensed Nopinone Surfaces Under Atmospherically Relevant Conditions. *J. Phys. Chem. A* 124, 3652–3661. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b10970>
- Kahnt, A., Iinuma, Y., Blockhuys, F., Mutzel, A., Vermeylen, R., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Böge, O., Herrmann, H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2014. 2-Hydroxyterpenylic Acid: An Oxygenated Marker Compound for α -Pinene Secondary Organic Aerosol in Ambient Fine Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4901–4908. <https://doi.org/10.1021/es500377d>

- Kammer, J., 2016. LANDEX : étude des aérosols organiques secondaires (AOS) générés par la forêt des Landes (Thèse de doctorat). Université de Bordeaux.
- Kammer, J., Perraudin, E., Flaud, P.-M., Lamaud, E., Bonnefond, J.M., Villenave, E., 2018. Observation of nighttime new particle formation over the French Landes forest. *Science of The Total Environment* 621, 1084–1092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.118>
- Kammer, J., Flaud, P.-M., Chazeaubeny, A., Ciuraru, R., Le Menach, K., Geneste, E., Budzinski, H., Bonnefond, J.M., Lamaud, E., Perraudin, E., Villenave, E., 2020. Biogenic volatile organic compounds (BVOCs) reactivity related to new particle formation (NPF) over the Landes forest. *Atmospheric Research* 237, 104869. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104869>
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- Kampf, C.J., Corrigan, A.L., Johnson, A.M., Song, W., Keronen, P., Königstedt, R., Williams, J., Russell, L.M., Petäjä, T., Fischer, H., Hoffmann, T., 2012. First measurements of reactive α -dicarbonyl concentrations on PM_{2.5} aerosol over the Boreal forest in Finland during HUMPPA-COPEC 2010 – source apportionment and links to aerosol aging. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 6145–6155. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6145-2012>
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053–1123. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>
- Kawamura, K., Kobayashi, M., Tsubonuma, N., Mochida, M., Watanabe, T., Lee, M., 2004. Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: Seasonal variations of water-soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition, in: *The Geochemical Society Special Publications*. Elsevier, pp. 243–265. [https://doi.org/10.1016/S1873-9881\(04\)80019-1](https://doi.org/10.1016/S1873-9881(04)80019-1)
- Keenan, R.J., Reams, G.A., Achard, F., De Freitas, J.V., Grainger, A., Lindquist, E., 2015. Dynamics of global forest area: Results from the FAO Global Forest Resources Assessment 2015. *Forest Ecology and Management* 352, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2015.06.014>
- Kehrwald, N., Zangrando, R., Gabrielli, P., Jaffrezo, J.-L., Boutron, C., Barbante, C., Gambaro, A., 2012. Levoglucosan as a specific marker of fire events in Greenland snow. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 64, 18196. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.18196>
- Kelly, J.M., Doherty, R.M., O'Connor, F.M., Mann, G.W., 2018. The impact of biogenic, anthropogenic, and biomass burning volatile organic compound emissions on regional and seasonal variations in secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 7393–7422. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7393-2018>
- Kerdouci, J., Picquet-Varrault, B., Doussin, J.-F., 2014. Structure–activity relationship for the gas-phase reactions of NO₃ radical with organic compounds: Update and extension to aldehydes. *Atmospheric Environment* 84, 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.024>
- Kim, H., Kang, D., Jung, H.Y., Jeon, J., Lee, J.Y., 2024. Review of Smog Chamber Experiments for Secondary Organic Aerosol Formation. *Atmosphere* 15, 115. <https://doi.org/10.3390/atmos15010115>
- Kim, S.-Y., Kim, E., Kim, W.J., 2020. Health Effects of Ozone on Respiratory Diseases. *Tuberc Respir Dis (Seoul)* 83, S6–S11. <https://doi.org/10.4046/trd.2020.0154>
- Kitagawa, H., Van Der Plicht, J., 1998. Atmospheric Radiocarbon Calibration to 45,000 yr B.P.: Late Glacial Fluctuations and Cosmogenic Isotope Production. *Science* 279, 1187–1190. <https://doi.org/10.1126/science.279.5354.1187>

- Kleist, E., Mentel, T.F., Andres, S., Bohne, A., Folkers, A., Kiendler-Scharr, A., Rudich, Y., Springer, M., Tillmann, R., Wildt, J., 2012. Irreversible impacts of heat on the emissions of monoterpenes, sesquiterpenes, phenolic BVOC and green leaf volatiles from several tree species. *Biogeosciences* 9, 5111–5123. <https://doi.org/10.5194/bg-9-5111-2012>
- Konovalov, I.B., Golovushkin, N.A., Beekmann, M., Andreae, M.O., 2021. Insights into the aging of biomass burning aerosol from satellite observations and 3D atmospheric modeling: evolution of the aerosol optical properties in Siberian wildfire plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 357–392. <https://doi.org/10.5194/acp-21-357-2021>
- Kostenidou, E., Pathak, R.K., Pandis, S.N., 2007. An Algorithm for the Calculation of Secondary Organic Aerosol Density Combining AMS and SMPS Data. *Aerosol Science and Technology* 41, 1002–1010. <https://doi.org/10.1080/02786820701666270>
- Krieger, U.K., Marcolli, C., Reid, J.P., 2012. Exploring the complexity of aerosol particle properties and processes using single particle techniques. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6631. <https://doi.org/10.1039/c2cs35082c>
- Kristensen, K., Glasius, M., 2011. Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring. *Atmospheric Environment* 45, 4546–4556. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.063>
- Kristensen, K., Enggrob, K.L., King, S.M., Worton, D.R., Platt, S.M., Mortensen, R., Rosenoern, T., Surratt, J.D., Bilde, M., Goldstein, A.H., Glasius, M., 2013. Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 3763–3776. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3763-2013>
- Kristensen, K., Bilde, M., Aalto, P.P., Petäjä, T., Glasius, M., 2016. Denuder/filter sampling of organic acids and organosulfates at urban and boreal forest sites: Gas/particle distribution and possible sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 130, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.046>
- Kristensen, K., Jensen, L.N., Quéléver, L.L.J., Christiansen, S., Rosati, B., Elm, J., Teiwes, R., Pedersen, H.B., Glasius, M., Ehn, M., Bilde, M., 2020. The Aarhus Chamber Campaign on Highly Oxygenated Organic Molecules and Aerosols (ACCHA): particle formation, organic acids, and dimer esters from α -pinene ozonolysis at different temperatures. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 12549–12567. <https://doi.org/10.5194/acp-20-12549-2020>
- Kristiansen, N.I., Stohl, A., Olivie, D.J.L., Croft, B., Søvde, O.A., Klein, H., Christoudias, T., Kunkel, D., Leadbetter, S.J., Lee, Y.H., Zhang, K., Tsigaridis, K., Bergman, T., Evangeliou, N., Wang, H., Ma, P.-L., Easter, R.C., Rasch, P.J., Liu, X., Pitari, G., Di Genova, G., Zhao, S.Y., Balkanski, Y., Bauer, S.E., Faluvegi, G.S., Kokkola, H., Martin, R.V., Pierce, J.R., Schulz, M., Shindell, D., Tost, H., Zhang, H., 2016. Evaluation of observed and modelled aerosol lifetimes using radioactive tracers of opportunity and an ensemble of 19 global models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3525–3561. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3525-2016>
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42, 3593–3624. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science* 339, 943–946. <https://doi.org/10.1126/science.1227385>
- Kurylo, M.J., Orkin, V.L., 2003. Determination of Atmospheric Lifetimes via the Measurement of OH Radical Kinetics. *Chem. Rev.* 103, 5049–5076. <https://doi.org/10.1021/cr020524c>

- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., He, H., 2014. Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions. *Atmospheric Environment* 91, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.054>
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., Chu, B., He, H., 2015. Heterogeneous Kinetics of *cis*-Pinonic Acid with Hydroxyl Radical under Different Environmental Conditions. *J. Phys. Chem. A* 119, 6583–6593. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01321>
- Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2008. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. *Atmospheric Environment* 42, 7439–7451. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.026>
- Lannuque, V., Couvidat, F., Camredon, M., Aumont, B., Bessagnet, B., 2020. Modeling organic aerosol over Europe in summer conditions with the VBS-GECKO parameterization: sensitivity to secondary organic compound properties and IVOC (intermediate-volatility organic compound) emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 4905–4931. <https://doi.org/10.5194/acp-20-4905-2020>
- Lanzafame, G.M., Srivastava, D., Favez, O., Bandowe, B.A.M., Shahpoury, P., Lammel, G., Bonnaire, N., Alleman, L.Y., Couvidat, F., Bessagnet, B., Albinet, A., 2021. One-year measurements of secondary organic aerosol (SOA) markers in the Paris region (France): Concentrations, gas/particle partitioning and SOA source apportionment. *Science of The Total Environment* 757, 143921. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143921>
- Lanzafame, G.M., Bessagnet, B., Srivastava, D., Jaffrezo, J.L., Favez, O., Albinet, A., Couvidat, F., 2022. Modelling aerosol molecular markers in a 3D air quality model: Focus on anthropogenic organic markers. *Science of The Total Environment* 835, 155360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155360>
- Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JD006437>
- Lee, J., Cho, K.S., Jeon, Y., Kim, J.B., Lim, Y., Lee, K., Lee, I.-S., 2017. Characteristics and distribution of terpenes in South Korean forests. *J Ecology Environ* 41, 19. <https://doi.org/10.1186/s41610-017-0038-z>
- Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525, 367–371. <https://doi.org/10.1038/nature15371>
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., Taraborrelli, D., 2016. Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 12477–12493. <https://doi.org/10.5194/acp-16-12477-2016>
- Lelieveld, J., Pozzer, A., Pöschl, U., Fnais, M., Haines, A., Münzel, T., 2020. Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: a worldwide perspective. *Cardiovascular Research* 116, 1910–1917. <https://doi.org/10.1093/cvr/cvaa025>
- Lewandowski, M., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007. Composition of PM_{2.5} during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina. *Atmospheric Environment* 41, 4073–4083. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.012>
- Ley, L., 1995. Approche expérimentale et théorique de la cinétique en phase gazeuse de réactions radicalaires bimoléculaires et trimoléculaires (Thèse de doctorat). Université Bordeaux 1.
- Li, A.J., Pal, V.K., Kannan, K., 2021. A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 3, 91–116. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.01.001>

- Li, F., Schnelle-Kreis, J., Karg, E., Cyrus, J., Gu, J., Orasche, J., Abbaszade, G., Peters, A., Zimmermann, R., 2016. Semi-continuous sampling of health relevant atmospheric particle subfractions for chemical speciation using a rotating drum impactor in series with sequential filter sampler. *Environ Sci Pollut Res* 23, 7278–7287. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5945-x>
- Li, J., Carlson, B.E., Yung, Y.L., Lv, D., Hansen, J., Penner, J.E., Liao, H., Ramaswamy, V., Kahn, R.A., Zhang, P., Dubovik, O., Ding, A., Lacis, A.A., Zhang, L., Dong, Y., 2022. Scattering and absorbing aerosols in the climate system. *Nat Rev Earth Environ* 3, 363–379. <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00296-7>
- Li, W., Ge, P., Chen, M., Tang, J., Cao, M., Cui, Y., Hu, K., Nie, D., 2021. Tracers from Biomass Burning Emissions and Identification of Biomass Burning. *Atmosphere* 12, 1401. <https://doi.org/10.3390/atmos12111401>
- Lignell, H., Epstein, S.A., Marvin, M.R., Shemesh, D., Gerber, B., Nizkorodov, S., 2013. Experimental and Theoretical Study of Aqueous cis-Pinonic Acid Photolysis. *J. Phys. Chem. A* 117, 12930–12945. <https://doi.org/10.1021/jp4093018>
- Liu, C., Huang, X., Li, J., 2020. Outdoor benzene highly impacts indoor concentrations globally. *Science of The Total Environment* 720, 137640. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137640>
- Liu, D., Xu, S., Lang, Y., Hou, S., Wei, L., Pan, X., Sun, Y., Wang, Z., Kawamura, K., Fu, P., 2023. Size distributions of molecular markers for biogenic secondary organic aerosol in urban Beijing. *Environmental Pollution* 327, 121569. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121569>
- Liu, J., D'Ambro, E.L., Lee, B.H., Schobesberger, S., Bell, D.M., Zaveri, R.A., Zelenyuk, A., Thornton, J.A., Shilling, J.E., 2022. Monoterpene Photooxidation in a Continuous-Flow Chamber: SOA Yields and Impacts of Oxidants, NO_x, and VOC Precursors. *Environ. Sci. Technol.* 56, 12066–12076. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02630>
- Liu, J., Lin, P., Laskin, A., Laskin, J., Kathmann, S.M., Wise, M., Caylor, R., Imholt, F., Selimovic, V., Shilling, J.E., 2016. Optical properties and aging of light-absorbing secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 12815–12827. <https://doi.org/10.5194/acp-16-12815-2016>
- Loi sur l'air, 1996. Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie. Disponible sur : <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000381337/> (Consulté le 20 janvier 2025).
- Mahilang, M., Deb, M.K., Pervez, S., 2021. Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts. *Chemosphere* 262, 127771. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127771>
- Martin, R.V., Jacob, D.J., Yantosca, R.M., Chin, M., Ginoux, P., 2003. Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108. <https://doi.org/10.1029/2002JD002622>
- Marval, J., Tronville, P., 2022. Ultrafine particles: A review about their health effects, presence, generation, and measurement in indoor environments. *Building and Environment* 216, 108992. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.108992>
- Menut, L., Cholakian, A., Siour, G., Lapere, R., Pennel, R., Mailler, S., Bessagnet, B., 2023. Impact of Landes forest fires on air quality in France during the 2022 summer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 23, 7281–7296. <https://doi.org/10.5194/acp-23-7281-2023>
- Mermet, K., Sauvage, S., Dusanter, S., Salameh, T., Léonardis, T., Flaud, P.-M., Perraudin, É., Villenave, É., Locoge, N., 2019. Optimization of a gas chromatographic unit for measuring biogenic volatile organic compounds in ambient air. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 6153–6171. <https://doi.org/10.5194/amt-12-6153-2019>

- Mermet, K., Perraudin, E., Dusanter, S., Sauvage, S., Léonardis, T., Flaud, P.-M., Bsaibes, S., Kammer, J., Michoud, V., Gratien, A., Cirtog, M., Al Ajami, M., Truong, F., Batut, S., Hecquet, C., Doussin, J.-F., Schoemaeker, C., Gros, V., Locoge, N., Villenave, E., 2021. Atmospheric reactivity of biogenic volatile organic compounds in a maritime pine forest during the LANDEX episode 1 field campaign. *Science of The Total Environment* 756, 144129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144129>
- Messina, P., Lathière, J., Sindelarova, K., Vuichard, N., Granier, C., Ghattas, J., Cozic, A., Hauglustaine, D.A., 2016. Global biogenic volatile organic compound emissions in the ORCHIDEE and MEGAN models and sensitivity to key parameters. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 14169–14202. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14169-2016>
- Miet, K., Budzinski, H., Villenave, E., 2009. HETEROGENEOUS REACTIONS OF OH RADICALS WITH PARTICULATE-PYRENE AND 1-NITROPYRENE OF ATMOSPHERIC INTEREST. *Polycyclic Aromatic Compounds* 29, 267–281. <https://doi.org/10.1080/10406630903291196>
- Minguillón, M.C., Perron, N., Querol, X., Szidat, S., Fahrni, S.M., Alastuey, A., Jimenez, J.L., Mohr, C., Ortega, A.M., Day, D.A., Lanz, V.A., Wacker, L., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Moretti, F., Hillamo, R., Teinilä, K., Seco, R., Peñuelas, J., Metzger, A., Schallhart, S., Müller, M., Hansel, A., Burkhardt, J.F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2011. Fossil versus contemporary sources of fine elemental and organic carbonaceous particulate matter during the DAURE campaign in Northeast Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 12067–12084. <https://doi.org/10.5194/acp-11-12067-2011>
- Miyazaki, Y., Fu, P.Q., Kawamura, K., Mizoguchi, Y., Yamanoi, K., 2012a. Seasonal variations of stable carbon isotopic composition and biogenic tracer compounds of water-soluble organic aerosols in a deciduous forest. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1367–1376. <https://doi.org/10.5194/acp-12-1367-2012>
- Miyazaki, Y., Jung, J., Fu, P., Mizoguchi, Y., Yamanoi, K., Kawamura, K., 2012b. Evidence of formation of submicrometer water-soluble organic aerosols at a deciduous forest site in northern Japan in summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117. <https://doi.org/10.1029/2012JD018250>
- Mochizuki, T., Miyazaki, Y., Ono, K., Wada, R., Takahashi, Y., Saigusa, N., Kawamura, K., Tani, A., 2015. Emissions of biogenic volatile organic compounds and subsequent formation of secondary organic aerosols in a *Larix kaempferi* forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 12029–12041. <https://doi.org/10.5194/acp-15-12029-2015>
- Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J.L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A.R., Russell, P., Schauer, J.J., Stevens, P.S., Volkamer, R., Zavala, M., 2010. An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 8697–8760. <https://doi.org/10.5194/acp-10-8697-2010>
- Molteni, U., Simon, M., Heinritzi, M., Hoyle, C.R., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Dias, A., Duplissy, J., Frege, C., Gordon, H., Heyn, C., Jokinen, T., Kürten, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Petäjä, T., Pieber, S.M., Praplan, A.P., Schobesberger, S., Steiner, G., Stozhkov, Y., Tomé, A., Tröstl, J., Wagner, A.C., Wagner, R., Williamson, C., Yan, C., Baltensperger, U., Curtius, J., Donahue, N.M., Hansel, A., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Dommen, J., 2019. Formation of Highly Oxygenated Organic Molecules from α -Pinene Ozonolysis: Chemical Characteristics, Mechanism, and Kinetic Model Development. *ACS Earth Space Chem.* 3, 873–883. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00035>
- Monnier, S., Thibaudon, M., Besancenot, J.-P., Michelot, N., 2015. Pollution, pollen et pollinoses : retour sur l'épisode de pollution de mars 2014 en France Air pollution, pollen, and pollinosis: another look at the pollution episode of March 2014 in France. *POLLUTION ATMOSPHERIQUE*.

- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A.S.H., Reeves, C.E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., Ten Brink, H., Theloke, J., Van Der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, Ch., Von Glasow, R., 2009. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment* 43, 5268–5350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>
- Moreaux, V., Lamaud, E., Bosc, A., Bonnefond, J.-M., Medlyn, B.E., Loustau, D., 2011. Paired comparison of water, energy and carbon exchanges over two young maritime pine stands (*Pinus pinaster* Ait.): effects of thinning and weeding in the early stage of tree growth. *Tree Physiology* 31, 903–921. <https://doi.org/10.1093/treephys/tpr048>
- Moreno-Ríos, A.L., Tejeda-Benítez, L.P., Bustillo-Lecompte, C.F., 2022. Sources, characteristics, toxicity, and control of ultrafine particles: An overview. *Geoscience Frontiers* 13, 101147. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101147>
- Müller, J., 1992. Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *J. Geophys. Res.* 97, 3787–3804. <https://doi.org/10.1029/91JD02757>
- Müller, L., Reinnig, M.-C., Warnke, J., Hoffmann, T., 2008. Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/α-pinene ozonolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1423–1433. <https://doi.org/10.5194/acp-8-1423-2008>
- Mutzel, A., Rodigast, M., Iinuma, Y., Böge, O., Herrmann, H., 2016. Monoterpene SOA – Contribution of first-generation oxidation products to formation and chemical composition. *Atmospheric Environment* 130, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.080>
- Nasa, 2024. Vital Signs. Disponible sur : <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/?intent=121> (Consulté le 20 janvier 2025).
- Nava, S., Becherini, F., Bernardi, A., Bonazza, A., Chiari, M., García-Orellana, I., Lucarelli, F., Ludwig, N., Migliori, A., Sabbioni, C., Udisti, R., Valli, G., Vecchi, R., 2010. An integrated approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy). *Science of the Total Environment*.
- Newland, M.J., Ren, Y., McGillen, M.R., Michelat, L., Daële, V., Mellouki, A., 2022. NO₃ chemistry of wildfire emissions: a kinetic study of the gas-phase reactions of furans with the NO₃ radical. *Atmospheric Chemistry and Physics* 22, 1761–1772. <https://doi.org/10.5194/acp-22-1761-2022>
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J.F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C.J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J.D., Szidat, S., Szmigielski, R., Wisthaler, A., 2015. The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chem. Rev.* 115, 3919–3983. <https://doi.org/10.1021/cr5003485>
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ Health Perspect* 113, 823–839. <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
- Oldenberg, O., 1935. The Lifetime of Free Hydroxyl. *The Journal of Chemical Physics* 3, 266–275. <https://doi.org/10.1063/1.1749652>
- OMS (Organisation Mondiale de la Santé), 2024. Qualité de l'air ambiant et santé. Disponible sur : [https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health), consulté le 17 novembre 2024.

- ONF (Office national des forêts). Aménagement de la forêt domaniale de Rambouillet. Disponible sur : <https://www.onf.fr/+a/A000233Y>. Consulté le 17 novembre 2024.
- ONU (Organisation des Nations Unies), 2020. La FAO présente l'analyse la plus complète des ressources forestières sous une forme novatrice. <https://news.un.org/fr/story/2020/07/1073501> (Consulté le 17 novembre 2024).
- Pereira, D., Giorio, C., Gratien, A., Zhrebker, A., Noyalet, G., Chevaillier, S., Alage, S., Almarj, E., Bergé, A., Bertin, T., Cazaunau, M., Coll, P., Di Antonio, L., Harb, S., Heuser, J., Gaimoz, C., Guillemant, O., Language, B., Lauret, O., Formenti, P., 2024. Molecular characterization of organic aerosols in urban and forested areas of Paris using high resolution mass spectrometry. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-3015>
- Pérez-Pastor, R., Salvador, P., García-Gómez, H., García-Alonso, S., Toro, M., Artíñano, B., Alonso, R., 2023. Characterization of organic aerosols at the Natura 2000 remote environment of Sanabria Lake (Spain): Evaluating the influence of African dust and regional biomass burning smoke. *Atmospheric Environment* 298, 119634. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119634>
- Perraudin, E., 2004. Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules modèles d'intérêt atmosphérique : mesures cinétiques, développements analytiques et analyse des produits d'oxydation (Thèse de doctorat). Université Bordeaux 1.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on particles of atmospheric interest using pressurised fluid extraction. *Anal Bioanal Chem* 383, 122–131. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3398-7>
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Kinetic Study of the Reactions of Ozone with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Atmospheric Model Particles. *J Atmos Chem* 56, 57–82. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9042-x>
- Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Gelencsér, A., 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment* 42, 7530–7543. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.032>
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, 709–742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew Chem Int Ed* 44, 7520–7540. <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>
- Poudyal, N.C., Paudel, B., Green, G.T., 2013. Estimating the Impact of Impaired Visibility on the Demand for Visits to National Parks. *Tourism Economics* 19, 433–452. <https://doi.org/10.5367/te.2013.0204>
- Pruppacher, H.R., Jaenicke, R., 1995. The processing of water vapor and aerosols by atmospheric clouds, a global estimate. *Atmospheric Research* 38, 283–295. [https://doi.org/10.1016/0169-8095\(94\)00098-X](https://doi.org/10.1016/0169-8095(94)00098-X)
- Purser, G., Drewer, J., Heal, M.R., Sircus, R.A.S., Dunn, L.K., Morison, J.I.L., 2021. Isoprene and monoterpene emissions from alder, aspen and spruce short-rotation forest plantations in the United Kingdom. *Biogeosciences* 18, 2487–2510. <https://doi.org/10.5194/bg-18-2487-2021>
- Rasulov, B., Talts, E., Bichele, I., Niinemets, Ü., 2018. Evidence That Isoprene Emission Is Not Limited by Cytosolic Metabolites. Exogenous Malate Does Not Invert the Reverse Sensitivity of Isoprene Emission to High [CO₂]. *Plant Physiol.* 176, 1573–1586. <https://doi.org/10.1104/pp.17.01463>
- Rio, C., Flaud, P., Loison, J., Villenave, E., 2010. Experimental Revaluation of the Importance of the Abstraction Channel in the Reactions of Monoterpenes with OH Radicals. *ChemPhysChem* 11, 3962–3970. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000518>
- Robaina, M., Madaleno, M., Silva, S., Eusébio, C., Carneiro, M.J., Gama, C., Oliveira, K., Russo, M.A., Monteiro, A., 2020. The relationship between tourism and air quality in five European countries. *Economic Analysis and Policy* 67, 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.eap.2020.07.012>

- Rose, C., Collaud Coen, M., Andrews, E., Lin, Y., Bossert, I., Lund Myhre, C., Tuch, T., Wiedensohler, A., Fiebig, M., Aalto, P., Alastuey, A., Alonso-Blanco, E., Andrade, M., Artíñano, B., Arsov, T., Baltensperger, U., Bastian, S., Bath, O., Beukes, J.P., Brem, B.T., Bukowiecki, N., Casquero-Vera, J.A., Conil, S., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Gini, M.I., Gómez-Moreno, F.J., Gysel-Beer, M., Hallar, A.G., Kalapov, I., Kalivitis, N., Kasper-Giebl, A., Keywood, M., Kim, J.E., Kim, S.-W., Kristensson, A., Kulmala, M., Lihavainen, H., Lin, N.-H., Lyamani, H., Marinoni, A., Martins Dos Santos, S., Mayol-Bracero, O.L., Meinhardt, F., Merkel, M., Metzger, J.-M., Mihalopoulos, N., Ondracek, J., Pandolfi, M., Pérez, N., Petäjä, T., Petit, J.-E., Picard, D., Pichon, J.-M., Pont, V., Putaud, J.-P., Reisen, F., Sellegri, K., Sharma, S., Schauer, G., Sheridan, P., Sherman, J.P., Schwerin, A., Sohm, R., Sorribas, M., Sun, J., Tulet, P., Vakkari, V., van Zyl, P.G., Velarde, F., Villani, P., Vratolis, S., Wagner, Z., Wang, S.-H., Weinhold, K., Weller, R., Yela, M., Zdimal, V., Laj, P., 2021. Seasonality of the particle number concentration and size distribution: a global analysis retrieved from the network of Global Atmosphere Watch (GAW) near-surface observatories. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 17185–17223. <https://doi.org/10.5194/acp-21-17185-2021>
- Rudich, Y., Donahue, N.M., Mentel, T.F., 2007. Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58, 321–352. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104432>
- Saenz-de-Miera, O., Rosselló, J., 2014. Modeling tourism impacts on air pollution: The case study of PM10 in Mallorca. *Tourism Management* 40, 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.tourman.2013.06.012>
- Salthammer, T., 2019. Formaldehyde sources, formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings. *Building and Environment* 150, 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.12.042>
- Sarangi, B., Aggarwal, S.G., Sinha, D., Gupta, P.K., 2016. Aerosol effective density measurement using scanning mobility particle sizer and quartz crystal microbalance with the estimation of involved uncertainty. *Atmos. Meas. Tech.* 9, 859–875. <https://doi.org/10.5194/amt-9-859-2016>
- Sato, K., Jia, T., Tanabe, K., Morino, Y., Kajii, Y., Imamura, T., 2016. Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 130, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.047>
- Saunois, M., Stavert, A.R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Raymond, P.A., Dlugokencky, E.J., Houweling, S., Patra, P.K., Ciais, P., Arora, V.K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D.R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K.M., Carrol, M., Castaldi, S., Chandra, N., Crevoisier, C., Crill, P.M., Covey, K., Curry, C.L., Etiope, G., Frankenberg, C., Gedney, N., Hegglin, M.I., Höglund-Isaksson, L., Hugelius, G., Ishizawa, M., Ito, A., Janssens-Maenhout, G., Jensen, K.M., Joos, F., Kleinen, T., Krummel, P.B., Langenfelds, R.L., Laruelle, G.G., Liu, L., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K.C., McNorton, J., Miller, P.A., Melton, J.R., Morino, I., Müller, J., Murguía-Flores, F., Naik, V., Niwa, Y., Noce, S., O'Doherty, S., Parker, R.J., Peng, C., Peng, S., Peters, G.P., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Regnier, P., Riley, W.J., Rosentreter, J.A., Segers, A., Simpson, I.J., Shi, H., Smith, S.J., Steele, L.P., Thornton, B.F., Tian, H., Tohjima, Y., Tubiello, F.N., Tsuruta, A., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weber, T.S., van Weele, M., van der Werf, G.R., Weiss, R.F., Worthy, D., Wunch, D., Yin, Y., Yoshida, Y., Zhang, W., Zhang, Z., Zhao, Y., Zheng, B., Zhu, Qing, Zhu, Qian, Zhuang, Q., 2020. The Global Methane Budget 2000–2017. *Earth System Science Data* 12, 1561–1623. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>
- Schlesinger, R.B., Cassee, F., 2003. Atmospheric Secondary Inorganic Particulate Matter: The Toxicological Perspective as a Basis for Health Effects Risk Assessment, *Inhalation Toxicology*, 15:3, 197-235, <https://doi.org/10.1080/08958370304503>
- Schreck, J.S., Becker, C., Gagne, D.J., Lawrence, K., Wang, S., Mouchel-Vallon, C., Choi, J., Hodzic, A., 2022. Neural Network Emulation of the Formation of Organic Aerosols Based on the Explicit GECKO-A Chemistry Model. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems* 14, e2021MS002974. <https://doi.org/10.1029/2021MS002974>
- Schymanski, E.L., Jeon, J., Gulde, R., Fenner, K., Ruff, M., Singer, H.P., Hollender, J., 2014. Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environ. Sci. Technol.* 48, 2097–2098. <https://doi.org/10.1021/es5002105>

- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, third ed. Wiley, Hoboken, NJ.
- Sharkey, T.D., Monson, R.K., 2017. Isoprene research – 60 years later, the biology is still enigmatic. *Plant, Cell & Environment* 40, 1671–1678. <https://doi.org/10.1111/pce.12930>
- Shen, X., Zhao, Y., Chen, Z., Huang, D., 2013. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 68, 297–314. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.027>
- Sheppard, P.A., 1963. Atmospheric tracers and the study of the general circulation of the atmosphere. *Rep. Prog. Phys.* 26, 213–267. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/26/1/307>
- Sidheswaran, M.A., Tavlarides, L.L., 2008. Gas and Particle Phase Chemistry of Linalool Ozone Reactions and Analysis of Resulting Reactive Oxygen Species.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173–182. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00145-9)
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 9317–9341. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>
- Singh, A., Agrawal, M., 2008. Acid rain and its ecological consequences.
- Smith, M.T., 2010. Advances in Understanding Benzene Health Effects and Susceptibility. *Annu Rev Public Health* 31, 133–148. <https://doi.org/10.1146/annurev.publhealth.012809.103646>
- Snyder, R., 2012. Leukemia and Benzene. *IJERPH* 9, 2875–2893. <https://doi.org/10.3390/ijerph9082875>
- Soares, A.R., Silva, C., 2022. Review of Ground-Level Ozone Impact in Respiratory Health Deterioration for the Past Two Decades. *Atmosphere* 13, 434. <https://doi.org/10.3390/atmos13030434>
- Sokan-Adeaga, A., Ana, G., Sokan-Adeaga, M., Sokan-Adeaga, E., Ejike, O., 2019. Secondary inorganic aerosols: impacts on the global climate system and human health. *Biodiversity International Journal* 3, 249–259. DOI: 10.15406/bij.2019.03.00152
- Song, C., Zaveri, R.A., Alexander, M.L., Thornton, J.A., Madronich, S., Ortega, J.V., Zelenyuk, A., Yu, X.-Y., Laskin, A., Maughan, D.A., 2007. Effect of hydrophobic primary organic aerosols on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene. *Geophysical Research Letters* 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL030720>
- Song, M., Tan, Q., Feng, M., Qu, Y., Liu, X., An, J., Zhang, Y., 2018. Source Apportionment and Secondary Transformation of Atmospheric Nonmethane Hydrocarbons in Chengdu, Southwest China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 123, 9741–9763. <https://doi.org/10.1029/2018JD028479>
- Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Merikanto, J., Mann, G.W., Reddington, C.L., Pickering, S., Ogren, J.A., Andrews, E., Baltensperger, U., Weingartner, E., Boy, M., Kulmala, M., Laakso, L., Lihavainen, H., Kivekäs, N., Komppula, M., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Jennings, S.G., O'Dowd, C., Birmili, W., Wiedensohler, A., Weller, R., Gras, J., Laj, P., Sellegri, K., Bonn, B., Krejci, R., Laaksonen, A., Hamed, A., Minikin, A., Harrison, R.M., Talbot, R., Sun, J., 2010. Explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4775–4793. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4775-2010>
- Srivastava, D., Favez, O., Perraudin, E., Villenave, E., Albinet, A., 2018. Comparison of Measurement-Based Methodologies to Apportion Secondary Organic Carbon (SOC) in PM_{2.5}: A Review of Recent Studies. *Atmosphere* 9, 452. <https://doi.org/10.3390/atmos9110452>
- Staudt, M., Byron, J., Piquemal, K., Williams, J., 2019. Compartment specific chiral pinene emissions identified in a Maritime pine forest. *Science of The Total Environment* 654, 1158–1166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.146>

- Stephens, E.R., 1969. Chemistry of Atmospheric Oxidants. *Journal of the Air Pollution Control Association* 19, 181–185. <https://doi.org/10.1080/00022470.1969.10466475>
- Stevens, R., Dastoor, A., 2019. A Review of the Representation of Aerosol Mixing State in Atmospheric Models. *Atmosphere* 10, 168. <https://doi.org/10.3390/atmos10040168>
- Stockwell, W., Calvert, J., 1983. The mechanism of NO₃ and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 88, 6673–6682. <https://doi.org/10.1029/JC088iC11p06673>
- Sun, C., Liu, X., Wang, N., Yang, J., Shi, C., Yan, S., Zhou, X., Sun, X., 2024. Liquid Phase Transformation Mechanism of B- Caryophyllonic Acid Initiated by Hydroxyl Radicals and Ozone In Atmosphere. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4801081>
- Sun, X., Zhang, C., Zhao, Y., Bai, J., He, M., 2012. Kinetic study on the linalool ozonolysis reaction in the atmosphere. *Can. J. Chem.* 90, 353–361. <https://doi.org/10.1139/v2012-001>
- Surratt, J.D., Kroll, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N.L., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2007. Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 41, 517–527. <https://doi.org/10.1021/es062081q>
- Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Chan, A.W.H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2008. Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *J. Phys. Chem. A* 112, 8345–8378. <https://doi.org/10.1021/jp802310p>
- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.-A., Hallquist, M., Shannigrahi, A.S., Yttri, K.E., Dye, C., Simpson, D., 2009. Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1521–1535. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1521-2009>
- Szmigielski, R., Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2007. 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL031338>
- Tanaka, P.L., Oldfield, S., Neece, J.D., Mullins, C.B., Allen, D.T., 2000. Anthropogenic Sources of Chlorine and Ozone Formation in Urban Atmospheres. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4470–4473. <https://doi.org/10.1021/es991380v>
- Tao, J., Zhang, Z., Zhang, L., Wu, Y., Ren, Y., Li, J., Huang, J., Wang, G., Shen, Z., Zhang, R., Wang, B., 2023. Characterization and sources of water-soluble organic species in PM_{2.5} in a remote mountain environment in Southeastern China. *Atmospheric Environment* 313, 120057. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120057>
- Tegen, I. Kohfeld K. 2006, Atmospheric transport of silicon. V. Ittekkot, D. Unger, C. Humborg, and N. Tac An (Ed.), In: *The silicon cycle: Human perturbations and impacts on aquatic systems*. Island Press, Island, (Scope 66), 2006.
- Thepnuan, D., Chantara, S., Lee, C.-T., Lin, N.-H., Tsai, Y.I., 2019. Molecular markers for biomass burning associated with the characterization of PM_{2.5} and component sources during dry season haze episodes in Upper South East Asia. *Science of The Total Environment* 658, 708–722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.201>
- Thompson, S.L., Yatavelli, R.L.N., Stark, H., Kimmel, J.R., Krechmer, J.E., Day, D.A., Hu, W., Isaacman-VanWertz, G., Yee, L., Goldstein, A.H., Khan, M.A.H., Holzinger, R., Kreisberg, N., Lopez-Hilfiker, F.D., Mohr, C., Thornton, J.A., Jayne, J.T., Canagaratna, M., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2017. Field intercomparison of the gas/particle partitioning of oxygenated organics during the Southern Oxidant and Aerosol Study (SOAS) in 2013. *Aerosol Science and Technology* 51, 30–56. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1254719>

- Thomsen, D., Thomsen, L.D., Iversen, E.M., Björgvinsdóttir, T.N., Vinther, S.F., Skønager, J.T., Hoffmann, T., Elm, J., Bilde, M., Glasius, M., 2022. Ozonolysis of α -Pinene and Δ^3 -Carene Mixtures: Formation of Dimers with Two Precursors. *Environ. Sci. Technol.* 56, 16643–16651. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04786>
- Thomsen, D., Iversen, E.M., Skønager, J.T., Luo, Y., Li, L., Roldin, P., Priestley, M., Pedersen, H.B., Hallquist, M., Ehn, M., Bilde, M., Glasius, M., 2024. The effect of temperature and relative humidity on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of Δ^3 -carene. *Environ. Sci.: Atmos.* 4, 88–103. <https://doi.org/10.1039/D3EA00128H>
- Thornhill, G.D., Collins, W.J., Kramer, R.J., Olivie, D., Skeie, R.B., O'Connor, F.M., Abraham, N.L., Checa-Garcia, R., Bauer, S.E., Deushi, M., Emmons, L.K., Forster, P.M., Horowitz, L.W., Johnson, B., Keeble, J., Lamarque, J.-F., Michou, M., Mills, M.J., Mulcahy, J.P., Myhre, G., Nabat, P., Naik, V., Oshima, N., Schulz, M., Smith, C.J., Takemura, T., Tilmes, S., Wu, T., Zeng, G., Zhang, J., 2021. Effective radiative forcing from emissions of reactive gases and aerosols – a multi-model comparison. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 853–874. <https://doi.org/10.5194/acp-21-853-2021>
- Tian, J., Guan, H., Zhou, Y., Zheng, N., Xiao, Hongwei, Zhao, J., Zhang, Z., Xiao, Huayun, 2021. Isotopic source analysis of nitrogen-containing aerosol: A study of PM_{2.5} in Guiyang (SW, China). *Science of The Total Environment* 760, 143935. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143935>
- Tie, X., Madronich, S., Walters, S., Edwards, D.P., Ginoux, P., Mahowald, N., Zhang, R., Lou, C., Brasseur, G., 2005. Assessment of the global impact of aerosols on tropospheric oxidants. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110. <https://doi.org/10.1029/2004JD005359>
- Tomasi, C., Lupi, A., 2017. Primary and Secondary Sources of Atmospheric Aerosol, in: Tomasi, C., Fuzzi, S., Kokhanovsky, A. (Eds.), *Atmospheric Aerosols*. Wiley, pp. 1–86. <https://doi.org/10.1002/9783527336449.ch1>
- Tsai, Y.I., Wu, P.-L., Hsu, Y.-T., Yang, C.-R., 2010. Anhydrosugar and sugar alcohol organic markers associated with carboxylic acids in particulate matter from incense burning. *Atmospheric Environment* 44, 3708–3718. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.030>
- Tuet, W.Y., Chen, Y., Fok, S., Champion, J.A., Ng, N.L., 2017. Inflammatory responses to secondary organic aerosols (SOA) generated from biogenic and anthropogenic precursors. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 11423–11440. <https://doi.org/10.5194/acp-17-11423-2017>
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on Mineral Dust. *Chem. Rev.* 103, 4883–4940. <https://doi.org/10.1021/cr020657y>
- Van Eijck, A., Opatz, T., Taraborrelli, D., Sander, R., Hoffmann, T., 2013. New tracer compounds for secondary organic aerosol formation from β -caryophyllene oxidation. *Atmospheric Environment* 80, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.060>
- Vereecken, L., Francisco, J.S., 2012. Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6259. <https://doi.org/10.1039/c2cs35070j>
- Vestenius, M., Hellén, H., Levula, J., Kuronen, P., Helminen, K.J., Nieminen, T., Kulmala, M., Hakola, H., 2014. Acidic reaction products of monoterpenes and sesquiterpenes in atmospheric fine particles in a boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 7883–7893. <https://doi.org/10.5194/acp-14-7883-2014>
- Viallon, J., Lee, S., Moussay, P., Tworek, K., Petersen, M., Wielgosz, R.I., 2015. Accurate measurements of ozone absorption cross-sections in the Hartley band. *Atmospheric Measurement Techniques* 8, 1245–1257. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1245-2015>
- Vincenti, B., Paris, E., Carnevale, M., Palma, A., Guerriero, E., Borello, D., Paolini, V., Gallucci, F., 2022. Saccharides as Particulate Matter Tracers of Biomass Burning: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19, 4387. <https://doi.org/10.3390/ijerph19074387>

- Voliotis, A., Du, M., Wang, Y., Shao, Y., Alfarra, M.R., Bannan, T.J., Hu, D., Pereira, K.L., Hamilton, J.F., Hallquist, M., Mentel, T.F., McFiggans, G., 2022. Chamber investigation of the formation and transformation of secondary organic aerosol in mixtures of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 22, 14147–14175. <https://doi.org/10.5194/acp-22-14147-2022>
- Wang, H., Hasegawa, K., Kagaya, S., 1999. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. *Chemosphere* 39, 1923–1936. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00086-7)
- Wang, M., Schurgers, G., Arneth, A., Ekberg, A., Holst, T., 2017. Seasonal variation in biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from Norway spruce in a Swedish boreal forest 22.
- Wang, R., Huang, Y., Cao, G., 2020. Heterogeneous oxidation of isoprene SOA and toluene SOA tracers by ozone. *Chemosphere* 249, 126258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126258>
- Wang, W., Li, C., Xiao, H., Li, Z., Zhao, Y., 2025. Relative humidity-dependent evolution of molecular composition of α -pinene secondary organic aerosol upon heterogeneous oxidation by hydroxyl radicals. *Journal of Environmental Sciences* 148, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.08.021>
- Wang, X., Guo, X., Dai, W., Liu, S., Shen, M., Liu, Y., Zhang, Y., Cao, Y., Qi, W., Li, L., Cao, J., Li, J., 2022. Diurnal Variations of Isoprene, Monoterpenes, and Toluene Oxidation Products in Aerosols at a Rural Site of Guanzhong Plain, Northwest China. *Atmosphere* 13, 634. <https://doi.org/10.3390/atmos13040634>
- Wang, X., Jacob, D.J., Eastham, S.D., Sulprizio, M.P., Zhu, L., Chen, Q., Alexander, B., Sherwen, T., Evans, M.J., Lee, B.H., Haskins, J.D., Lopez-Hilfiker, F.D., Thornton, J.A., Huey, G.L., Liao, H., 2019. The role of chlorine in global tropospheric chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19, 3981–4003. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3981-2019>
- Wang, Y., Pavuluri, C.M., Fu, P., Li, P., Dong, Z., Xu, Z., Ren, H., Fan, Y., Li, L., Zhang, Y.-L., Liu, C.-Q., 2019. Characterization of Secondary Organic Aerosol Tracers over Tianjin, North China during Summer to Autumn. *ACS Earth Space Chem.* 3, 2339–2352. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00170>
- Wilkening, M., 1981. Radon in Atmospheric Studies: A Review.
- Winterhalter, R., Van Dingenen, R., Larsen, B.R., Jensen, N.R., Hjorth, J., 2003. LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene by ozone and OH-radicals. <https://doi.org/10.5194/acpd-3-1-2003>
- Witkowski, B., Gierczak, T., 2017. cis-Pinonic Acid Oxidation by Hydroxyl Radicals in the Aqueous Phase under Acidic and Basic Conditions: Kinetics and Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 51, 9765–9773. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02427>
- Witkowski, B., Al-sharafi, M., Gierczak, T., 2019a. Ozonolysis of β -Caryophyllonic and Limononic Acids in the Aqueous Phase: Kinetics, Product Yield, and Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 53, 8823–8832. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02471>
- Witkowski, B., Al-sharafi, M., Gierczak, T., 2019b. Kinetics and products of the aqueous-phase oxidation of β -caryophyllonic acid by hydroxyl radicals. *Atmospheric Environment* 213, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.06.016>
- Witkowski, B., al-Sharafi, M., Błaziak, K., Gierczak, T., 2023. Aging of α -Pinene Secondary Organic Aerosol by Hydroxyl Radicals in the Aqueous Phase: Kinetics and Products. *Environ. Sci. Technol.* 57, 6040–6051. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07630>
- Wu, J., Kong, S., Zeng, X., Cheng, Y., Yan, Q., Zheng, H., Yan, Y., Zheng, S., Liu, D., Zhang, X., Fu, P., Wang, S., Qi, S., 2021. First High-Resolution Emission Inventory of Levoglucosan for Biomass Burning and Non-Biomass Burning Sources in China. *Environ. Sci. Technol.* 55, 1497–1507. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06675>

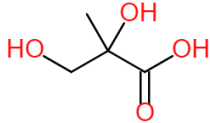
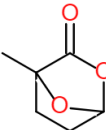
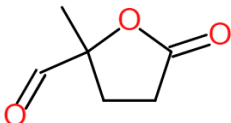
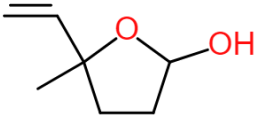
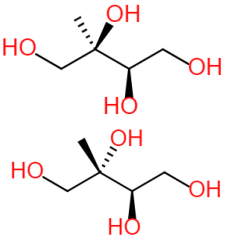
- Wu, K., Yang, X., Chen, D., Gu, S., Lu, Y., Jiang, Q., Wang, K., Ou, Y., Qian, Y., Shao, P., Lu, S., 2020. Estimation of biogenic VOC emissions and their corresponding impact on ozone and secondary organic aerosol formation in China. *Atmospheric Research* 231, 104656. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104656>
- Yang, W., Cao, J., Wu, Y., Kong, F., Li, L., 2021. Review on plant terpenoid emissions worldwide and in China. *Science of The Total Environment* 787, 147454. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147454>
- Yasmeen, F., Vermeylen, R., Szmigielski, R., Iinuma, Y., Böge, O., Herrmann, H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2010. Terpenylic acid and related compounds: precursors for dimers in secondary organic aerosol from the ozonolysis of α - and β -pinene. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 9383–9392. <https://doi.org/10.5194/acp-10-9383-2010>
- Yasmeen, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Gómez-González, Y., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2011. Mass spectrometric characterization of isomeric terpenoic acids from the oxidation of α -pinene, β -pinene, d-limonene, and Δ^3 -carene in fine forest aerosol. *Journal of Mass Spectrometry* 46, 425–442. <https://doi.org/10.1002/jms.1911>
- Ye, J., Batista, C.E., Guimarães, P.C., Ribeiro, I.O., Vidoudez, C., Barbosa, R.G., Oliveira, R.L., Ma, Y., Jardine, K.J., Surratt, J.D., Guenther, A.B., Souza, R.A.F., Martin, S.T., 2021. Near-canopy horizontal concentration heterogeneity of semivolatile oxygenated organic compounds and implications for 2-methyltetrols primary emissions. *Environ. Sci.: Atmos.* 1, 8–20. <https://doi.org/10.1039/D0EA00006J>
- Ye, Y., Zhan, H., Yu, X., Li, J., Wang, X., Xie, Z., 2021. Detection of organosulfates and nitrooxy-organosulfates in Arctic and Antarctic atmospheric aerosols, using ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Science of The Total Environment* 767, 144339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144339>
- Yee, L.D., Isaacman-VanWertz, G., Wernis, R.A., Meng, M., Rivera, V., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Bering, M.S., Glasius, M., Upshur, M.A., Gray Bé, A., Thomson, R.J., Geiger, F.M., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Kourtchev, I., Kalberer, M., de Sá, S., Martin, S.T., Alexander, M.L., Palm, B.B., Hu, W., Campuzano-Jost, P., Day, D.A., Jimenez, J.L., Liu, Y., McKinney, K.A., Artaxo, P., Viegas, J., Manzi, A., Oliveira, M.B., de Souza, R., Machado, L.A.T., Longo, K., Goldstein, A.H., 2018. Observations of sesquiterpenes and their oxidation products in central Amazonia during the wet and dry seasons. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 10433–10457. <https://doi.org/10.5194/acp-18-10433-2018>
- Yu, J., Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Blanchard, P., 1999a. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres. *Geophysical Research Letters* 26, 1145–1148. <https://doi.org/10.1029/1999GL900169>
- Yu, J., Iii, D.R.C., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999b. Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products.
- Zeng, J., Zhang, Y., Mu, Z., Pang, W., Zhang, H., Wu, Z., Song, W., Wang, X., 2023. Temperature and light dependency of isoprene and monoterpene emissions from tropical and subtropical trees: Field observations in south China. *Applied Geochemistry* 155, 105727. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105727>
- Zhang, B., 2020. The Effect of Aerosols to Climate Change and Society. *GEP* 08, 55–78. <https://doi.org/10.4236/gep.2020.88006>
- Zhang, J. (Jim), Wei, Y., Fang, Z., 2019. Ozone Pollution: A Major Health Hazard Worldwide. *Front. Immunol.* 10, 2518. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2019.02518>
- Zhang, K., Batterman, S., 2013. Air pollution and health risks due to vehicle traffic. *Science of The Total Environment* 450–451, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.074>

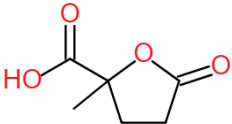
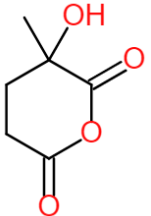
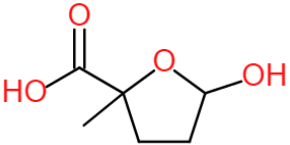
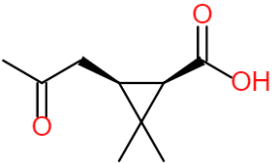
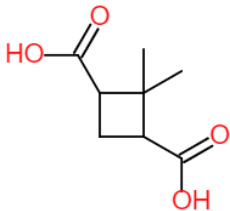
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters* 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhang, Q.J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. a. C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S.N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C., Perrussel, O., 2013. Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5767–5790. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5767-2013>
- Zhen, S., Luo, M., Shao, Y., Xu, D., Ma, L., 2022. Application of Stable Isotope Techniques in Tracing the Sources of Atmospheric NO_x and Nitrate. *Processes* 10, 2549. <https://doi.org/10.3390/pr10122549>

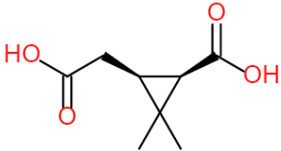
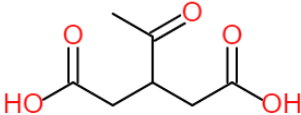
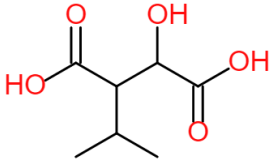
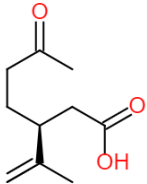
Annexes

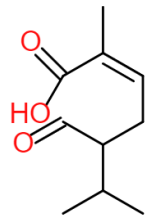
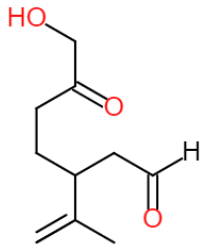
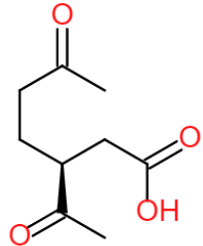
Annexe 1 : Liste non exhaustive des produits d'oxydation de terpènes rapportés dans la littérature.

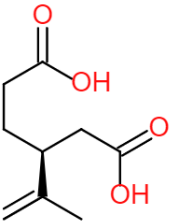
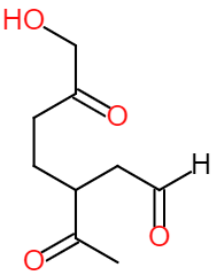
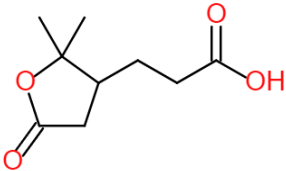
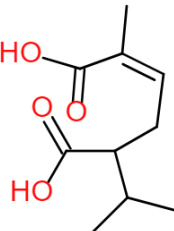
Tableau A1 : Principaux produits d'oxydation de l'isoprène, des monoterpènes et des sesquiterpènes, observés lors d'études sur le terrain et en laboratoire

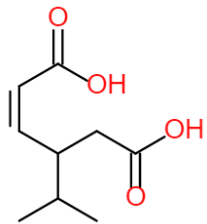
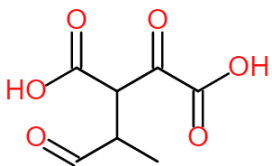
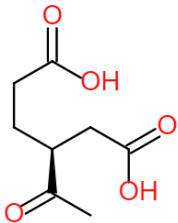
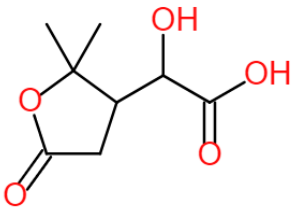
Formule brute	Structure	Nom usuel	Masse molaire [M-H] (g.mol ⁻¹)	Précurseur	Mesure : En chambre ^a Sur site ^b
C ₄ H ₈ O ₄		Acide 2-méthyl-glycérique	120,0423 119,0350	Isoprène	Edney et al., 2005 ^a
C ₆ H ₈ O ₃		/	128,0473 127,0401	Linalool	Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ^a
C ₆ H ₈ O ₃		/	128,0473 127,0401	Linalool	Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ^a
C ₇ H ₁₂ O ₂		2-ethenyl-2-méthyl-5-hydroxy tétrahydrofurane	128,0837 127,0765	Linalool	Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ^a Bernard et al., 2012 ^a
C ₅ H ₁₂ O ₄		2-méthylthreitol 2-méthylerythritol	136,0736 135,0663	Isoprène	Edney et al., 2005 ^a Ion et al., 2005 ^b Lewandowski et al., 2007 ^b

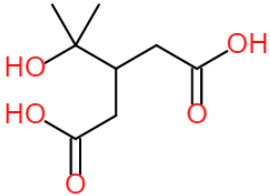
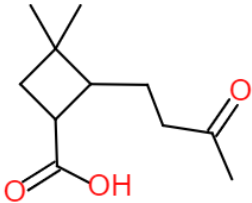
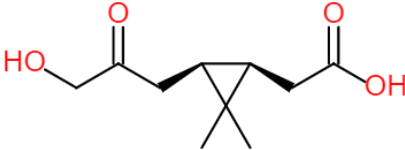
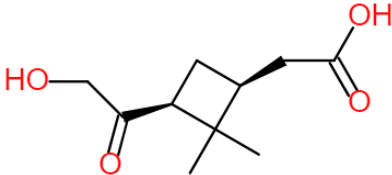
C₆H₈O₄		/	144,0423 143,0350	Linalool	Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ^a
C₆H₈O₄		/	144,0423 143,0350	Linalool	Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ^a
C₆H₁₀O₄		/	146,0579 145,0506	Linalool	Sidheswaran et Tavlarides, 2008 ^a
C₉H₁₄O₃		Acide nor-3-caronique	170,0943 169,0870	Δ ² -carène Δ ³ -carène	Yu et al., 1999 ^a Northcross et Jang, 2007 ^a
C₈H₁₂O₄		Acide norpinique	172,0736 171,0663	α-pinène β-pinène	Kołodziejczyk et al., 2019 ^a

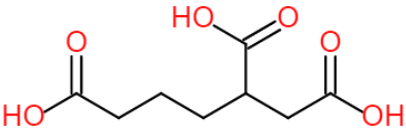
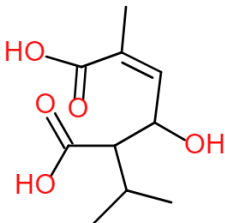
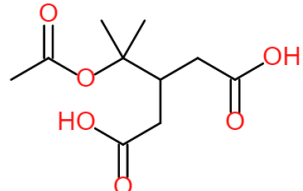
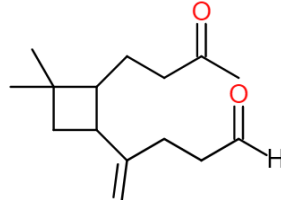
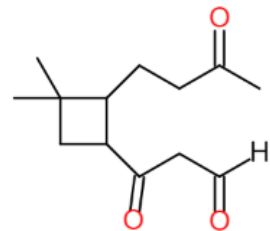
C₈H₁₂O₄		Acide nor-3-carique	172,0736 171,0663	Δ ³ -carène	Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a Larsen et <i>al.</i> , 2001 ^a
C₇H₁₀O₅		Acide cétonorlimonique	174,0528 173,0455	d-limonène	Jaoui et <i>al.</i> , 2006 ^a
C₇H₁₂O₅		/	176,0685 175,0612	α-phellandrène	Mackenzie-Rae et <i>al.</i> , 2018 ^a
C₁₀H₁₆O₃		Acide cis-3-caronique	184,1099 183,1027	Δ ² -carène Δ ³ -carène	Yu et <i>al.</i> , 1999a ^a Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a Larsen et <i>al.</i> , 2001 ^a Northcross et Jang, 2007 ^a
C₁₀H₁₆O₃		Acide limononique	184,1099 183,1027	d-limonène	Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a Larsen et <i>al.</i> , 2001 ^a Jaoui et <i>al.</i> , 2006 ^a

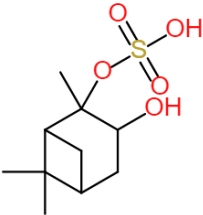
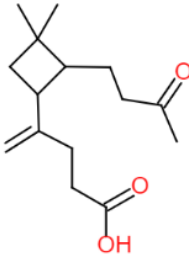
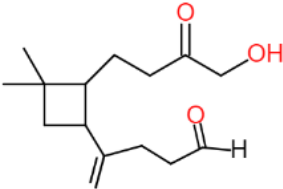
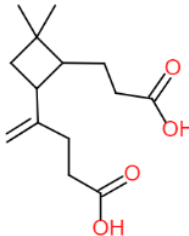
C₁₀H₁₆O₃		/	184,1099 183,1027	α-phellandène	Mackenzie-Rae et <i>al.</i> , 2018 ^a
C₁₀H₁₇O₃		7-hydroxy-limononaldéhyde	185,1178 184,1105	d-limonène	Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a
C₉H₁₄O₄		Acide cis-3-carene	186,0892 185,0819	Δ ³ -carène	Yu et <i>al.</i> , 1999a ^a Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a Larsen et <i>al.</i> , 2001 ^a Yasmeen et <i>al.</i> , 2011 ^b
C₉H₁₄O₄		Acide cétolimononique	186,0892 185,0819	d-limonène	Larsen et <i>al.</i> , 2001 ^a Jaoui et <i>al.</i> , 2006 ^a Surratt et <i>al.</i> , 2008 ^a Yasmeen et <i>al.</i> , 2011 ^b

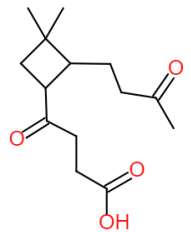
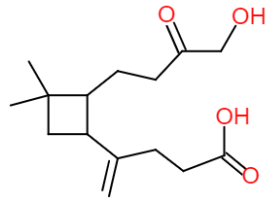
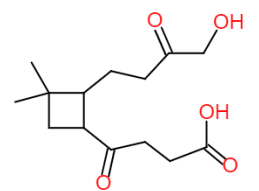
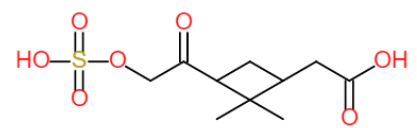
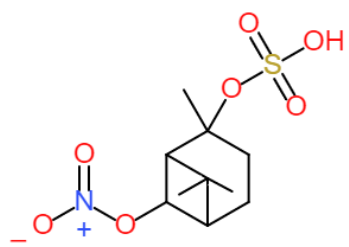
C₉H₁₄O₄		Acide limonique	186,0892 185,0819	d-limonène	Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a Jaoui et <i>al.</i> , 2006 ^a Surratt et <i>al.</i> , 2008 ^a Yasmeen et <i>al.</i> , 2011 ^b
C₉H₁₄O₄		7-hydroxy-cetolimononaldéhyde	186,0892 185,0819	d-limonène	Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a
C₉H₁₄O₄		Acide homoterpényle	186,0892 185,0819	β-pinène	Yasmeen et <i>al.</i> , 2011 ^b
C₉H₁₄O₄		/	186,0892 185,0819	α-phellandène	Mackenzie-Rae et <i>al.</i> , 2018 ^a

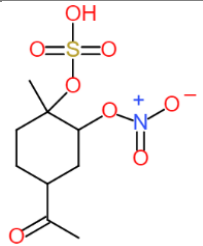
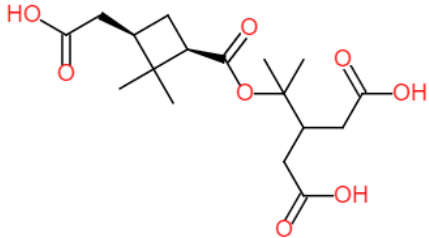
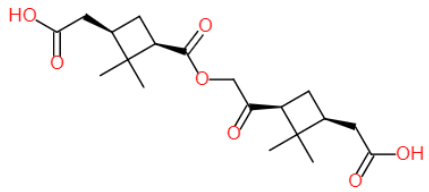
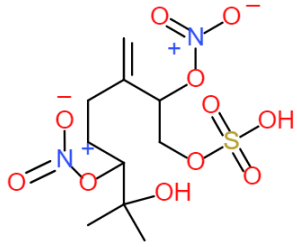
C₉H₁₄O₄		/	186,0892 185,0819	α-phellandrene	Mackenzie-Rae et <i>al.</i> , 2018 ^a
C₇H₈O₆		/	188,0321 187,0248	α-phellandrene	Mackenzie-Rae et <i>al.</i> , 2018 ^a
C₈H₁₂O₅		Acide cétolimonique	188,0685 187,0612	d-limonène	Jaoui et <i>al.</i> , 2006 ^a
C₈H₁₂O₅		Acide 2-hydroxyterpénylique	188,0685 187,0612	α-pinène	Claeys et <i>al.</i> , 2009 ^b Yasmeen et <i>al.</i> , 2011 ^b Kahnt et <i>al.</i> , 2014 ^{a,b}

C₈H₁₄O₅		Acide diaterpénylique + isomères	190,0841 189,0768	α-pinène	Yasmeen et <i>al.</i> , 2011 ^b
C₁₁H₁₈O₃		/	198,1256 197,1183	β-caryophyllène	van Eijck et <i>al.</i> , 2013 ^a
C₁₀H₁₆O₄		Acide 10-hydroxy-cis-3-caronique	200,1049 199,0976	Δ ³ -carène	Yu et <i>al.</i> , 1999a ^a Glasius et <i>al.</i> , 2000 ^a Larsen et <i>al.</i> , 2001 ^a
C₁₀H₁₆O₄		Acide 10-hydroxypinonique	200,1049 199,0976	α-pinène	Yasmeen et <i>al.</i> , 2012 ^a

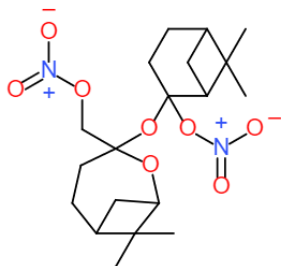
C₈H₁₂O₆		Acide 3-carboxyheptanedioïque	204,0634 203,0561	d-limonène	Jaoui et <i>al.</i> , 2006 ^a
C₁₀H₁₆O₅		/	216,0998 215,0925	α-phellandrène	Mackenzie-Rae et <i>al.</i> , 2018 ^a
C₁₀H₁₆O₆		Acide acétate diaterpénique (DTAA)	232,0947 231,0874	α-pinène	Claeys et <i>al.</i> , 2009 ^b Kristensen and Glasius, 2011 ^b
C₁₅H₂₄O₂		β-caryophyllène aldéhyde	236,1776 235,1704	β-caryophyllène	Jaoui et <i>al.</i> , 2003 ^a Gray Bé et <i>al.</i> , 2017 ^c
C₁₄H₂₂O₃		β-nocaryophyllone aldéhyde	238,1569 237,1496	β-caryophyllène	Jaoui et <i>al.</i> , 2003 ^a Gray Bé et <i>al.</i> , 2017 ^c

C₁₀H₁₈O₅S		Organosulfate MW 250	250,0875 249,0802	α-pinène β-pinène	Kristensen and Glasius, 2011 ^b
C₁₅H₂₄O₃		Acide β-caryophyllonique	252,1725 251,1653	β-caryophyllène	Jaoui et al., 2003 ^a van Eijck et al., 2013 ^a Gray Bé et al., 2017 ^c
C₁₅H₂₄O₃		β-14-hydroxycaryophyllone aldéhyde	252,1725 251,1653	β-caryophyllène	Jaoui et al., 2003 ^a
C₁₄H₂₂O₄		Acide β-caryophyllinique	254,1518 253,1445	β-caryophyllène	Jaoui et al., 2003 ^a Jaoui et al., 2007 ^a Lewandowski et al., 2007 ^b van Eijck et al., 2013 ^a Gray Bé et al., 2017 ^c

C₁₄H₂₂O₄		Acide β-nocaryophyllonique	254,1518 253,1445	β-caryophyllène	van Eijck et <i>al.</i> , 2013 ^a Gray Bé et <i>al.</i> , 2017 ^c
C₁₅H₂₄O₄		Acide β-14-hydroxy Caryophyllonique	268,1675 267,1602	β-caryophyllène	Jaoui et <i>al.</i> , 2003 ^a van Eijck et <i>al.</i> , 2013 ^a
C₁₄H₂₂O₅		Acide β-14-hydroxy Nocaryophyllonique	270,1467 269,1394	β-caryophyllène	Jaoui et <i>al.</i> , 2003 ^a van Eijck et <i>al.</i> , 2013 ^a
C₁₀H₁₆O₇S		Organosulfate MW 280	280,0617 279,0544	α-pinène β-pinène	Surratt et <i>al.</i> , 2008 ^a Kristensen and Glasius, 2011 ^b
C₁₀H₁₇NO₇S		Nitrooxy organosulfate MW 295	295,0726 294,0653	α-pinène β-pinène	Surratt et <i>al.</i> , 2008 ^a Kristensen and Glasius, 2011 ^b

C₉H₁₅NO₈S		1,2-dihydroxy-4-acetylcyclohexane nitrooxy organosulfates	297,0518 296,0446	d-limonène	Kristensen and Glasius, 2011 ^b
C₁₀H₁₇NO₉S	/	Nitrooxy organosulfates MW 327	327,0624 326,0551	d-limonène	Kristensen and Glasius, 2011 ^b
C₁₀H₁₇NO₁₀S	/	Nitrooxy organosulfate MW 343	343,0573 342,0500	α-pinène	Kristensen and Glasius, 2011 ^b
C₁₇H₂₆O₈		Ester pinyl-diaterpényle	358,1628 357,1555	α-pinène	Yasmeen et <i>al.</i> , 2010 ^a
C₁₉H₂₈O₇		Ester pinyl-hydroxypinonyle	368,1835 367,1762	α-pinène	Müller et <i>al.</i> , 2008 ^a
C₁₀H₁₈N₂O₁₁S		Di-nitrooxy organosulfate	374,0631 373,0559	d-limonène	Kristensen and Glasius, 2011 ^b

C₂₀H₃₂N₂O₈



Dinitrate acétale hétérodimère

428,2159
427,2086

α-pinène
β-pinène

Claflin and Ziemann, 2018 ^a

Annexe 2 : Détection et étalonnage des concentrations en radicaux OH par fluorescence induite par laser.

Détection des radicaux. La fluorescence induite par laser (LIF) est une technique puissante et efficace pour la détection des radicaux hydroxyles et d'autres espèces atmosphériques (**Stevens et al., 1994**). Pour cela, le couplage entre un laser Nd-YAG (Quantel, Brillant B) et un laser à colorants (Quantel, TDL IV) est fréquemment utilisé (**Mayinger et Feldmann, 2001**). Le premier est un laser où le néodyme (Nd) est dopé avec un cristal d'yttrium-aluminium-grenat (YAG). Le cristal est pompé optiquement par une lampe à flash et la désexcitation des ions Nd^{3+} produit un faisceau laser dans le domaine de l'infrarouge, avec une longueur d'onde de 1064 nm, convertie ensuite via un processus de seconde harmonique (532 nm) par un cristal doubleur (KDP). Le colorant est un mélange de rhodamines 575 et 590, qui est excité par le faisceau doublé du laser Nd-YAG. Son retour à un état stable émet un rayonnement de longueur d'onde égale à 564 nm. Un second cristal doubleur (KDP) double la fréquence émise, générant ainsi un faisceau à 282 nm, longueur d'onde d'excitation du radical OH dans notre montage expérimental. Le signal de fluorescence des radicaux est détecté à 308 nm à l'aide d'un photomultiplicateur positionné à 90° par rapport au signal laser et relié à un oscilloscope numérique. Des détails supplémentaires sur la détection du signal de fluorescence sont décrits dans les travaux de thèse de **Mathieu Cazaunau (2009)**.

Étalonnage des concentrations. Bien que la méthodologie de détermination de la concentration en radicaux OH ait été validée maintes fois au laboratoire lors de travaux précédents (**e.g. Estève, 2002 ; Cazaunau, 2009 ; Rio, 2009**), des modifications apportées au montage expérimental (changement du niveau de pureté de l'hélium utilisé, remplacement du laser néodyme-YAG tombé en panne au cours de la thèse, etc.) ont dû être intégrées pour réaliser au mieux cet étalonnage. Dans un premier temps, les débits des gaz ont été ajustés de manière à obtenir un débit total de 1 L min^{-1} sous une pression de 1,5 Torr. Des facteurs de correction ont été déterminés et appliqués pour compenser la dérive des débitmètres et pour prendre en compte la différence de capacités calorifiques entre les différents gaz (N_2 vers He = 1,42), permettant ainsi de calculer avec précision les consignes appropriées. L'étalonnage du montage a été effectué en suivant l'évolution temporelle du signal de fluorescence de OH tout en diminuant progressivement la concentration en NO_2 utilisé ici comme source de OH via la réaction ($\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$). Lorsque le dioxyde d'azote n'est plus en excès dans le système puis que les conditions

stœchiométriques entre H et NO₂ ne sont plus assurées, on observe une diminution progressive du signal de OH. L'application de la méthode des tangentes permet alors de déterminer le point de rupture et connaissant les différentes concentrations de NO₂ successives et minimales, on peut mesurer celles en radicaux hydroxyles produits dans le montage dans différentes conditions.

Annexe 3 : Réactivité de traceurs moléculaires in situ au cours de la campagne ACROSS.

Dans une approche très préliminaire, la réactivité des 5 traceurs présentés précédemment a été étudiée sur le terrain. Pour cela, des particules de type PM_{10} ont été collectées pendant environ 24 h sur des filtres qui ont ensuite été poinçonnés puis suspendus aux sous-baleines de parapluies à l'aide de pinces (voir description du montage dans le chapitre 2, **Figure A3-1**).



Figure A3-1 : Montage expérimental des supports de type parapluie pour l'exposition de poinçons dans le cadre d'expériences de réactivité in situ de marqueurs d'AOS au cœur de la forêt de Rambouillet dans le cadre de la campagne ACROSS en juillet 2022. Les échantillons ont été accrochés sur des parapluies avec une exposition à la lumière directe (gauche, sans toile) ou indirecte (droite, avec toile).

Au total, 3 séries de réactivité ont été effectuées, et les périodes de prélèvements et d'exposition sont décrites dans le **Tableau A3-1**.

Tableau A3-1 : Périodes d'échantillonnage et d'exposition des poinçons de filtre de type PM_{10} , dans le cadre d'expériences préliminaires de réactivité sur le terrain lors de la campagne ACROSS. Les heures sont indiquées en temps universel.

		Série 1	Série 2	Série 3
Prélèvement des filtres	Début	02/07/2022 7h28	08/07/2022 7h48	13/07/2022 7h28
	Fin	03/07/2022 7h40	09/07/2022 7h23	14/07/2022 7h23
Exposition des poinçons	Début	03/07/2022 8h00	09/07/2022 8h00	14/07/2022 8h15
	Fin	08/07/2022 8h05	14/07/2022 8h02	19/07/2022 8h00

Les premiers résultats obtenus ici présentent de nombreuses incertitudes et des expériences supplémentaires seront nécessaires pour compléter ces premières observations de réactivité hétérogène sur le terrain.

Contrairement à ce qui était attendu, le MBTCA est le seul composé dont les variations temporelles de concentrations ont présenté une tendance à la baisse. Les 4 autres produits d'oxydation mesurés, *i.e.* les acides térébique, terpénylique, pinonique et pinique, n'ont montré aucune variation significative ou vu leurs concentrations en phase particulaire augmenter selon le temps d'exposition. De plus, sauf pour le MBTCA, aucun composé n'a présenté un effet « toile » significativement différent d'une exposition « sans toile », ce qui pourrait suggérer qu'il est le plus susceptible d'être sensible à des effets photochimiques directs.

En plus des poinçons de filtre de type PM₁₀, des « blancs de réactivité » ont également été exposés à l'air ambiant sous les parapluies (avec et sans toile) pour chaque série et pendant la totalité de la durée des expériences. Il a été observé que le seul traceur non identifié dans les blancs était le MBTCA, contrairement aux acides térébique, terpénylique et pinique présents en petites quantités sur ces blancs. Par contre, les observations sont encore différentes pour l'acide pinonique. En effet, les quantités de ce composé après 5 jours d'exposition étaient parfois plus importantes dans les blancs que dans les poinçons de filtres PM₁₀. Ce cas de figure met en lumière 3 hypothèses : (i) les blancs ont peut-être été contaminés au cours de leur préparation, justifiant la présence des traceurs d'intérêt dans les analyses – hypothèse invalidée par la suite avec l'analyse de blancs non exposés qui étaient parfaitement propres, (ii) les composés étaient présents en phase gazeuse et se sont déposés sur les filtres vierges (et donc potentiellement sur l'ensemble des échantillons, ce qui permettrait d'expliquer pourquoi certaines masses ont augmenté en fonction du temps d'exposition, (iii) les composés présents en phase particulaire ont désorbé puis se sont à nouveau déposés sur les filtres selon les variations de température sur la période d'exposition.

Au cours de la campagne, l'utilisation d'un PTR-ToF-MS a permis d'obtenir des informations sur la composition de la phase gazeuse. La **Figure A3-2** présente les variations temporelles de concentrations en pinonaldéhyde et en nopinone (produits d'oxydation en phase gazeuse de l' α - et du β -pinène), des acides pinonique et pinique, et des ions m/z 115 et m/z 167, fragments connus des acides pinonique et pinique (**Salvador et al., 2016 ; Breitenlechner et al., 2017 ; Müller et al., 2017 ; Salvador et al., 2020**). La calibration de l'instrument n'a pas pu être réalisée pendant ces expériences aussi les effets potentiels de la variation de

l'humidité de l'échantillon n'ont pas pu être pris en compte – ce qui est indispensable pour la quantification des composés oxygénés, qui peuvent être affectés de manière non négligeable. Ces résultats montrent donc de manière qualitative que les composés semblent être présents en phase gazeuse, ce qui pourrait expliquer en partie les résultats observés. Cependant, aucune conclusion concernant la réactivité hétérogène ne peut être donnée suite à ces expériences très préliminaires.

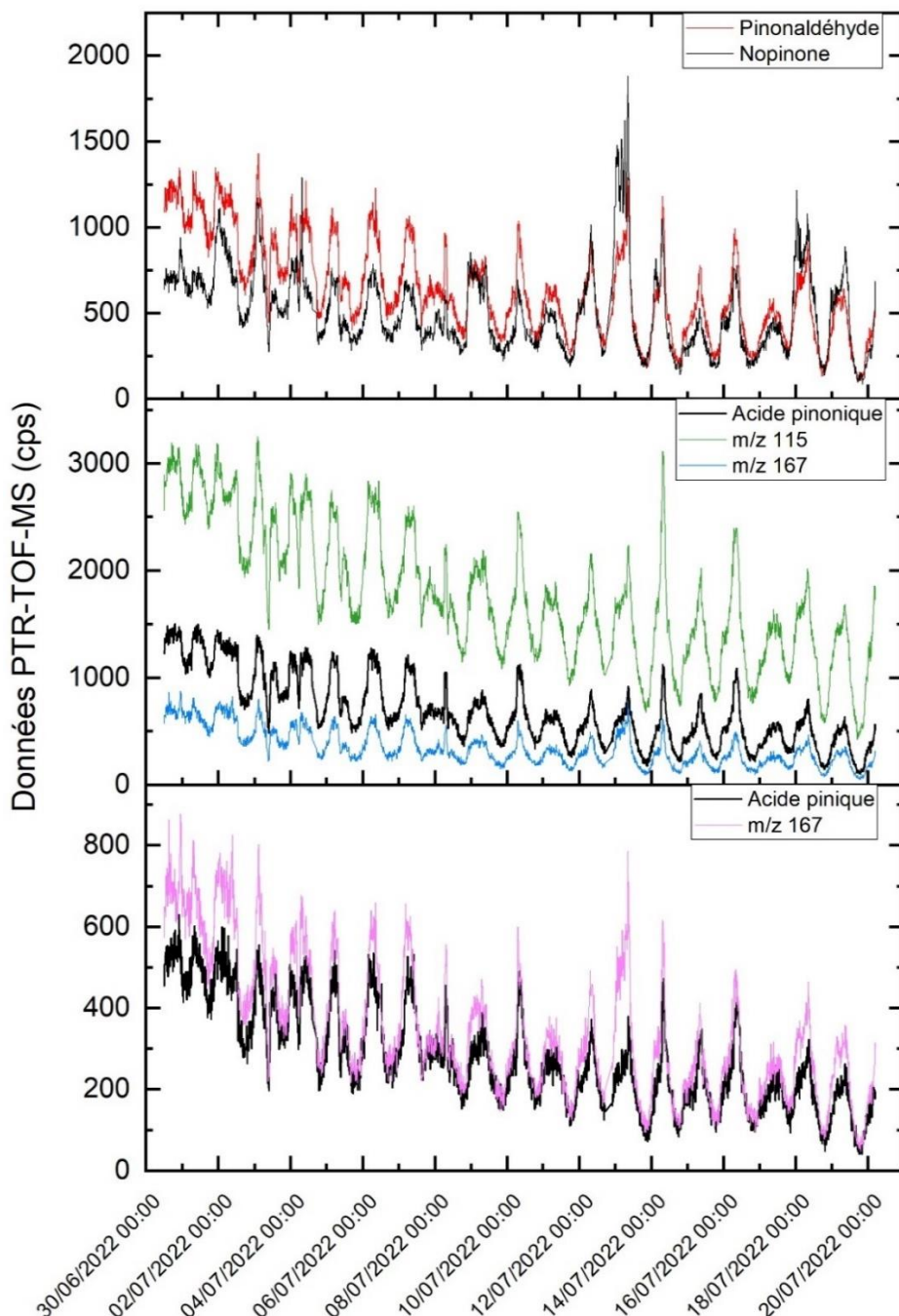


Figure A3-2 : Séries temporelles (TU) des concentrations relatives (en nombre de coups) en pinonaldéhyde, nopinone, acides pinonique et pinique et de leurs fragments suivis respectivement à m/z 169, 139, 185, 187, 115 et 167, par PTR-TOF-MS, au cours de la campagne ACROSS en juillet 2022.

Pour affiner la méthode sur le terrain, et la rendre plus robuste, des tests supplémentaires devront donc être réalisés. Par exemple, pour étudier le dépôt de l'acide pinonique sur des filtres, il pourrait être intéressant de préparer une solution du traceur et d'exposer des poinçons vierges et pyrolysés à un air contenant la phase gazeuse formée dans l'espace de tête de la solution. Le dépôt du composé pourra être vérifié via l'analyse des échantillons par LC-QTOF/MS. Aussi, lors de prochains tests de réactivité sur le terrain, il devra être envisagé d'exposer plusieurs poinçons vierges à l'air ambiant afin de déterminer s'il existe une cinétique de dépôt / de contamination des « blancs réactivité » présents sur le même support.

Annexe 4 : Articles associés à la campagne ACROSS

<https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-2299>

Preprint. Discussion started: 19 August 2024

© Author(s) 2024. CC BY 4.0 License.



Aerosol spectral optical properties in the Paris urban area, and its peri-urban and forested surroundings during summer 2022 from ACROSS surface observations

Ludovico Di Antonio¹, Claudia Di Biagio², Paola Formenti², Aline Gratien², Vincent Michoud²,
5 Christopher Cantrell¹, Astrid Bauville¹, Antonin Bergé^{1,a}, Mathieu Cazaunau², Servanne Chevaillier²,
Manuela Cirtog¹, Patrice Coll², Barbara D'Anna³, Joel F. de Brito⁴, David O. De Haan⁵, Juliette R.
Dignum⁵, Shravan Deshmukh⁶, Olivier Favez^{7,8}, Pierre-Marie Flaud⁹, Cecile Gaimoz¹, Lelia N.
Hawkins¹⁰, Julien Kammer³, Brigitte Language^{1,b}, Franck Maisonneuve¹, Griša Močnik¹¹, Emilie
Perraudin⁹, Jean-Eudes Petit¹², Prodip Acharya¹², Laurent Poulain⁶, Pauline Pouyes⁹, Eva Drew
10 Pronovost¹⁰, Véronique Riffault⁴, Kanuri I. Roundtree⁵, Marwa Shahin³, Guillaume Siour¹, Eric
Villenave⁹, Pascal Zapf², Gilles Foret¹, Jean-François Doussin¹, and Matthias Beekmann²

¹Univ Paris Est Creteil and Université Paris Cité, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France

²Université Paris Cité and Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, F-75013 Paris, France

³Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France

15 ⁴Centre for Energy and Environment, IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Université de Lille, Lille, 59000, France

⁵Department of Chemistry and Biochemistry, University of San Diego, 5998 Alcalá Park, San Diego, California 92110, United States of America

⁶Leibniz Institute for Tropospheric Research (TROPOS), Leipzig 04318, Germany

⁷Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris), Parc Technologique Alata BP2, 60550

20 Verneuil-en-Halatte, France

⁸Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), 60550, Verneuil-en-Halatte, France

⁹Univ. Bordeaux, CNRS, EPOC, EPHE, UMR 5805, F-33600 Pessac, France

¹⁰Department of Chemistry, Harvey Mudd College, 301 Platt Blvd, Claremont, California 91711, United States

¹¹Center for Atmospheric Research, University of Nova Gorica, Nova Gorica SI-5000, Slovenia

25 ¹²Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, IPSL, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^anow at Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, IPSL, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^bnow at Unit for Environmental Sciences and Management, North-West University, Potchefstroom, South Africa

30 Correspondence to: Ludovico Di Antonio (ludovico.diantonio@lisa-ipsl.fr), Claudia Di Biagio (claudia.dibiagio@lisa-ipsl.fr)

Abstract. The complex refractive index (CRI, $n-ik$) and the single scattering albedo (SSA) are key parameters driving the aerosol direct radiative effect. Their spatial, temporal, and spectral variabilities in anthropogenic-biogenic mixed environments are poorly understood. In this study, we retrieve the spectral CRI and SSA (370–950 nm wavelength range) from *in situ* surface optical measurements and number size distribution of submicron aerosols at three sites in the greater Paris
35 area, representative of the urban city, its peri-urban and forested rural environments. Measurements were taken as part of the ACROSS (Atmospheric ChemistRy Of the Suburban forest) campaign in June–July 2022 under diversified conditions: 1) two heatwaves leading to high aerosol levels; 2) an intermediate period with low aerosol concentrations; 3) an episode of long-range transported fire emissions. The retrieved CRI and SSA exhibit an urban-to-rural gradient, whose intensity is modulated by the weather conditions. A full campaign average CRI of 1.41–0.037i (urban), 1.52–0.038i (peri-urban),
40 1.50–0.025i (rural) is retrieved. The imaginary part of the CRI (k) increases and the SSA decreases at the peri-urban and forest sites when exposed to the influence of the Paris urban plume. Values of $k > 0.1$ and $SSA < 0.6$ at 520 nm are related to black carbon mass fraction larger than 10%. Organic aerosols are found to contribute to more than 50% of the aerosol mass and up to 10% (urban), 17% (peri-urban) and 22% (forest) of the aerosol absorption coefficient at 370 nm. A k of 0.022 (370 nm) was measured at the urban site for the long-range transported fire episode.



45 1. Introduction

Climate change represents one of the most serious challenges that society is facing today. The scientific community has demonstrated that human activities are leading to a global temperature increase, impacting the weather and climate over different regions of the world (IPCC, 2022). Aerosol particles, both from natural and anthropogenic sources, play a major role in the climate system (Boucher et al., 2013; Forster et al., 2021; Szopa et al., 2021). Depending on their size distribution, morphology, mixing state, and chemical composition, they affect the radiative budget of the Earth-atmosphere system both directly, by scattering and absorbing solar and thermal radiations (the aerosol-radiation interaction effect, ARI), and indirectly by affecting the surface albedo and the microphysical properties and lifetime of clouds (the aerosol-cloud interaction effect, ACT) (Bellouin et al., 2020; Boucher et al., 2013). While tropospheric anthropogenic aerosols are considered as the second most important contributors to the global and regional radiative forcing, the estimation of the magnitude and sign of this effect still remains uncertain (IPCC, 2021). In fact, due to the high spatial and temporal variability in aerosol sources, distribution and properties, the representation of aerosols in models remains a challenge (Bellouin et al., 2020; Bender, 2020; Li et al., 2022).

The magnitude and sign of the aerosol direct radiative effect is determined by the particle spectral optical properties, represented by the complex refractive index (CRI) and the single scattering albedo (SSA) (Samset et al., 2018; Zhou et al., 2018). The CRI ($n(\lambda) - ik(\lambda)$) represents the particle ability to scatter and absorb solar radiation. Its real part (n) is related to the aerosol non-absorbing component, while its imaginary part (k) is associated to the absorbing one (Bohren et Huffman, 1983; Seinfeld and Pandis, 2016). Most of the aerosol inorganic species (e.g. sulfate and nitrate) show a very weak CRI imaginary part and a SSA close to 1 in the solar spectrum (Aouizerats et al., 2010; Chang et al., 2022; Freedman et al., 2009; Mao et al., 2022; Moore et al., 2021). Aerosols containing black carbon (BC) and brown carbon (BrC; i.e. the absorbing fraction of organic particles) absorb a significant fraction of incoming solar radiation and may cause local atmospheric warming, inducing the evaporation of cloud droplets and the reduction of the atmospheric stability (the semi-direct effect, (Allen et al., 2019)). Nevertheless, the contribution of BC- and BrC-containing aerosols to the radiative budget at both regional and global scales in models features among the highest uncertainties in the climate forcing assessment (Kelesidis et al., 2022; Räisänen et al., 2022; Sand et al., 2021; Tuccella et al., 2021, 2020; Bond et al., 2013).

BC is emitted predominantly by combustion processes associated with traffic, industrial activities and wildfires (Bond et al., 2013). One of the most widely used CRI in climate models for BC is $1.95 - 0.79i$ (wavelength independent), showing a strong imaginary component and resulting in a SSA of around 0.3 (at 550 nm) (Bond and Bergstrom, 2006; Samset et al., 2018). However, BC may exist under different mixing states: i) external mixing (e.g. freshly emitted BC) and ii) internal mixing with other aerosol species (e.g. aged BC), generally inducing a (wavelength-dependent) light absorption enhancement (Hu et al., 2022; Kalbermatter et al., 2022; Liu et al., 2017; Saleh et al., 2015; Bond et al., 2006; Jacobson, 2001).

While for a long time organic carbon (OC) has been assumed to be non-absorbing in models, OC is now recognized to play an important role in the radiative forcing (Li et al., 2023; Ferrero et al., 2021; Saleh et al., 2015; Tuccella et al., 2020, 2021; Wang et al., 2018; Zhang et al., 2020a). The BrC absorbs light, mainly in the near-ultraviolet (UV) part of the light spectrum (Kirchstetter et al., 2004). It is emitted primary by fossil fuel, biofuel and biomass burning combustion or generated as a secondary species resulting from gas and aqueous phase reactions, including oxidation of anthropogenic and biogenic volatile organic compounds (VOCs), leading to absorbing biogenic- and anthropogenic- secondary organic aerosols (BSOAs and ASOAs) (Betz et al., 2022; He et al., 2021; Laskin et al., 2015; Liu et al., 2016, 2015; Moise et al., 2015; Updyke et al., 2012; Xiong et al., 2022). The absorbing capacity of BrC, and therefore its spectral CRI and SSA, might vary along with the process of formation, the precursor type, the oxidation patterns and the NO_x levels for secondary species (Dingle et al., 2019; Flores et al., 2014; He et al., 2021; Kim and Paulson, 2013; Liu et al., 2015; Moise et al., 2015; Nakayama et al., 2012, 2015; Yang et al., 2022), as well as due to chemical ageing, potentially inducing either bleaching or browning of the brown aerosols



(Velazquez-Garcia et al., 2024; Zhang et al., 2020a; Wang et al., 2018; Liu et al., 2015; Moise et al., 2015). The biogenic-derived secondary organic aerosols have a weaker CRI imaginary component compared to the highly absorbing SOA from anthropogenic VOCs oxidation at high NO_x levels (He et al., 2021; Liu et al., 2015). Finally, laboratory and field
90 investigations suggest that the mixing of anthropogenic and biogenic precursors under several NO_x levels could impact the absorption properties of the SOA (He et al., 2022; Hecobian et al., 2010; Liu et al., 2016; Moise et al., 2015).

While aerosol composition and properties have been studied extensively in urban polluted environments (Boedicker et al., 2023; Cappa et al., 2019; Che et al., 2009; Ebert et al., 2004; Hu et al., 2016; Kahnert and Kannigieser, 2020; Kirago et al., 2022; Nault et al., 2021; Xie et al., 2019), the regional scale evolution and fate of those urban polluted air masses have been
95 addressed in only few studies such as the recent GO-Amazon or KORUS campaigns in the Amazon basin and South Korea (Crawford et al., 2021; LeBlanc et al., 2022; Nascimento et al., 2021; Shrivastava et al., 2019). The outflow of urban pollution towards peri-urban and rural environments leads in fact to the mixing of primary and secondary anthropogenic and biogenic compounds and varying BC, VOCs, and NO_x levels, in turn influencing the aerosol production, ageing, composition, mixing state and climate-relevant properties. The lack of observations on such evolving conditions hampers the proper representation
100 of aerosols in chemical-transport and regional climate models, and our capacity to understand and predict the current and future evolution of climate and its feedbacks.

In this paper we investigate the spectral aerosol CRI and SSA (from 370 to 950 nm wavelengths) and its regional gradient from urban to rural environment using *in situ* surface measurements of optical properties (absorption and scattering coefficients) and number size distribution of submicron particles at three ground-based sites in the Paris area (Ile-de-France
105 region, see Fig. 1). Measurements were conducted in June–July 2022 as part of the ACROSS (Atmospheric ChemistRy Of the Suburban forest) project (Cantrell and Michoud, 2022). The Paris metropolitan area targeted by ACROSS is the most populated urban area in France (around 12 million inhabitants, <https://www.insee.fr/>), located more than 200 km from other major agglomerations, and surrounded by forested and agricultural areas. In order to measure the diversity of emissions and the evolution of air mass properties in the region, measurements were deployed at three ground-based sites: i) a site in central
110 urban Paris (Paris Rive-Gauche, PRG), ii) the SIRTa (the Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique, located 15 km south west of Paris) facility representative of peri-urban conditions, and iii) a site in the Rambouillet forested area (RambForest, supersite of the project, located 50 km south west downwind of Paris). The ACROSS campaign took place between 14 June to 25 July 2022, a period characterized by extreme weather conditions and high temperatures for Europe (Copernicus Climate Change Service report;(C3S, 2023)). Various situations were sampled during ACROSS, including: 1)
115 two strong heatwaves, promoting the biogenic SOA build-up and wind conditions favoring the export of the Paris emission plume towards the peri-urban and forest sites; 2) a period between the two heatwaves, characterized by low aerosol concentrations and limited urban outflow. Additionally, two concurrent situations occurred during the campaign: 3) an intense biomass burning episode rising up a smoke plume from southern France (i.e. the Landes forest) to the Ile-de-France area; 4) two Saharan dust events advecting coarse-sized dust aerosols from the upper atmosphere to the ground.

120 This paper is organized as follows: the ground-based sites, instrumentation, and measurements are presented in Section 2. The CRI and SSA retrieval procedures are detailed in Section 3. The aerosol spectral absorption coefficient, scattering coefficient, CRI and SSA variability within the different ACROSS periods, as well as the link to meteorology and aerosol bulk chemical composition, are presented and discussed in Sections 4 and 5. Conclusions are drawn in Section 6.



2. Methods

2.1 Site description

The ACROSS campaign included ground-based and aircraft observations across the Ile-de-France region deploying a large panel of instruments for measuring both the gas and the aerosol phases (Cantrell and Michoud, 2022). The three ground-based sites considered in this study (Fig. 1) are briefly described in the following.

- The Paris-Rive Gauche (PRG) site (48.8277° N, 2.3806° E; hereafter PRG) was hosted at the Lamarck building at Université Paris Cité, in the southeastern part of the Paris administrative borders. Within the Paris urban agglomeration and in close proximity to the urban area in the east, this site presents urban background features: it is at a distance of a few hundred meters from strong emission sources such as bus and train stations, main roads and city highway intersections. Aerosol and gas sampling was performed from the roof of the building at about 30 m a.g.l.. A complete description of the site deployment during ACROSS, including gas and aerosol measurements will be provided separately (Di Biagio et al., in preparation).
- The SIRTa (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique, 48.7090° N, 2.1488° E) is an Aerosol, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure (ACTRIS) long-term observational facility (Bedoya-Velásquez et al., 2019; Chahine et al., 2018; Haeffelin et al., 2005; Zhang et al., 2019). Located at around 15 km southwest of the Paris administrative borders, the SIRTa is considered as a peri-urban site due to its lower population density in an environment mixing forest, urban areas as well as agriculture fields and traffic roads. Therefore, measurements carried out at SIRTa have been classified as background values for the Paris area (Bedoya-Velásquez et al., 2019). Full instrumentation available at SIRTa for long-term measurements is described at <https://SIRTa.ipsl.fr/data-overview/> (last access: 14 June 2024).

- The Rambouillet forest ground-based supersite (48.6866° N, 1.7045° E; hereafter RambForest), was hosted at the “La Boissière-Ecole” French commune, located in the western part of the Rambouillet forest, within the Ile-de-France region and at around 50 km southwest of the Paris administrative borders. The site covers a surface area of 625 m² and include a 40 m high tower, originally dedicated to the surveillance of forest fires above the canopy (about 25 m high). The area is surrounded by the Rambouillet national forest, a mixed (pine and oak, primarily) deciduous and evergreen trees forest. A large panel of instrumentation was installed below and above the canopy, from the ground to the top of the tower, in order to measure biogenic and anthropogenic VOCs, gas pollutants, the main oxidants and aerosols. Measurements below the canopy relevant to this paper were performed with the PEGASUS mobile facility (Portable Gas and Aerosol Sampling UnitS, <https://pegasus.aeris-data.fr/>, last access: 6 June 2024) (Formenti et al., in preparation) and the mobile facility BARRACUDA (Kammer et al., 2020).

2.2 In situ instrumentation

- The optical CRI retrieval and SSA calculations are based on measurements of the aerosol light absorption and scattering coefficients (β_{abs} , β_{scat} , units of Mm⁻¹) and the particle number size distribution (units of particles per cm³), as it will be described in Section 3. Here, we describe the different instruments providing these observables at PRG, SIRTa and RambForest, the data treatment and evaluation of their uncertainties. Aerosol measurements at the three sites were performed with a submicron (<1 µm) particulate matter (PM₁) certified sampling head. Data presented in this paper were averaged over 1-hour and reported at Standard Temperature and Pressure (STP) conditions (T=273.15 K and P=1013.25 hPa).

2.2.1 Spectral aerosol absorption coefficient

- Aerosol light absorption coefficient at seven wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880, and 950 nm), together with equivalent black carbon (eBC) concentration, were measured at 1-min resolution by the dual-spot Aethalometer (AE33) Magee (Drinovec et al., 2015) for all the sites under investigation. The AE33 measures the light attenuation coefficient β_{att} through



a filter-based optical method. The absorption coefficient is calculated as $\beta_{\text{abs}} = \beta_{\text{att}}/C_{\text{ref}}$, where C_{ref} is the multiple scattering correction parameter, accounting for the multi-scattering by the filter fibers in the instrument (Collaud Coen et al., 2010; Weingartner et al., 2003). In this paper, we used the spectral invariant C_{ref} ($C_{\text{ref}} = FF \cdot H^* = 2.45$, where $H^* = 1.76$, an harmonization factor, and $FF = 1.39$, the base C_{ref} provided by the manufacturer for the M8060 filter type) recommended by the pan-European ACTRIS research infrastructure (ACTRIS, 2023; Savadkoobi et al., 2023). However, literature shows a large variability of C_{ref} , depending on the filter type but also potentially linked to the aerosol composition, mixing state and SSA, with values ranging between 2 and 5 (Fig. S1) (Drinovec et al., 2022; Kalbermatter et al., 2022; Bernardoni et al., 2021; Moschos et al., 2021; Yus-Diez et al., 2021; Valentini et al., 2020; Drinovec et al., 2015). In order to account for this variability (major source of uncertainty in aethalometer absorption measurements), a wavelength-independent average C_{ref} from the ensemble of literature values depicted in Fig. S1 was estimated as 3.38. This value provides 38% deviation from the ACTRIS reference C_{ref} value of 2.45 (used in this study). In order to account for this deviation, we assume that 38% is the uncertainty on β_{abs} due to the multiple scattering correction. An additional uncertainty of 10% due to noise was assumed from Cuesta-Mosquera et al. (2021) to account for the instrumental noise. The variation due to temporal average, calculated as the standard deviation divided by the mean of the hourly average value, was estimated to contribute from 30% at 370 nm up to 44% at 950 nm at the three sites. The overall uncertainty on β_{abs} was calculated as the square root of the sum of the squared uncertainties due to noise, temporal variation and C_{ref} , reaching values up to 50% at all the three sites and at all wavelengths. The spectral variability of the aerosol absorption coefficient was parametrized by the Absorption Angstrom Exponent (AAE) calculated as described in Eq. (1).

$$\text{AAE} = \ln\left(\frac{\beta_{\text{abs}}(\lambda_1)}{\beta_{\text{abs}}(\lambda_2)}\right) / \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \quad \lambda_1 = 370 \text{ nm}, \lambda_2 = 950 \text{ nm} \quad (1)$$

2.2.2 Spectral aerosol scattering coefficient

The aerosol spectral light scattering coefficient was measured by three different models of nephelometers (one per sites) measuring at a temporal resolution between 1 and 5 s and operating at different wavelengths: the Ecotech Aurora 4000 at PRG (450, 525 and 635 nm; (Teri et al., 2022)), the Ecotech Aurora 3000 at SIRTa (450, 525 and 635 nm; (Teri et al., 2022)), and the TSI 3563 at RambForest (450, 550 and 700 nm; (Anderson and Ogren, 1998)). The nephelometer geometry measure the scattering coefficient within a specific angular range, excluding near-forward and near-backward scattering. This introduces an underestimation known as truncation error. Both the Aurora 3000 and 4000 measure β_{scat} at the angle range $\theta_1 - \theta_2 = 9^\circ - 170^\circ$, while the TSI 3563 measures within $\theta_1 - \theta_2 = 7^\circ - 170^\circ$. This truncation error was corrected following the formulations for submicron aerosols provided by Teri et al. (2022) for the Ecotech Aurora 4000, Müller et al. (2011) for the Ecotech Aurora 3000, and Anderson and Ogren (1998) for the TSI 3563, based on the knowledge of the Scattering Angstrom Exponent (SAE), representing the spectral variation of β_{scat} . Identifying $\beta_{\text{scat,no-tr}}$ as the scattering coefficient measured by the instrument without truncation corrections, the SAE was calculated as shown in Eq. (2).

$$\text{SAE} = \ln\left(\frac{\beta_{\text{scat,no-tr}}(\lambda_1)}{\beta_{\text{scat,no-tr}}(\lambda_2)}\right) / \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \quad \lambda_1 = 450 \text{ nm}, \lambda_2 = 635 \text{ or } 700 \text{ nm} \quad (2)$$

The estimated truncation correction varied on average between 10% and 4% in the 450–700 nm nephelometer measurement range. In this paper, we will use $\beta_{\text{scat,no-tr}}$ to refer to native nephelometer measurements (non-corrected for truncation), while the truncation-corrected scattering coefficient will be referred as β_{scat} and it will be used to investigate the aerosol scattering coefficient variability and estimate the single scattering albedo (see Section 3.2). The aerosol light scattering coefficient was extrapolated at the seven wavelengths of the AE33 using the SAE and applying the Eq. (3).

$$\beta_{\text{scat}}(\lambda_x) = \beta_{\text{scat}}(\lambda_z) \cdot \left(\frac{\lambda_z}{\lambda_x}\right)^{-(\text{SAE})}, \quad \lambda_x = 370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 \text{ nm} \quad (3)$$



The uncertainty on β_{scat} was calculated as the quadratic sum of the noise and standard deviation uncertainties (neglecting uncertainties due to spectral extrapolation, drift and truncation correction). Uncertainty due to noise was assumed to be 3% for the Ecotech Aurora 3000 and 4000 (Teri et al., 2022) and 10% for the TSI 3563 (Anderson et al., 1996). The uncertainty due to hourly temporal average, calculated as the standard deviation divided by the mean of the hourly average value, was estimated to contribute from 6% at 370 nm up to 37% at 950 nm at the three sites. The overall uncertainty on the β_{scat} was estimated to range within 7% and 39%.

2.2.3 Aerosol number size distribution

The aerosol number size distributions were provided by a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI) and an optical particle counter (OPC, GRIMM Inc.). The SMPS classifies and counts particles which are selected based on their electrical mobility diameters (D_m). Particles flowing into the SMPS system are firstly neutralized (here using a soft X-Ray radioactive source), secondly classified by their size according to their electrical mobility through a Differential Mobility Analyzer (DMA model 3081 for PRG and SIRTa, and 3080 for RambForest site) and counted by a Condensation Particle Counter (CPC model 3775 for PRG, 3010 for SIRTa, and 3772 for RambForest). The SMPS can provide counting up to 1 μm of mobility diameter with a time resolution of 3-min. The GRIMM OPC classifies particles based on their optical diameter (D_{opt}) defined by the light scattering signal intensity derived from interaction with a monochromatic light source (Heim et al., 2008) and works at a temporal resolution of 6 s. During the ACROSS campaign, three SMPS were deployed (one per sites) with slightly different configurations, leading to diverse sampled D_m ranges (23.3–982.2 nm at PRG, 8.9–829.0 nm at SIRTa, 19.5–881.7 nm at RambForest; note that RambForest data are available only from the 27th of June onward), while the GRIMM OPC was deployed at PRG (GRIMM 1.108; optical diameter range 0.3–20 μm , 780 nm operating wavelength) and RambForest (GRIMM 1.109 model; optical diameter range 0.25–32 μm , 655 nm operating wavelength), but not at SIRTa.

The D_m measured by the SMPS can be converted into geometrical (or volume equivalent) diameter D_g , by dividing for the dry dynamic shape factor (DeCarlo et al., 2004), set in our study to 1 in the assumption of spherical particles. The D_{opt} measured by the OPC can be converted into D_g by the knowledge of the CRI of the aerosol at the operating wavelength of the instrument (Formenti et al., 2021; Heim et al., 2008). As it will be described in Section 3.1, the optical to geometrical OPC conversion consists in deriving the real part of the unknown refractive index for sampled aerosols at PRG and RambForest.

The uncertainty of the particle number size distribution ($dN(D_p)/d\log(D_p)$) was calculated for both each SMPS and the OPC as the counting uncertainty due to Poisson statistics ($\Delta N(D_p) = \pm \sqrt{dN(D_p)}$), resulting in an average 10% uncertainty in the submicron range. The total number concentration N_{tot} in the PM_{10} fraction was calculated by summing up number concentrations from SMPS size bins.

2.3 Ancillary measurements and products

Together with the relevant optical and size measurements, other ancillary data are considered in this work:

- meteorological observations, including temperature, pressure, wind speed, wind direction, and mixing layer height (MLH), were obtained by in-situ meteorological station and from attenuated backscatter signals measured by a ceilometer at the SIRTa site. Data from the SIRTa observatory, located in the middle between the urban and the forest sites, are considered as representative of average meteorological conditions between the three sites;
- aerosol non-refractory chemical composition (organic, nitrate, sulfate, ammonium, chloride) in the PM_{10} fraction was measured by a Time-of-Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor (ToF-ACSM, Aerodyne Research, 6-min resolution) at PRG, by a quadrupole ACSM (Q-ACSM, 29-min resolution) at SIRTa sites and by a High-Resolution ToF Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS, Aerodyne Research, 3-min resolution) at the RambForest site.



Each of these three instrument types is produced by Aerodyne Res. Inc. (Billerica, USA). Their measurement principles are fully described by Fröhlich et al (2013), Ng et al. (2011) and DeCarlo et al., (2006) respectively. Based on previous dedicated studies, uncertainties on the total non-refractory mass concentration from the ACSM and AMS is evaluated to be around 20–35% (Budisulistiorini et al., 2014; Crenn et al., 2015; Middlebrook et al., 2012).

the black carbon (BC) Paris-to-regional ratio (BC_{ratio} (Di Antonio et al., 2023a)), is a product derived from the WRF-CHIMERE v2020r3 CTM (chemistry transport model, Menut et al., 2021) simulation for the ACROSS campaign 2022, also described in (Di Antonio et al., 2024a). The CHIMERE model is a 3D regional Eulerian CTM, used to simulate gas and aerosols concentrations. The WRF meteorological model (v.3.7.1, forced with the NCEP initial and boundary conditions) is coupled with CHIMERE and provides the input meteorological fields. The anthropogenic emissions (e.g. BC, OC) are provided by the CAMS-GLOB-ANT product with a spatial resolution of $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ (Soulie et al., 2023). Three nested domains were configured respectively at 30 km, 6 km and 2 km spatial resolution and centered over the Ile-de-France region. Aerosol dry deposition was simulated according to Zhang et al. (2001), and wet deposition below-clouds due to rain according to Willis and Tattelman (1989).

The BC_{ratio} product (retrieved only for the simulation at 2x2 km spatial resolution) aims at tracing the modelled BC emissions in the Grand Paris domain (Grand-Orly Seine Bièvre, 2018) compared to the regional domain (Fig. 1), in order to be able to identify periods where the SIRTa and RambForest sites were under the influence of the Paris air masses. A tracer of BC from Grand Paris area emissions (BC_{Paris}) was introduced, such as the total black carbon concentration can be split into the Paris and a regional contribution, i.e. $BC_{tot} = BC_{Paris} + BC_{regional}$. The BC_{ratio} is calculated as follows:

$$BC_{ratio}(\text{lon, lat, time}) = \frac{BC_{Paris}(\text{lon, lat, time})}{BC_{Paris}(\text{lon, lat, time}) + BC_{regional}(\text{lon, lat, time})} \quad (4)$$

where, for each pixel within the considered domain, the $BC_{regional}$ accounts for the BC simulated concentrations without taking into account the Grand Paris area BC emissions (i.e. with BC emissions within the Grand Paris area equal to zero), while $BC_{Paris}(\text{lon, lat, time})$ represents the simulated BC concentrations from the Grand Paris area emissions only. A value of 1 of the BC_{ratio} indicates that all the BC is due to simulated concentrations from the Grand Paris area. On the contrary, a value of 0 in the BC_{ratio} means that no contribution from Grand Paris area is traced. Intermediate values weight the contribution of the Grand Paris area over the total BC concentration simulated in the regional domain. An example of the BC_{ratio} useful to trace the evolution of the Grand Paris area plume is shown in Fig. 1.

The Brown Carbon (BrC) contribution to the 370 nm absorption coefficient ($\beta_{abs-BrC}$) was calculated following Eq. (4) in Zhang et al. (2020b) as shown in Eq. (5).

$$\beta_{abs-BrC}(370\text{nm}) = \beta_{abs}(370\text{nm}) - \beta_{abs-BC}(370\text{nm}) \quad (5)$$

The term $\beta_{abs-BC}(370\text{nm})$ in Eq. (5) is the BC absorption contribution to the total absorption at 370 nm parametrized as described in Eq. (6).

$$\beta_{abs-BC}(370\text{nm}) = \beta_{abs}(880\text{nm}) \cdot \left(\frac{370\text{nm}}{880\text{nm}}\right)^{-AAE_{BC}} \quad (6)$$

where AAE_{BC} is the black carbon AAE, and assumed to be 1.

It is important to note that the absorption coefficient that we associate to brown carbon could be affected by the fine dust aerosol absorption too. However, as the mass absorption coefficient (MAC) of dust is significantly lower compared to that of BrC (Samset et al., 2018; Caponi et al., 2017), and as we did not expect substantial sources of fine dust in proximity of the ACROSS sites, we attributed the absorption coefficient retrieved following Eq. (5) predominantly to BrC.



280 3. Spectral aerosol CRI and SSA assessment

3.1 CRI retrieval procedure

Hourly CRI at the seven wavelengths of the AE33 (370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm) were retrieved using the iterative method illustrated in Fig. S2 and detailed in Text S1. This method consists in identifying n and k values that allows, by optical calculation using the measured number size distribution as input, to reproduce at each wavelength the measured spectral β_{sca} and β_{abs} . Calculations were made under the assumption of homogeneous spherical particles (Mie theory) and considering nephelometer measurements, non-corrected for truncation, given that the truncation correction depends on the a priori assumption on the aerosol complex refractive index.

Size distribution measurements from the SMPS were used as input to the calculations. The n and k free parameters were varied in the [1.2, 2.0] range for n (at 0.01 step) and [0, 0.02] for k (at 0.001 step) and the optimal (n, k) pairs were determined by minimizing at each wavelength the root mean squared difference (RMSD) between observed and modeled β_{sca} and β_{abs} calculated as shown in Eq. (7).

$$\text{RMSD} = \sqrt{\left(\frac{\beta_{\text{sca-obs}} - \beta_{\text{sca-mod}}}{\beta_{\text{sca-mod}}}\right)^2 + \left(\frac{\beta_{\text{abs-obs}} - \beta_{\text{abs-mod}}}{\beta_{\text{abs-mod}}}\right)^2} \quad (7)$$

Sensitivity calculations were performed to evaluate the uncertainties on the retrieved n and k values in relation to the uncertainty on the input parameters such as: i) the instrumental error due to noise and the standard deviation of the input and ii) the dataset variability (median and percentiles of the inputs) as detailed in Table S1. At each hourly time step and each wavelength, the results are reported as average CRI $\pm$ SD (standard deviation) of the retrieved values from the different sensitivity simulations.

In addition to the iterative method described above, for PRG and RambForest where OPC measurements were also available, a second approach, named OPC-SMPS overlap method, was used to derive an additional estimate of the real part of the CRI. This approach, detailed in Text S2 and Text S3, is based on the fact that the conversion of the OPC aerosol number size distribution from optical diameters $dN(D_{\text{opt}})/d\log D_{\text{opt}}$ to geometrical diameters $dN(D_g)/d\log D_g$ requires the knowledge of the complex refractive index. Comparing the OPC and SMPS measurements in their overlap region, and minimizing their differences by varying the optical-to-geometric conversion (which depends on the CRI), allow retrieving information on the CRI at 780 nm (PRG) and 655 nm (RambForest), 780 nm and 655 nm being the operating wavelengths of the OPC installed at the two sites, respectively. In order to apply this method, look up tables for OPC optical-to-geometrical diameter conversion values reported by Formenti et al. (2021) were considered, providing data in the n range [1.33, 1.75] (at 0.01 step) and in the k range [0, 0.4] (at 0.001 step), both at 655 nm and 780 nm. As the OPC optical-to-geometric corrections below the diameter of 1 μm are mostly sensitive to n and less sensitive to k variations (see Fig. S3 and Fig. S4), this method does not constrain both the real and imaginary components but only n , while k is kept fixed at the spectral value of the optical-closure retrieval. The OPC-SMPS overlap method, already applied in previous studies (Flores et al., 2009; Hand and Kreidenweis, 2002; Mack et al., 2010; Vratolis et al., 2018), was employed here specifically with two objectives. First, by comparison with the iterative method, it was employed to establish a minimum aerosol load threshold above which the refractive index retrieval can be considered satisfactory (as discussed in Text S3). In this way, all points below the threshold were effectively discarded as the aerosol load is considered not sufficiently high to perform the retrieval. Results of the optical-iterative vs OPC-SMPS method comparison (Fig. 2) suggest that a mass threshold of 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for CRI retrieval, corresponding to a $\beta_{\text{ext}} - \beta_{\text{sca}} + \beta_{\text{abs}}$ of about 12 Mm^{-1} (assuming a MEC of 4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), is required to obtain well-constrained results. For the present work, the complex refractive index results from the iterative method are reported and discussed assuming this threshold applied. As second objective, the OPC-SMPS overlap method was used to provide a comparison dataset to the iterative method, and therefore to qualify the broad consistency of the retrieved results. By looking at the comparison of n from the two retrieval methods in



320 Figs. 2c and 2d, a clear correlation is identified, indicating that the retrieved n magnitude and temporal variation is similar between the two approaches. Nonetheless, a systematic difference is evidenced, with the n from the OPC-SMPS retrievals systematically higher than the one from the iterative method, averaging at 25% difference for PRG and 7% difference for RambForest. As it is difficult to assess the causes of these differences, this comparison is taken as an evaluation of the inherent uncertainty in the CRI retrieval based on the number concentration and optical observations in the present work.

325 3.2 SSA calculation

The hourly averaged spectral aerosol SSA was calculated at the seven operating wavelengths of the aethalometer as:

$$SSA(\lambda) = \frac{\beta_{scat}(\lambda)}{\beta_{ext}(\lambda)} = \frac{\beta_{scat}(\lambda)}{\beta_{scat}(\lambda) + \beta_{abs}(\lambda)} \quad (8)$$

where β_{ext} is the calculated extinction coefficient as the sum of β_{scat} (truncation-corrected) and β_{abs} . The uncertainty on SSA was calculated with the statistical error propagation formula, as shown in Eq. (9).

$$330 \quad \Delta SSA = \sqrt{\left(\frac{\beta_{abs}}{\beta_{scat}(\lambda) + \beta_{abs}(\lambda)}\right)^2 \Delta \beta_{scat}^2 + \left(\frac{\beta_{scat}(\lambda)}{\beta_{scat}(\lambda) + \beta_{abs}(\lambda)}\right)^2 \Delta \beta_{abs}^2} \quad (9)$$

The ΔSSA ranges on average within 14–43%, 11%–45%, 17–25% at the PRG, SIRTa and RambForest sites, respectively, between 370 nm and 950 nm.

4. Results

4.1 Aerosol optical properties during the ACROSS campaign 2022

335 Figure 3 depicts the time series of β_{scat} , β_{abs} , and β_{ext} at 520 nm and the total particle number concentration N_{tot} , for the three sites in the June 15–July 25 2022 period together with temperature, mixing layer height and wind vector at the SIRTa site. Figure 4 shows the time series of the retrieved n , k , and SSA at 520 nm for the three sites.

The ACROSS campaign was characterized by different atmospheric conditions, mirrored in the optical coefficients and CRI signal variability: i) two strong heatwaves occurred in the June 15–18 and July 12–25 periods, with hourly temperatures above

340 35 °C registered at the peri-urban site during the first heatwave and close to 40 °C during the second heatwave; ii) a “cleaner” period from June 23 to July 11, 2022, characterized by low aerosol loadings and temperatures close to climatological averages; iii) a strong long-range transport fire episode on July 19 2022. Two Saharan dust intrusion episodes (SDI) also occurred during the first and the second heatwaves. Note that for the RambForest site, because of the limited availability of the particle size distribution data and the mass-threshold applied discussed in Section 3, the CRI retrievals are only partially available during
345 the clean and the second heatwave periods. Average aerosol optical properties at 520 nm for the different periods (full period, clean period, heatwaves) are summarized in Table 1. The following paragraphs provide descriptive statistics for each period.

4.1.1 Clean Period (23 June–11 July 2022)

The clean period was marked by low scattering and absorption coefficients at 520 nm (below 40 Mm⁻¹). The mixing layer height extended up to 2.5 km, and the total number of particles reached the lowest values of (1.6, 1.2, 0.2) · 10³ cm⁻³ at PRG, SIRTa and RambForest, respectively, as averages during the period. The imaginary CRI component at 520 nm varied from
350 0.01 to 0.16 between the three sites, reaching the maximum value at the SIRTa site, and the minimum at RambForest. The SSA minimum value of 0.38 at 520 nm was registered at PRG (urban site). On the contrary, a maximum of 0.96 for the SSA was measured at RambForest (forest site). An average SSA absolute difference of around 0.2 was estimated between the two sites during the clean period.



355 4.1.2 First (15–18 June 2022) and second (12–25 July 2022) heatwaves

The heatwave periods reflected in the highest scattering and absorption coefficients and particle number concentrations during the campaign. Temperatures above 35°C and highly developed mixing layer heights (maximum value of 3 km at the SIRTa site) were observed. The extinction coefficient at 520 nm maximized at values between 40 and 80 Mm^{-1} during the first heatwave at the three sites, reaching up to 150 Mm^{-1} during the second one (fire event excluded), and N_{ssr} reached maximum values of (22, 19, 9) $\cdot 10^3$ particles cm^{-3} at PRG, SIRTa and RambForest sites respectively. The SSA reached values up to 0.95 at the urban site, and the average absolute differences with the SSA at the RambForest site reduced to around 0.1 compared to the clean period. The minimum SSA values (-0.43) were registered during the night of 13 July in correspondence of the fireworks occurring in the suburban Paris area in occasion of the French National Day celebrations. The imaginary CRI component was on average lower at the forest site (lowest k value of 0.06 at 520 nm), compared to the urban and peri-urban sites (highest k value of 0.13 at 520 nm). The k was higher during the second heatwave period compared to the first one, as observed at PRG and SIRTa (no CRI retrieval available for RambForest during the first heatwave). During the heatwaves, two main Saharan dust transport events were also reported (observed from Lidar measurements at SIRTa and with an increase of the PM_{10} surface observations, not shown), causing dust intrusions from the free troposphere to the surface layer. These episodes were marked by a decrease in the SAE signal showing a minimum value of 1.9 on June 18 (first heatwave) compared to the 2.3 average value at the urban site, but not clearly distinguishable in absorption and scattering coefficient absolute signals, likely due to the PM_1 sampling head cut-off not efficient in sampling coarse dust.

4.1.3 The fire episode of 19 July 2022

An exceptionally intense event of long-range transport of biomass burning aerosols (identified as fire episode, FE) from southern France (in the Landes forest, (Menut et al., 2023)) to the Ile-de-France region occurred in the evening of July 19 (the fire plume arrived at around 17:00 UTC at the RambForest site, and at around 18:00 UTC at the urban site), corresponding to the hourly maxima of (340, 203, 253 Mm^{-1}) for β_{SCA} and (33, 22, 25 Mm^{-1}) for β_{abs} at 520 nm for the PRG, SIRTa and RambForest sites, respectively (See Fig. 3). This episode was documented in the recent CAMS2_71 report N°04 in 2022 (Tsyro et al., 2023).

Average hourly CRI values of 1.53–0.018i (PRG) and 1.57–0.020i (RambForest) at 520 nm were retrieved for the fire episode, showing an increase in the real part component and a decrease in the imaginary part, as compared to the average values of the period (size distribution data not available at the peri-urban SIRTa site for CRI retrieval).

The AAE during the fire episode of July 19 reached maximum values of 1.64, 1.60 and 1.75 at the urban, peri-urban and forest sites, respectively, significantly larger than the $\text{AAE} < 1.29$ values reported for the heatwave periods, suggesting the contribution of brown carbon absorption at shorter wavelengths. The fraction of absorption due to BrC ($\beta_{\text{abs-BrC}}$) at 370 nm calculated following Eq. (5) is also reported in Table 1. The $\beta_{\text{abs-BrC}}$ significantly increased during the fire episode reaching hourly maximum values of 31, 19 and 29 Mm^{-1} and representing 45%, 42% and 52% of the total absorption coefficient at 370 nm during the fire episode, significantly higher than the estimated full period averages of 11%, 17% and 22% for the urban, peri-urban and forest sites respectively. As previously discussed, fine dust aerosols could contribute to the $\beta_{\text{abs-BrC}}$ absorption signal. We estimate that during the first heatwave period, where we expected the possible stronger contribution of fine dust aerosols in the submicron fraction compared to biomass burning aerosols (due to documented Saharan dust intrusion at the ground from the free troposphere, not shown), the $\beta_{\text{abs-BrC}}$ reached maximum values of 4.6, 4.4 and 5.2 Mm^{-1} at the three sites, respectively, significantly lower than the values observed during the fire event.



4.2 CRI and SSA diurnal cycle

CRI and SSA show different diurnal cycles at the different sites, as illustrated in Fig. 5. At both urban and peri-urban locations
 395 n showed maximum values in the early afternoon at around 13:00–15:00 UTC, and lower values during the night. Together
 with higher values during the early afternoon, the real refractive index at the forest site also showed an additional local
 maximum during the night. Concerning the CRI imaginary part, both urban and peri-urban sites showed morning and late
 afternoon peaks, suggesting the role of BC emissions due to traffic activity in affecting the imaginary CRI component.
 Moreover, a local maximum value of k is identified at the forest site, but few hours later than at the urban and peri-urban sites.
 400 The SSA showed the opposite behavior compared to k , with the highest values obtained during the early afternoon
 (corresponding to maximal photooxidation activity), while lower values reached over the peak in absorption due to traffic
 emissions in the early morning and in the late afternoon.

4.3 CRI and SSA spectral variability

Both scattering and absorption coefficients decreased with λ at the PRG, SIRTa and RambForest sites (Fig. S5). Slight
 405 variations were observed during the heatwaves (the AAE increased only at the urban and forest sites; the SAE increased only
 at the peri-urban site) and the clean period (Table 1, Fig. S6). The AAE values and gradients are in line with the previous
 observations reported by Favez et al. (2009) who retrieved an average AAE value of 1.07 for summertime in Paris (based on
 air quality observations in the same district as the PRG station).

Figure 6 shows the CRI and SSA spectral variabilities at the three sites for the whole ACROSS campaign. Full period averages
 410 showed a slight wavelength-dependent CRI real component, with decreasing values in the 370–660 nm range (the highest
 spectral variability being at RambForest), in opposition to a mostly flat or slightly increasing CRI imaginary component with
 λ . The real CRI temporal full period averages ranged within 1.45–1.41, 1.58–1.54, and 1.62–1.48 between 370 and 950 nm
 for the urban, peri-urban and forest sites, respectively. For the imaginary component, the highest spectral values of 0.040 were
 retrieved at the urban and peri-urban sites at 950 nm, whereas a lower value of 0.028 was estimated at the forest site for the
 415 same wavelength. The SSA decreased sharply within the wavelength at all sites, going from values of 0.81, 0.83, 0.90 at 370
 nm to 0.58, 0.74, 0.69 at 950 nm for the urban, peri-urban and forest sites, respectively. The spectral behaviour identified for
 the full average period for both n , k and SSA, remained unchanged during the heatwaves and clean periods (Fig. S8).

As shown in Fig. 6, during the July 19 fire-plume, the k increased at 370 and 470 nm, due to the possible increase in BrC
 contribution, in particular at the urban site where the derived k ranges between 0.022 and 0.019 in the 370–950 nm range. On the
 420 contrary, no significant changes in k were observed at the forest site. Since, the FE plume travelled more than 400 km to North,
 it can be expected to be photochemically-aged, reducing its absorption due to bleaching effects (Laskin et al., 2015). As a
 matter of fact, some previous studies show that the BrC refractive index may vary between 0.06 and 0.5 at 370 nm for biomass
 burning aerosols (Runa et al., 2022; Sumlin et al., 2018; Liu et al., 2015; Lack et al., 2013; Chakrabarty et al., 2010; Alexander
 et al., 2008; Kirchstetter et al., 2004).

425 5. Discussion

5.1 CRI and SSA link to meteorological conditions

In this section, we analyse the submicron (PM_{10}) single scattering albedo and complex refractive index variability at the three
 sites, under different meteorological conditions. As illustrated in Fig. 3 and Fig. 4, the entire June–July 2022 period was
 characterized by a strong temperature increase above 35 °C, favouring only for few cases the MLH development up to 3 km,
 430 and weak winds (average values of 2.65 m s⁻¹ and 2.46 m s⁻¹ during the first and second heatwaves, respectively), preventing
 the pollutant dispersion. A diagram presenting the SSA and CRI averages at 520 nm over the different periods (i.e. clean and
 heatwaves) is available in Fig. 7, while an analysis by wind sector is summarised in Table 2. Figure 7 shows that on average,



an urban-to-rural gradient is present in SSA and CRI under the different campaign periods. Furthermore, as depicted in Table 2 (and detailed in Table S4), two main regimes can be identified. Under N, NE, E, SE wind conditions, a positive urban-to-rural gradient in SSA can be identified (ΔSSA ($\text{SSA}_{\text{RambForest}} - \text{SSA}_{\text{PRG}}$) ~ 0.1), corresponding to the largest k at SIRTa, intermediate values in PRG and lowest values in RambForest. Under S, SW, W and NW conditions, the SSA positive gradient increases to ~ 0.2 and a systematic negative urban-to-rural gradient of k is identified. The NE wind directions represent the best wind scenarios to investigate the mixing between the Paris urban plume and the biogenic emissions of the forest site, as the latter one is located NW of Paris. These conditions are driven by a strong high-pressure system over the Great Britain, characteristic of part of the two heatwave periods, leading to a potential advection of the urban air masses to the forest site, including both the fresh Paris emissions and the possible aged aerosols from upwind areas (e.g. the Benelux area). Previous observations during the MEGAPOLI campaign suggested that the regional aerosol advection dominates over the locally generated $\text{PM}_{2.5}$ (summertime) fraction in the Paris area (Beekmann et al., 2015; Bressi et al., 2014; Freutel et al., 2013). Indeed, the average CRI imaginary component increases at the peri-urban and forest sites (explained by the absorbing Paris pollution plume), while it decreases at the urban, under NE conditions compared to S/SW/W/NW directions, due to advection of aged continental background aerosol.

Under northerly winds, more polluted air masses may be advected over the Paris area, originating from the Great Britain (Chazette et al., 2005). Average SSA and CRI values of (0.73, 0.79, 0.86) and (1.40–0.035i, 1.56–0.039i, 1.48–0.021i) were observed during the campaign under these conditions, for the urban, peri-urban and forest sites, respectively. Under SE and E wind directions, the strongest (lowest) average k (SSA) values were observed at the forest (0.053 and 0.73) and peri-urban sites (0.032 and 0.80), respectively, while no significant increase was observed at the urban site. Conversely, the forest and peri-urban sites showed the lower average CRI of 1.53–0.024i and 1.51–0.021i, respectively, under south-westerly winds (air masses coming in this case from the Loire Valley and SW France regions). Considering only the westerly, south-westerly, and southerly winds (representing the urban as downwind and the forested site upwind), cleaner air masses are expected (e.g. originating from the Atlantic Ocean under westerly winds). This is the case for the peri-urban and forest sites where higher wind sector average (W/SW/S) SSA of (0.84, 0.89) and low CRI of (0.026, 0.019) were observed compared to other wind regimes, suggesting a cleaner environment, more dominated by scattering aerosols (e.g. marine or biogenic aerosols). On the contrary, the SSA (CRI) reaches the lowest (highest) values of 0.66 (0.051) at the urban site in particular during the first part of the clean period, suggesting a stronger influence of local anthropogenic emissions (BC-dominated) under low aerosol loading.

Finally, the strongest heatwave days (17–18 June and 19 July 2022), are mainly characterised by southerly winds, and are associated to the maximum MLH value during the campaign of nearly 3 km. The SSA maximum values at 370 nm of 0.93, 0.95 were observed respectively at the peri-urban and forest sites, reflecting the expected biogenic SOA enhancement with high temperatures in the SSA measurements. As a point of comparison, Dingle et al. (2019) calculated SSA values of 0.98–0.99 at 375 nm for purely biogenic compounds, while aromatics-derived SOA show lower SSA in the 0.75–0.95 range, more typical of the urban environment where a maximum value of SSA of 0.90 at 370 nm was measured during the heatwave period.

The real and imaginary CRI difference among the sites as a function of the BC_{ratio} and coloured by the main wind sectors is shown in Fig. 8. Following the previous discussion, for N to SE wind sectors the $|\Delta n|$ and $|\Delta k|$ at 520 nm tends to be zero for the SIRTa and RambForest sites, supporting the hypothesis that the Paris area and the regional background influence the peri-urban and forest sites under these wind conditions. The $|\Delta n|$ and $|\Delta k|$ depicted in Fig. 8, shows that, under N to SE wind sectors, the advected regional pollution and the Paris emissions may homogeneously affect the CRI over the Ile-de-France region. On the other hand, for S to NW directions, the highest (lowest) $|\Delta n|$ and $|\Delta k|$ (BC_{ratio}) were observed, suggesting a non-uniform aerosol spatial distribution across all three sites under these weather conditions. Indeed, combining the temporal variability of the imaginary component with the BC Paris-to-regional ratio (as shown within the animation illustrated in the



Supplementary Material), it is possible to observe how the difference between the imaginary components among the sites tends to be reduced under the Paris influence. On the opposite conditions, the highest differences in refractive index are observed.

5.2 Comparison of retrieved CRI and SSA with the literature

Figure 9 shows the comparison of the spectral CRI retrievals for ACROSS (retrieved for the submicron aerosol distribution) with ambient CRI reported in the literature, including *in situ* and airborne observations and both works conducted in urban and rural environments, as well as the previous works in the Paris area. Additionally, AERONET columnar retrieval in the Ile-de-France region for the ACROSS periods are shown. In general, the real part of the CRI retrieved in our study at the three sites is in agreement with the literature observations, while the range of k values sits in between literature observations and AERONET retrievals in the Ile-de-France region during the ACROSS campaign. The lower AERONET k values compared to the existing literature can be explained by the fact that AERONET is a columnar-integrated retrieval and therefore also representative of a wider area compared to *in situ* observations (measurements being performed at different elevation angles) (Chen et al., 2020; Di Antonio et al., 2023g; Schutgens, 2020).

The *in situ* CRI retrievals over the Paris area were already performed during the ESQUIF (Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile-de-France) and LISAIR (Lidar pour la Surveillance de l'Air) campaigns, respectively in July 2000 and May 2005 by the synergy of lidar, sunphotometers and *in situ* measurements from Raut and Chazette (2007, 2008) also reported in Fig. 9. A more detailed version of the figure is reported in the Supplementary material, Fig. S28. Values of $1.56-0.034i$ at 355 nm and $1.59-0.040i$ at 532 nm were obtained over the Paris town hall for May 2005 (Raut and Chazette, 2007), while averages of $1.51-0.017i$ were obtained from Raut and Chazette (2008) from aircraft measurements over the Paris area. The real part of the CRI in Raut and Chazette (2007, 2008) is higher than the values retrieved at the urban PRG site, while showing comparable values with the peri-urban background and forest sites. The imaginary component in the present analysis reflects the range of variability observed from Raut and Chazette (2007) and from the studies shown in Fig. 9 from airborne and *in situ* observations (Aldhaif et al., 2018; Ebert et al., 2002, 2004; Espinosa et al., 2019; Ferrare et al., 2006, 1998; Hand and Kreidenweis, 2002; Müller et al., 2002; Redemann et al., 2000; Shingler et al., 2016; Yamasoe et al., 1998; Zhang et al., 2016, 2013).

The SSA obtained at the urban site shows lower values compared to the 0.82 and 0.93 values at 532 nm found over the Paris area respectively on the 18 May 2005 and during the ESQUIF aircraft campaign (Raut and Chazette, 2007, 2008). Also, the SSA values observed in this study (under westerly winds, W sector in Table 2), range between 0.73 and 0.87 (520 nm) from the urban to the forest sites, and are therefore lower compared to the 0.92 average values (532 nm) observed for the 31 July 2000 from Raut and Chazette (2007) during ESQUIF aircraft campaign under comparable weather scenarios.

Finally, the comparison reported in this section shows that the retrieved *in situ* CRI and SSA are in the range of variability of the existing literature values from *in situ* observations. Higher differences in the imaginary part of the refractive index are observed when comparing to columnar-integrated values. This discrepancy may be attributed to the vertical dilution of aerosol concentration during the diurnal evolution of the planetary boundary layer height, as well as the impact of the vertical atmospheric stratification.

5.3 CRI and SSA vs aerosol bulk chemical composition

Figure 10 illustrates the aerosol submicron bulk chemical composition measured and classified by several classes on CRI, SSA and AAE. The major PM_{10} contributor is represented by the organic fraction, showing average values of (65%, 59% and 68%), followed by sulfate (17%, 23%, 19%) at the urban, peri-urban and forest sites, respectively. The average eBC relative contributions represent about 5%, 3% and 2% from PRG to RambForest, respectively. When looking at the variation of the optical properties in relation to composition, a clear impact of the eBC fractions is apparent on the imaginary CRI and SSA components, both at the urban and peri-urban sites, with an increase of the eBC fraction up to (14% and 11%) respectively in



the $k > 0.1$ class. Therefore, a positive correlation between the aerosol absorption and the primary anthropogenic emissions is suggested at the urban and peri-urban locations. On the other hand, the highest (lowest) SSA (CRI) values > 0.9 (< 0.05), is associated to higher concentrations of sulfate and nitrate and a decrease in the organic and eBC fractions, in particular at the urban site. Furthermore, the increase of the AAE at the urban and peri-urban sites is associated to an increase of the organic fraction, suggesting an enhanced absorption of brown carbon at shorter wavelengths is linked with the decrease of inorganic non-absorbing compounds. Looking at Fig. 10, no clear correlation between the composition and the CRI, SSA, and AAE is observed at the forested site, suggesting a combination of different effects, such as absorption enhancement due to lensing effect with aerosol aging (Zhang et al., 2018) or the contribution of different absorbing secondary BrC species under diverse conditions. Finally, no significant variations in the real refractive index can be directly attributable to the bulk composition.

6. Concluding remarks

In this study, we have investigated the aerosol complex refractive index and single scattering albedo datasets retrieved during the ACROSS campaign in June–July 2022, under several contrasting atmospheric conditions, at three different sites representatives of urban (PRG), peri-urban (SIRTA) and forest (RambForest) conditions in the greater Paris area. Data refer to the submicron (PM_{10}) aerosol component, surface-level observations and cover the spectral range 370–950 nm. The CRI and SSA were retrieved from a synergy between *in situ* aerosol optical (scattering and absorption coefficients) and particle size distribution measurements and optical Mie calculations.

Our results show a clear urban-to-rural gradient in SSA and CRI over different periods, with varying intensity depending on meteorological conditions. The SSA (imaginary CRI) increases (decreases) going from urban to rural site, showing on average a 0.1 (0.01) change between PRG and RambForest at 520 nm (on a full period average). The gradient is reduced under the influence of the Paris emissions on the surrounding sites under north-easterly wind regimes, as supported by the integration of observations and regional modeling products. Mixing of air masses from biogenic and anthropogenic origin are expected under these conditions, with consequent possible formation of mixed ASOA and BSOA products. On the contrary, a more marked positive urban-to-rural gradient in SSA (0.2 change between PRG and RambForest) is observed when the Paris urban site is downwind of the peri-urban and forest sites.

The advection of an intense fire plume from the south of France caused a strong air quality and visibility degradation over the Ile-de-France region. The SSA at 370 nm (520 nm) increased up to 0.93 (0.91) and the CRI spectral pattern changed at the urban site, showing an increase in the UV-visible wavelengths, characteristic of possible aged-BrC in the plume. In fact, since the fire-plume pictures atmospheric transport over a long distance, photochemically-aging processes may have occurred, reducing smoke aerosol absorption due to bleaching effects (Konovalov et al., 2021; Laskin et al., 2015). The retrieved k is within 0.022 and 0.019 across 370–950 nm at the urban site during the fire event, while no significant changes in k were observed at the forest and peri-urban sites in correspondence of the smoke plume advection.

The chemical composition analysis shows that the imaginary CRI is related to eBC fractions, suggesting the key role of primary emissions and low eBC concentrations in affecting absorption, as particularly evident at the urban and peri-urban sites. Nevertheless, as organics represent more than 50% of the aerosol mass at the three sites, an important contribution of brown carbon to spectral absorption is expected. BrC is estimated to contribute on average up to 10% (urban), 17% (peri-urban) and 22% (forest) to the absorption coefficient at 370 nm. A more detailed and advanced analysis is necessary to provide insight organic composition of aerosols at the molecular scale, in order to relate spectral absorption to the presence of different chromophores, as for example nitro-aromatics, at the different sites and under different conditions. Moreover, a more detailed



555 characterization of the particle mixing state by particle-level *in situ* measurements would be advantageous to better understand the particle chemical and optical evolution at the forest site, where more aged and internally mixed aerosols are expected.

According to the recent Meteo France report (Météo France, 2022), summer 2022 has been identified as “the summer of extremes” due to strong positive temperature anomalies registered during all the summer 2022 period, a strong deficit in precipitation, and the long duration of the heatwaves episodes. The increase in the heatwave frequencies, leads to increased accumulation of anthropogenic and biogenic VOC emissions, with possible SOA build-up that could have impacted the aerosol spectral optical properties (Cholakian et al., 2019; Gomez et al., 2023; Yli-Juuti et al., 2021). Average conditions at 520 nm show that urban SSA is 12 % higher during the heatwaves compared to the clean period at the urban site, while no significant changes are observed at SIRTa and RambForest. Nevertheless, on average, the CRI imaginary component is higher (respectively by 9% at PRG and SIRTa, and 13 % at RambForest) during the heatwaves compared to the clean period. Therefore, based on the unique dataset presented in this study, we suggest an average CRI at 520 nm of $1.45-0.043i$, $1.56-0.041i$, $1.52-0.026i$ respectively for locations showing urban background, peri-urban and forest features under heatwave conditions, while an average CRI of $1.39-0.039i$, $1.52-0.038i$, $1.47-0.023i$ is more appropriate under low aerosol loading scenarios.

Code availability.

570 The CRI optical retrieval code can be made available upon request to the first author. The “miepython” routine was used for Mie theory calculations.

Data availability.

Level 2 datasets used in the present study from the ACROSS field campaign for the PRG and RambForest sites are available or will be made soon available on the AERIS datacenter (<https://across.aeris-data.fr/catalogue/>) and DOI referenced. Some datasets already available are: the equivalent black carbon at the PRG site (Di Antonio et al., 2023c); the spectral scattering coefficient at the PRG site (Di Antonio et al., 2023e); the spectral absorption coefficient at the PRG site (Di Antonio et al., 2023b); the black carbon ratio (Di Antonio et al., 2023a); the SMPS particle size distribution at the PRG site (Kammer et al., 2024); the OPC particle size distribution at the PRG site (Di Antonio et al., 2023f); meteorological data at PRG site (Di Antonio et al., 2023d); the equivalent black carbon at the RambForest site (Di Antonio et al., 2024c); the spectral scattering coefficient at the RambForest site (Di Antonio et al., 2024d); the spectral absorption coefficient at the RambForest site (Di Antonio et al., 2024b); the SMPS particle size distribution at the RambForest site (Villenave et al., 2023); the OPC particle size distribution at the RambForest site (Di Antonio et al., 2024e); the non-refractory aerosol composition below and above the canopy at the RambForest site (Ferreira de Brito et al., 2023a, b); the mixing layer height at SIRTa (Kotthaus et al., 2023).

The ACSM non-refractory aerosol composition at PRG will be made soon available on the AERIS website.

585 The SIRTa observatory data can be downloaded at <https://sirta.ipsl.fr/> (last access: 19 July 2024).

The complex refractive index and single scattering albedo datasets will be made available after the paper publication.

Author contribution.

LDA and CDB designed the study and discussed the results, in collaboration with MB, JFD, PF, GS and GF. LDA performed the full data analysis. CDB and MB supervised all the analysis work. VM and CC coordinated the ACROSS field campaign. LDA, CDB, PF, AG, VM, CC, ABa, ABe, MCa, SC, MCI, BDA, JDB, DDH, JRD, SD, OF, PMF, CG, LH, JK, BL, FM, GM, EP, JEP, PA, LP, PP, EDP, VR, KR, MS, EV, and PZ, contributed to the campaign setup, deployment, calibration and operation of the instrumentation, and the data collection and analysis from the PRG, SIRTa and RambForest sites. LDA and CDB led



the writing of the manuscript, with contributions by MB, JFD, PF, GS and GF. All authors commented and reviewed the manuscript.

595 **Competing interest.**

At least one of the (co-)authors is a member of the editorial board of Atmospheric Chemistry and Physics. Furthermore, one of the co-authors (CC) is guest editor of the Special Issue “Atmospheric Chemistry of the Suburban Forest – multiplatform observational campaign of the chemistry and physics of mixed urban and biogenic emissions”. The authors have no other competing interests to declare.

600 **Special issue statement.**

This article is part of the special issue “Atmospheric Chemistry of the Suburban Forest – multiplatform observational campaign of the chemistry and physics of mixed urban and biogenic emissions”. It is not associated with a conference.

Acknowledgements.

Useful discussions with M. Mallet, Y. Derimian and J.-C. Raut are gratefully acknowledged. We thank B. Picquet-Varrault,
605 A. Feron, S. Riley, C. Seto, G. Bergametti, and J.L. Rajot for their contribution to the ACROSS field campaign deployment.

Funding.

This work has been supported by the ACROSS and the RI-URBANS projects. The ACROSS project has received funding from the French National Research Agency (ANR) under the investment program integrated into France 2030, with the reference ANR-17-MPGA-0002, and it was supported by the French National program LEFE (Les Enveloppes Fluides et
610 l'Environnement) of the CNRS-INSU (Centre National de la Recherche Scientifique/Institut National des Sciences de l'Univers). The RI-URBANS project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement no. 101036245. PEGASUS and SIRTa are national facilities of the CNRS-INSU as part of the French ACTRIS research infrastructure. IMT Nord Europe group has been supported by Labex CaPPA (ANR-11-LABX-0005-01). L. N. Hawkins, E. D. Pronovost, and D. O. De Haan were supported by NSF-IRES 1825094.
615 This project was provided with computer and storage resources by GENCI at TGCC thanks to the grant 2022-A0130107232 on the supercomputer Joliot Curie's SKL partition.

References

- ACTRIS: ACTRIS, <https://www.actris-ecac.eu/particle-light-absorption.html>, 2023.
- 620 Aldhaif, A. M., Stahl, C., Braun, R. A., Moghaddam, M. A., Shingler, T., Crosbie, E., Sawamura, P., Dadashazar, H., Ziemba, L., Jimenez, J. L., Campuzano-Jost, P., and Sorooshian, A.: Characterization of the Real Part of Dry Aerosol Refractive Index Over North America From the Surface to 12 km, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 123, 8283–8300, <https://doi.org/10.1029/2018JD028504>, 2018.
- Alexander, D. T. L., Crozier, P. A., and Anderson, J. R.: Brown Carbon Spheres in East Asian Outflow and Their Optical Properties, *Science*, 321, 833–836, <https://doi.org/10.1126/science.1155296>, 2008.
- 625 Allen, R. J., Amiri-Farahani, A., Lamarque, J.-F., Smith, C., Shindell, D., Hassan, T., and Chung, C. E.: Observationally constrained aerosol–cloud semi-direct effects, *Npj Clim. Atmospheric Sci.*, 2, 1–12, <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0073-9>, 2019.



- Anderson, T. L. and Ogren, J. A.: Determining Aerosol Radiative Properties Using the TSI 3563 Integrating Nephelometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 29, 57–69, <https://doi.org/10.1080/02786829808965551>, 1998.
- 630 Anderson, T. L., Covert, D. S., Marshall, S. F., Laucks, M. L., Charlson, R. J., Waggoner, A. P., Ogren, J. A., Caldwell, R., Holm, R. L., Quant, F. R., Sem, G. J., Wiedensohler, A., Ahlquist, N. A., and Bates, T. S.: Performance Characteristics of a High-Sensitivity, Three-Wavelength, Total Scatter/Backscatter Nephelometer, *J. Atmospheric Ocean. Technol.*, 13, 967–986, [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(1996\)013<0967:PCOAHS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(1996)013<0967:PCOAHS>2.0.CO;2), 1996.
- Aouizerats, B., Thouvenin, O., Tulet, P., Mallet, M., Gomes, L., and Henzing, J. S.: Development of an online radiative module for the computation of aerosol optical properties in 3-D atmospheric models: validation during the EUCAARI campaign, *Geosci. Model Dev.*, 3, 553–564, <https://doi.org/10.5194/gmd-3-553-2010>, 2010.
- 635 Bedoya-Velázquez, A. E., Titos, G., Bravo-Aranda, J. A., Haeffelin, M., Favez, O., Petit, J.-E., Casquero-Vera, J. A., Olmo-Reyes, F. J., Montilla-Rosero, E., Hoyos, C. D., Alados-Arboledas, L., and Guerrero-Rascado, J. L.: Long-term aerosol optical hygroscopicity study at the ACTRIS SIRA observatory: synergy between ceilometer and in situ measurements, *Atmospheric Chem. Phys.*, 19, 7883–7896, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7883-2019>, 2019.
- 640 Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier van der Gon, H. a. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Gheri, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zötter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., and Baltensperger, U.: In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 9577–9591, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9577-2015>, 2015.
- Bellouin, N., Quaas, J., Gryspeerdt, E., Kinne, S., Stier, P., Watson-Parris, D., Boucher, O., Carslaw, K. S., Christensen, M., Daniau, A.-L., Dufresne, J.-L., Feingold, G., Fiedler, S., Forster, P., Gettelman, A., Haywood, J. M., Lohmann, U., Malavelle, F., Mauritsen, T., McCoy, D. T., Myhre, G., Mülmenstädt, J., Neubauer, D., Possner, A., Rugenstein, M., Sato, Y., Schulz, M., Schwartz, S. E., Sourdval, O., Storelvmo, T., Toll, V., Winker, D., and Stevens, B.: Bounding Global Aerosol Radiative Forcing of Climate Change, *Rev. Geophys.*, 58, e2019RG000660, <https://doi.org/10.1029/2019RG000660>, 2020.
- 650 Bender, F. A.-M.: Aerosol Forcing: Still Uncertain, Still Relevant, *AGU Adv.*, 1, e2019AV000128, <https://doi.org/10.1029/2019AV000128>, 2020.
- 655 Bernardoni, V., Ferrero, L., Bolzacchini, E., Forello, A. C., Gregorič, A., Massabò, D., Močnik, G., Prati, P., Rigler, M., Santagostini, L., Soldan, F., Valentini, S., Valli, G., and Vecchi, R.: Determination of Aethalometer multiple-scattering enhancement parameters and impact on source apportionment during the winter 2017/18 EMEP/ACTRIS/COLOSSAL campaign in Milan, *Atmospheric Meas. Tech.*, 14, 2919–2940, <https://doi.org/10.5194/amt-14-2919-2021>, 2021.
- Betz, K. L., Calvert, C. T., Al-Mashala, H. H., and Schnitzler, E. G.: Hygroscopicity of Secondary Brown Carbon Aerosol from Aqueous Photo-Oxidation of Phenolic Precursors, *ACS Earth Space Chem.*, 6, 2609–2618, <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00132>, 2022.
- 660 Boedicker, E. K., Andrews, E., Sheridan, P. J., and Quinn, P. K.: Climatology of aerosol properties at an atmospheric monitoring site on the northern California coast, *Atmospheric Chem. Phys.*, 23, 9525–9547, <https://doi.org/10.5194/acp-23-9525-2023>, 2023.
- 665 Bohren et Huffman: Absorption and scattering of light by small particles, 1st edition., Wiley-VCH, 1983.
- Bond, T. C. and Bergstrom, R. W.: Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 27–67, <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>, 2006.
- Bond, T. C., Habib, G., and Bergstrom, R. W.: Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 111, <https://doi.org/10.1029/2006JD007315>, 2006.
- 670 Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 118, 5380–5552, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>, 2013.
- 675 Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S. K., Sherwood, S., Stevens, B., and Zhang, X. Y.: Clouds and aerosols, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the*



- Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Doschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 571–657, <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.016>, 2013.
- Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J. B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., and Theodosi, C.: Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France), *Atmospheric Chem. Phys.*, 14, 8813–8839, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014>, 2014.
- Budisulistiorini, S. H., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Baumann, K., Edgerton, E. S., Kollman, M. S., Ng, N. L., Verma, V., Shaw, S. L., Knipping, E. M., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Weber, R. J., and Surratt, J. D.: Intercomparison of an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) with ambient fine aerosol measurements in downtown Atlanta, Georgia, *Atmospheric Meas. Tech.*, 7, 1929–1941, <https://doi.org/10.5194/amt-7-1929-2014>, 2014.
- C3S: European State of the Climate 2022, Full report, Copernic. Clim. Change Serv., <https://doi.org/10.24381/gvaf-h066>, 2023.
- Caponi, L., Formenti, P., Massabó, D., Di Biagio, C., Cazaunau, M., Pangui, E., Chevaillier, S., Landrot, G., Andreae, M. O., Kandler, K., Piketh, S., Saeed, T., Seibert, D., Williams, E., Balkanski, Y., Prati, P., and Doussin, J.-F.: Spectral- and size-resolved mass absorption efficiency of mineral dust aerosols in the shortwave spectrum: a simulation chamber study, *Atmospheric Chem. Phys.*, 17, 7175–7191, <https://doi.org/10.5194/acp-17-7175-2017>, 2017.
- Cappa, C. D., Zhang, X., Russell, L. M., Collier, S., Lee, A. K. Y., Chen, C.-L., Betha, R., Chen, S., Liu, J., Price, D. J., Sanchez, K. J., McMeeking, G. R., Williams, L. R., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., Abbatt, J., and Zhang, Q.: Light Absorption by Ambient Black and Brown Carbon and its Dependence on Black Carbon Coating State for Two California, USA, Cities in Winter and Summer, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 124, 1550–1577, <https://doi.org/10.1029/2018JD029501>, 2019.
- Chahine, A., Dupont, E., Musson-Genon, L., Legorreu, C., and Carissimo, B.: Long term modelling of the dynamical atmospheric flows over SIRTa site, *J. Wind Eng. Ind. Aerodyn.*, 172, 351–366, <https://doi.org/10.1016/j.jweia.2017.09.004>, 2018.
- Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Chen, L.-W. A., Lewis, K., Arnott, W. P., Mazzoleni, C., Dubey, M. K., Wold, C. E., Hao, W. M., and Kreidenweis, S. M.: Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion, *Atmospheric Chem. Phys.*, 10, 6363–6370, <https://doi.org/10.5194/acp-10-6363-2010>, 2010.
- Chang, Y., Du, T., Song, X., Wang, W., Tian, P., Guan, X., Zhang, N., Wang, M., Guo, Y., Shi, J., and Zhang, L.: Changes in physical and chemical properties of urban atmospheric aerosols and ozone during the COVID-19 lockdown in a semi-arid region, *Atmos. Environ.*, 287, 119270, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119270>, 2022.
- Chazette, P., Randriamiarisoa, H., Sanak, J., Couvert, P., and Flamant, C.: Optical properties of urban aerosol from airborne and ground-based in situ measurements performed during the Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile de France (ESQUIF) program, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 110, <https://doi.org/10.1029/2004JD004810>, 2005.
- Che, H., Yang, Z., Zhang, X., Zhu, C., Ma, Q., Zhou, H., and Wang, P.: Study on the aerosol optical properties and their relationship with aerosol chemical compositions over three regional background stations in China, *Atmos. Environ.*, 43, 1093–1099, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.010>, 2009.
- Chen, C., Dubovik, O., Fuertes, D., Litvinov, P., Lapyonok, T., Lopatin, A., Ducos, F., Derimian, Y., Herman, M., Tanré, D., Remer, L. A., Lyapustin, A., Sayer, A. M., Levy, R. C., Hsu, N. C., Descloitres, J., Li, L., Torres, B., Karol, Y., Herrera, M., Herreras, M., Aspöck, M., Wanzelböck, M., Bindreiter, L., Marth, D., Hangler, A., and Federspiel, C.: Validation of GRASP algorithm product from POLDER/PARASOL data and assessment of multi-angular polarimetry potential for aerosol monitoring, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 3573–3620, <https://doi.org/10.5194/essd-12-3573-2020>, 2020.
- Cholakian, A., Beekmann, M., Coll, I., Ciarelli, G., and Colette, A.: Biogenic secondary organic aerosol sensitivity to organic aerosol simulation schemes in climate projections, *Atmospheric Chem. Phys.*, 19, 13209–13226, <https://doi.org/10.5194/acp-19-13209-2019>, 2019.
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J. S., Jennings, S. G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., and Baltensperger, U.: Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms, *Atmospheric Meas. Tech.*, 3, 457–474, <https://doi.org/10.5194/amt-3-457-2010>, 2010.
- Crawford, J. H., Ahn, J.-Y., Al-Saadi, J., Chang, L., Emmons, L. K., Kim, J., Lee, G., Park, J.-H., Park, R. J., Woo, J. H., Song, C.-K., Hong, J.-H., Hong, Y.-D., Lefer, B. L., Lee, M., Lee, T., Kim, S., Min, K.-E., Yum, S. S., Shin, H. J., Kim, Y.-W., Choi, J.-S., Park, J.-S., Szykman, J. J., Long, R. W., Jordan, C. E., Simpson, I. J., Fried, A., Dibb, J. E., Cho, S., and Kim,



- Y. P.: The Korea–United States Air Quality (KORUS-AQ) field study, *Elem. Sci. Anthr.*, 9, 00163, <https://doi.org/10.1525/elementa.2020.00163>, 2021.
- 730 Crenn, V., Sciare, J., Croteau, P. L., Verlhac, S., Fröhlich, R., Belis, C. A., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Artiñano, B., Baisnée, D., Bonnaire, N., Bressi, M., Canagaratna, M., Canonaco, F., Carbone, C., Cavalli, F., Coz, E., Cubison, M. J., Esser-Gietl, J. K., Green, D. C., Gros, V., Heikkinen, L., Herrmann, H., Lunder, C., Minguillón, M. C., Močnik, G., O'Dowd, C. D., Ovadnevaite, J., Petit, J.-E., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Ripoll, A., Sarda-Estève, R., Slowik, J. G., Setyan, A., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., Jayne, J. T., and Favez, O.: ACTRIS ACSM intercomparison – Part 1: Reproducibility of concentration and fragment results from 13 individual Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitors (Q-ACSM) and consistency with co-located instruments, *Atmospheric Meas. Tech.*, 8, 5063–5087, <https://doi.org/10.5194/amt-8-5063-2015>, 2015.
- 740 Cuesta-Mosquera, A., Močnik, G., Drinovec, L., Müller, T., Pfeifer, S., Minguillón, M. C., Briel, B., Buckley, P., Dudoitis, V., Fernández-García, J., Fernández-Amado, M., Ferreira De Brito, J., Riffault, V., Flentje, H., Heffernan, E., Kalivitis, N., Kalogridis, A.-C., Keernik, H., Marmureanu, L., Luoma, K., Marinoni, A., Pikridas, M., Schauer, G., Serfozo, N., Servomaa, H., Titos, G., Yus-Diez, J., Ziola, N., and Wiedensohler, A.: Intercomparison and characterization of 23 Aethalometers under laboratory and ambient air conditions: procedures and unit-to-unit variabilities, *Atmospheric Meas. Tech.*, 14, 3195–3216, <https://doi.org/10.5194/amt-14-3195-2021>, 2021.
- 745 DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., and Jimenez, J. L.: Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 1185–1205, <https://doi.org/10.1080/027868290903907>, 2004.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, 78, 8281–8289, <https://doi.org/10.1021/ac061249n>, 2006.
- 750 Di Antonio et al.: Modelling of atmospheric variability of gas and aerosols during the ACROSS campaign 2022 in the greater Paris area: evaluation of the meteorology, dynamics and chemistry, *Atmospheric Chem. Phys.*, 2024a.
- Di Antonio, L., Siour, G., and Beekmann, M.: ACROSS_LISA_CHIMERE_BCRatio_1H, <https://doi.org/10.25326/529>, 2023a.
- 755 Di Antonio, L., Di Biagio, C., and Gratien, A.: ACROSS_LISA_PRG_AETH-Abs_PM1_1-Min_L2, <https://doi.org/10.25326/574>, 2023b.
- Di Antonio, L., Di Biagio, C., and Gratien, A.: ACROSS_LISA_PRG_AETH-eBC_PM1_1-Min_L2, <https://doi.org/10.25326/575>, 2023c.
- Di Antonio, L., Di Biagio, C., Gratien, A., Hawkins, L. N., Bergé, A., and Riley, S.: ACROSS_LISA_PRG_METEO_1-Min_L2, <https://doi.org/10.25326/573>, 2023d.
- 760 Di Antonio, L., Di Biagio, C., and Gratien, A.: ACROSS_LISA_PRG_NEPH_Scatt-Backscatt_PM1_1-Min_L2, <https://doi.org/10.25326/538>, 2023e.
- Di Antonio, L., Di Biagio, C., and Gratien, A.: ACROSS_LISA_PRG_OPC_Sizedistr_PM1_1-Min_L2, <https://doi.org/10.25326/539>, 2023f.
- 765 Di Antonio, L., Di Biagio, C., Foret, G., Formenti, P., Siour, G., Doussin, J.-F., and Beekmann, M.: Aerosol optical depth climatology from the high-resolution MAIAC product over Europe: differences between major European cities and their surrounding environments, *Atmospheric Chem. Phys.*, 23, 12455–12475, <https://doi.org/10.5194/acp-23-12455-2023>, 2023g.
- Di Antonio, L., Di Biagio, C., and Formenti, P.: ACROSS_LISA_RambForest_AETH-Abs_PM1_1-Min_L2-station_processed, <https://doi.org/10.25326/669>, 2024b.
- 770 Di Antonio, L., Di Biagio, C., and Formenti, P.: ACROSS_LISA_RambForest_AETH-eBC_PM1_1-Min_L2-station_processed, <https://doi.org/10.25326/668>, 2024c.
- Di Antonio, L., Claudia, D. B., and Formenti, P.: ACROSS_LISA_RambForest_NEPH_Scatt-Backscatt_PM1_1-Min_L2-station_processed, <https://doi.org/10.25326/667>, 2024d.
- Di Antonio, L., Di Biagio, C., and Formenti, P.: ACROSS_LISA_RambForest_OPC_Sizedistr_PM1_1-Min_L2-station_processed, <https://doi.org/10.25326/670>, 2024e.



- 775 Di Biagio, C., Formenti, P., Cazaunau, M., Pangu, E., Marchand, N., and Doussin, J.-F.: Aethalometer multiple scattering correction C_{ref} for mineral dust aerosols, *Atmospheric Meas. Tech.*, 10, 2923–2939, <https://doi.org/10.5194/amt-10-2923-2017>, 2017.
- Di Biagio, C., Gratien, A., and et al: Aerosol and gas in situ observations at the urban site of Paris Rive Gauche–PRG during the June–July 2022 ACROSS (Atmospheric Chemistry Of the Suburban Forest) field campaign, ESSD, *Atmospheric Chem. Phys.*, in preparation.
- 780 Dingle, J. H., Zimmerman, S., Frie, A. L., Min, J., Jung, H., and Bahreini, R.: Complex refractive index, single scattering albedo, and mass absorption coefficient of secondary organic aerosols generated from oxidation of biogenic and anthropogenic precursors, *Aerosol Sci. Technol.*, 53, 449–463, <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1571680>, 2019.
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A. D. A.: The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmospheric Meas. Tech.*, 8, 1965–1979, <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>, 2015.
- 785 Drinovec, L., Jagodič, U., Pirker, L., Škarabot, M., Kurtjak, M., Vidović, K., Ferrero, L., Visser, B., Röhrbein, J., Weingartner, E., Kalbermatter, D. M., Vasilatou, K., Bühlmann, T., Pascale, C., Müller, T., Wiedensohler, A., and Močnik, G.: A dual-wavelength photothermal aerosol absorption monitor: design, calibration and performance, *Atmospheric Meas. Tech.*, 15, 3805–3825, <https://doi.org/10.5194/amt-15-3805-2022>, 2022.
- 790 Ebert, M., Weinbruch, S., Rausch, A., Gorzawski, G., Helas, G., Hoffmann, P., and Wex, H.: Complex refractive index of aerosols during LACE 98#x2010; as derived from the analysis of individual particles, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 107, LAC 3-1-LAC 3-15, <https://doi.org/10.1029/2000JD000195>, 2002.
- 795 Ebert, M., Weinbruch, S., Hoffmann, P., and Ortner, H. M.: The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis, *Atmos. Environ.*, 38, 6531–6545, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.048>, 2004.
- Espinosa, W. R., Martins, J. V., Remer, L. A., Dubovik, O., Lapyonok, T., Fuertes, D., Puthukkudy, A., Orozco, D., Ziemba, L., Thornhill, K. L., and Levy, R.: Retrievals of Aerosol Size Distribution, Spherical Fraction, and Complex Refractive Index From Airborne In Situ Angular Light Scattering and Absorption Measurements, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 124, 7997–8024, <https://doi.org/10.1029/2018JD030009>, 2019.
- 800 Ferrare, R., Turner, D., Clayton, M., Schmid, B., Redemann, J., Covert, D., Elleman, R., Ogren, J., Andrews, E., Goldsmith, J. E. M., and Jonsson, H.: Evaluation of daytime measurements of aerosols and water vapor made by an operational Raman lidar over the Southern Great Plains, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 111, <https://doi.org/10.1029/2005JD005836>, 2006.
- 805 Ferrare, R. A., Melfi, S. H., Whiteman, D. N., Evans, K. D., and Leifer, R.: Raman lidar measurements of aerosol extinction and backscattering: 1. Methods and comparisons, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 103, 19663–19672, <https://doi.org/10.1029/98JD01646>, 1998.
- Ferreira de Brito, J., Riffault, V., Dusanter, S., and Jamar, M.: ACROSS_IMTNE_RambForest_AMS_AboveCanopy_L2, <https://doi.org/10.25326/491>, 2023a.
- 810 Ferreira de Brito, J., Riffault, V., Dusanter, S., and Jamar, M.: ACROSS_IMTNE_RambForest_AMS_BelowCanopy_L2, <https://doi.org/10.25326/492>, 2023b.
- Ferrero, L., Gregorič, A., Močnik, G., Rigler, M., Cogliati, S., Barnaba, F., Di Liberto, L., Gobbi, G. P., Losi, N., and Bolzacchini, E.: The impact of cloudiness and cloud type on the atmospheric heating rate of black and brown carbon in the Po Valley, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 4869–4897, <https://doi.org/10.5194/acp-21-4869-2021>, 2021.
- 815 Flores, J. M., Trainic, M., Bormann, S., and Rudich, Y.: Effective broadband refractive index retrieval by a white light optical particle counter, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP*, 11, 7943–7950, <https://doi.org/10.1039/b905292e>, 2009.
- Flores, J. M., Washenfelder, R. A., Adler, G., Lee, H. J., Segev, L., Laskin, J., Laskin, A., Nizkorodov, S. A., Brown, S. S., and Rudich, Y.: Complex refractive indices in the near-ultraviolet spectral region of biogenic secondary organic aerosol aged with ammonia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 10629–10642, <https://doi.org/10.1039/C4CP01009D>, 2014.
- 820 Formenti, P., Di Biagio, C., Huang, Y., Kok, J., Mallet, M. D., Boulanger, D., and Cazaunau, M.: Look−up tables resolved by complex refractive index to correct particle sizes measured by common research−grade optical particle counters, *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.*, 1–30, <https://doi.org/10.5194/amt-2021-403>, 2021.



- Formenti, P., Di Biagio, C., and et al: Aerosol and gas in situ observations at the Rambouillet rural site (RambForest) during the June–July 2022 ACROSS (Atmospheric Chemistry Of the Suburban Forest) field campaign, ESSD, Atmospheric Chem. Phys., in preparation.
- Forster, P., Storelvmo, T., Armour, K., Collins, W., Dufresne, J.-L., Frame, D., Lunt, D. J., Mauritsen, T., Palmer, M. D., Watanabe, M., Wild, M., and Zhang, H.: The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity, edited by: Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. L., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., and Zhou, B., Clim. Change 2021 Phys. Sci. Basis Contrib. Work. Group Sixth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Change, 923–1054, <https://doi.org/10.1017/9781009157896.009>, 2021.
- Freedman, M. A., Hasenkopf, C. A., Beaver, M. R., and Tolbert, M. A.: Optical Properties of Internally Mixed Aerosol Particles Composed of Dicarboxylic Acids and Ammonium Sulfate, J. Phys. Chem. A, 113, 13584–13592, <https://doi.org/10.1021/jp906240y>, 2009.
- Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., and Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, Atmospheric Chem. Phys., 13, 933–959, <https://doi.org/10.5194/acp-13-933-2013>, 2013.
- Fröhlich, R., Cubison, M. J., Slowik, J. G., Bukowiecki, N., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Schneider, J., Kimmel, J. R., Gonin, M., Rohner, U., Worsnop, D. R., and Jayne, J. T.: The ToF-ACSM: a portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection, Atmospheric Meas. Tech., 6, 3225–3241, <https://doi.org/10.5194/amt-6-3225-2013>, 2013.
- Gomez, J., Allen, R. J., Turnock, S. T., Horowitz, L. W., Tsigaridis, K., Bauer, S. E., Olivé, D., Thomson, E. S., and Ginoux, P.: The projected future degradation in air quality is caused by more abundant natural aerosols in a warmer world, Commun. Earth Environ., 4, 1–11, <https://doi.org/10.1038/s43247-023-00688-7>, 2023.
- Grand-Orly Seine Bièvre: APUR: Territoires de la Métropole du Grand Paris, <https://geo.data.gouv.fr/fr/datasets/51999ae0e038079425a71fe28ec144c349e963b0>, 2018.
- Haeffelin, M., Barthès, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoë, J., Drobninski, P., Dufresne, J.-L., Flamant, C., Grall, M., Hodzic, A., Hourdin, F., Lapouge, F., Lemaître, Y., Mathieu, A., Morille, Y., Naud, C., Noël, V., O'Hirok, W., Pelon, J., Pietras, C., Protat, A., Romand, B., Scialom, G., and Vautard, R.: SIRTa, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research, Ann. Geophys., 23, 253–275, <https://doi.org/10.5194/angeo-23-253-2005>, 2005.
- Hand, J. L. and Kreidenweis, S. M.: A New Method for Retrieving Particle Refractive Index and Effective Density from Aerosol Size Distribution Data, Aerosol Sci. Technol., 36, 1012–1026, <https://doi.org/10.1080/02786820290092276>, 2002.
- He, Q., Tomaz, S., Li, C., Zhu, M., Meidan, D., Riva, M., Laskin, A., Brown, S. S., George, C., Wang, X., and Rudich, Y.: Optical Properties of Secondary Organic Aerosol Produced by Nitrate Radical Oxidation of Biogenic Volatile Organic Compounds, Environ. Sci. Technol., 55, 2878–2889, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06838>, 2021.
- He, Q., Li, C., Siemens, K., Morales, A. C., Hettiyadura, A. P. S., Laskin, A., and Rudich, Y.: Optical Properties of Secondary Organic Aerosol Produced by Photooxidation of Naphthalene under NO_x Condition, Environ. Sci. Technol., 56, 4816–4827, <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07328>, 2022.
- Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E. S., and Weber, R. J.: Water-Soluble Organic Aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States, Atmospheric Chem. Phys., 10, 5965–5977, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5965-2010>, 2010.
- Heim, M., Mullins, B. J., Umhauer, H., and Kasper, G.: Performance evaluation of three optical particle counters with an efficient “multimodal” calibration method, J. Aerosol Sci., 39, 1019–1031, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.07.006>, 2008.
- Hu, K., Liu, D., Tian, P., Wu, Y., Li, S., Zhao, D., Li, R., Sheng, J., Huang, M., Ding, D., Liu, Q., Jiang, X., Li, Q., and Tao, J.: Identifying the Fraction of Core–Shell Black Carbon Particles in a Complex Mixture to Constrain the Absorption Enhancement by Coatings, Environ. Sci. Technol. Lett., <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00060>, 2022.



- Hu, W., Hu, M., Hu, W., Jimenez, J. L., Yuan, B., Chen, W., Wang, M., Wu, Y., Chen, C., Wang, Z., Peng, J., Zeng, L., and Shao, M.: Chemical composition, sources, and aging process of submicron aerosols in Beijing: Contrast between summer and winter, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 121, 1955–1977, <https://doi.org/10.1002/2015JD024020>, 2016.
- IPCC: Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 1st ed., Cambridge University Press, <https://doi.org/10.1017/9781009157896>, 2021.
- IPCC: Climate Change 2022 – Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 1st ed., Cambridge University Press, <https://doi.org/10.1017/9781009325844>, 2022.
- 880 Jacobson, M. Z.: Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695–697, <https://doi.org/10.1038/35055518>, 2001.
- Kahnert, M. and Kanngießer, F.: Modelling optical properties of atmospheric black carbon aerosols, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 244, 106849, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.106849>, 2020.
- Kalbermatter, D. M., Močnik, G., Drinovec, L., Visser, B., Röhrbein, J., Oscity, M., Weingartner, E., Hyvärinen, A.-P., and Vasilatou, K.: Comparing black-carbon- and aerosol-absorption-measuring instruments – a new system using lab-generated soot coated with controlled amounts of secondary organic matter, *Atmospheric Meas. Tech.*, 15, 561–572, <https://doi.org/10.5194/amt-15-561-2022>, 2022.
- Kammer, J., Flaud, P.-M., Chazeaubeny, A., Ciuraru, R., Le Menach, K., Geneste, E., Budzinski, H., Bonnefond, J. M., Lamaud, E., Perraudin, E., and Villenave, E.: Biogenic volatile organic compounds (BVOCs) reactivity related to new particle formation (NPF) over the Landes forest, *Atmospheric Res.*, 237, 104869, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104869>, 2020.
- 890 Kammer, J., Shahin, M., D’Anna, B., and Temime-Roussel, B.: ACROSS_LCE_PRG_SMPS_Sizedistr_5-Min_L2, <https://doi.org/10.25326/658>, 2024.
- Kelesidis, G. A., Neubauer, D., Fan, L.-S., Lohmann, U., and Pratsinis, S. E.: Enhanced Light Absorption and Radiative Forcing by Black Carbon Agglomerates, *Environ. Sci. Technol.*, 56, 8610–8618, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00428>, 2022.
- Kim, H. and Paulson, S. E.: Real refractive indices and volatility of secondary organic aerosol generated from photooxidation and ozonolysis of limonene, α -pinene and toluene, *Atmospheric Chem. Phys.*, 13, 7711–7723, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7711-2013>, 2013.
- 900 Kirago, L., Gatari, M. J., Gustafsson, Ö., and Andersson, A.: Black carbon emissions from traffic contribute substantially to air pollution in Nairobi, Kenya, *Commun. Earth Environ.*, 3, 1–8, <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00400-1>, 2022.
- Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Hobbs, P. V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 109, <https://doi.org/10.1029/2004JD004999>, 2004.
- Konovalov, I. B., Golovushkin, N. A., Beekmann, M., and Andreae, M. O.: Insights into the aging of biomass burning aerosol from satellite observations and 3D atmospheric modeling: evolution of the aerosol optical properties in Siberian wildfire plumes, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 357–392, <https://doi.org/10.5194/acp-21-357-2021>, 2021.
- Kotthaus, S., Haeffelin, M., Bouffies-Cloche, S., Dupont, J.-C., Drouin, M.-A., and Kotthaus, S.: PANAME Mixed Layer Height from high-SNR Automatic Aerosol Lidars (1.0), <https://doi.org/10.25326/501>, 2023.
- Lack, D. A., Bahreini, R., Langridge, J. M., Gilman, J. B., and Middlebrook, A. M.: Brown carbon absorption linked to organic mass tracers in biomass burning particles, *Atmospheric Chem. Phys.*, 13, 2415–2422, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2415-2013>, 2013.
- 910 Laskin, A., Laskin, J., and Nizkorodov, S. A.: Chemistry of Atmospheric Brown Carbon, *Chem. Rev.*, 115, 4335–4382, <https://doi.org/10.1021/cr5006167>, 2015.
- LeBlanc, S. E., Segal-Rozenhaimer, M., Redemann, J., Flynn, C., Johnson, R. R., Dunagan, S. E., Dahlgren, R., Kim, J., Choi, M., da Silva, A., Castellanos, P., Tan, Q., Ziemba, L., Lee Thornhill, K., and Kacenelenbogen, M.: Airborne observations during KORUS-AQ show that aerosol optical depths are more spatially self-consistent than aerosol intensive properties, *Atmospheric Chem. Phys.*, 22, 11275–11304, <https://doi.org/10.5194/acp-22-11275-2022>, 2022.



- Li, J., Carlson, B. E., Yung, Y. L., Lv, D., Hansen, J., Penner, J. E., Liao, H., Ramaswamy, V., Kahn, R. A., Zhang, P., Dubovik, O., Ding, A., Laci, A. A., Zhang, L., and Dong, Y.: Scattering and absorbing aerosols in the climate system, *Nat. Rev. Earth Environ.*, 3, 363–379, <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00296-7>, 2022.
- Li, S., Zhang, H., Wang, Z., and Chen, Y.: Advances in the Research on Brown Carbon Aerosols: Its Concentrations, Radiative Forcing, and Effects on Climate, *Aerosol Air Qual. Res.*, 23, 220336, <https://doi.org/10.4209/aaqr.220336>, 2023.
- Liu, D., Whitehead, J., Alfarra, M. R., Reyes-Villegas, E., Spracklen, D. V., Reddington, C. L., Kong, S., Williams, P. I., Ting, Y.-C., Haslett, S., Taylor, J. W., Flynn, M. J., Morgan, W. T., McFiggans, G., Coe, H., and Allan, J. D.: Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state, *Nat. Geosci.*, 10, 184–188, <https://doi.org/10.1038/ngeo2901>, 2017.
- Liu, J., Lin, P., Laskin, A., Laskin, J., Kathmann, S. M., Wise, M., Caylor, R., Imholt, F., Selimovic, V., and Shilling, J. E.: Optical properties and aging of light-absorbing secondary organic aerosol, *Atmospheric Chem. Phys.*, 16, 12815–12827, <https://doi.org/10.5194/acp-16-12815-2016>, 2016.
- Liu, P. F., Abdelmalki, N., Hung, H.-M., Wang, Y., Brune, W. H., and Martin, S. T.: Ultraviolet and visible complex refractive indices of secondary organic material produced by photooxidation of the aromatic compounds toluene and *m*-xylene, *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 1435–1446, <https://doi.org/10.5194/acp-15-1435-2015>, 2015.
- Mack, L. A., Levin, E. J. T., Kreidenweis, S. M., Obrist, D., Moosmüller, H., Lewis, K. A., Arnott, W. P., McMeeking, G. R., Sullivan, A. P., Wold, C. E., Hao, W.-M., Collett, J. L. J., and Malm, W. C.: Optical closure experiments for biomass smoke aerosols, *Atmospheric Chem. Phys.*, 10, 9017–9026, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9017-2010>, 2010.
- Mao, Q., Wang, L., Cao, W., and Chen, M.: Relationship between relative humidity and the hygroscopic growth characteristics of mixed clusters comprising black carbon and ammonium sulfate, *Atmospheric Pollut. Res.*, 13, 101414, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101414>, 2022.
- Menut, L., Bessagnet, B., Briant, R., Cholakian, A., Couvidat, F., Mailler, S., Pennel, R., Siour, G., Tuccella, P., Turquety, S., and Valari, M.: The CHIMERE v2020r1 online chemistry-transport model, *Geosci. Model Dev.*, 14, 6781–6811, <https://doi.org/10.5194/gmd-14-6781-2021>, 2021.
- Menut, L., Cholakian, A., Siour, G., Lapere, R., Pennel, R., Mailler, S., and Bessagnet, B.: Impact of Landes forest fires on air quality in France during the 2022 summer, *Atmospheric Chem. Phys.*, 23, 7281–7296, <https://doi.org/10.5194/acp-23-7281-2023>, 2023.
- Météo France: Bilan climatique de l'été 2022, https://meteo france.fr/sites/meteo france.fr/files/files/editorial/Bilan_complet_ete_2022_12102022.pdf, 2022.
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., and Canagaratna, M. R.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Sci. Technol.*, 46, 258–271, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>, 2012.
- Moise, T., Flores, J. M., and Rudich, Y.: Optical Properties of Secondary Organic Aerosols and Their Changes by Chemical Processes, *Chem. Rev.*, 115, 4400–4439, <https://doi.org/10.1021/cr5005259>, 2015.
- Moore, R. H., Wiggins, E. B., Ahern, A. T., Zimmerman, S., Montgomery, L., Campuzano Jost, P., Robinson, C. E., Ziemba, L. D., Winstead, E. L., Anderson, B. E., Brock, C. A., Brown, M. D., Chen, G., Crosbie, E. C., Guo, H., Jimenez, J. L., Jordan, C. E., Lyu, M., Nault, B. A., Rothfuss, N. E., Sanchez, K. J., Schueneman, M., Shingler, T. J., Shook, M. A., Thornhill, K. L., Wagner, N. L., and Wang, J.: Sizing response of the Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer (UHSAS) and Laser Aerosol Spectrometer (LAS) to changes in submicron aerosol composition and refractive index, *Atmospheric Meas. Tech.*, 14, 4517–4542, <https://doi.org/10.5194/amt-14-4517-2021>, 2021.
- Moschos, V., Gysel-Beer, M., Modini, R. L., Corbin, J. C., Massabò, D., Costa, C., Danelli, S. G., Vlachou, A., Daellenbach, K. R., Szidat, S., Prati, P., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., and El Haddad, I.: Source-specific light absorption by carbonaceous components in the complex aerosol matrix from yearly filter-based measurements, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 12809–12833, <https://doi.org/10.5194/acp-21-12809-2021>, 2021.
- Müller, D., Ansmann, A., Wagner, F., Franke, K., and Althausen, D.: European pollution outbreaks during ACE 2: Microphysical particle properties and single-scattering albedo inferred from multiwavelength lidar observations, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 107, AAC 3-1–AAC 3-11, <https://doi.org/10.1029/2001JD001110>, 2002.



- 965 Müller, T., Laborde, M., Kassell, G., and Wiedensohler, A.: Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and backscatter integrating nephelometer, *Atmospheric Meas. Tech.*, 4, 1291–1303, <https://doi.org/10.5194/amt-4-1291-2011>, 2011.
- Nakayama, T., Sato, K., Matsumi, Y., Imamura, T., Yamazaki, A., and Uchiyama, A.: Wavelength Dependence of Refractive Index of Secondary Organic Aerosols Generated during the Ozonolysis and Photooxidation of α -Pinene, *Sola*, 8, 119–123, <https://doi.org/10.2151/sola.2012-030>, 2012.
- 970 Nakayama, T., Sato, K., Tsuge, M., Imamura, T., and Matsumi, Y.: Complex refractive index of secondary organic aerosol generated from isoprene/NO_x photooxidation in the presence and absence of SO₂, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 120, 7777–7787, <https://doi.org/10.1002/2015JD023522>, 2015.
- Nascimento, J. P., Bela, M. M., Meller, B. B., Banducci, A. L., Rizzo, L. V., Vara-Vela, A. L., Barbosa, H. M. J., Gomes, H., Rafee, S. A. A., Franco, M. A., Carbone, S., Cirino, G. G., Souza, R. A. F., McKeen, S. A., and Artaxo, P.: Aerosols from anthropogenic and biogenic sources and their interactions – modeling aerosol formation, optical properties, and impacts over the central Amazon basin, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 6755–6779, <https://doi.org/10.5194/acp-21-6755-2021>, 2021.
- 975 Nault, B. A., Jo, D. S., McDonald, B. C., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Hu, W., Schroder, J. C., Allan, J., Blake, D. R., Canagaratna, M. R., Coe, H., Coggon, M. M., DeCarlo, P. F., Diskin, G. S., Dunmore, R., Flocke, F., Fried, A., Gilman, J. B., Gkatzelis, G., Hamilton, J. F., Hanco, T. F., Hayes, P. L., Henze, D. K., Hodzic, A., Hopkins, J., Hu, M., Huey, L. G., Jobson, B. T., Kuster, W. C., Lewis, A., Li, M., Liao, J., Nawaz, M. O., Pollack, I. B., Peischl, J., Rappenglück, B., Reeves, C. E., Richter, D., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., Shao, M., Sommers, J. M., Walega, J., Warneke, C., Weibring, P., Wolfe, G. M., Young, D. E., Yuan, B., Zhang, Q., de Gouw, J. A., and Jimenez, J. L.: Secondary organic aerosols from anthropogenic volatile organic compounds contribute substantially to air pollution mortality, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 11201–11224, <https://doi.org/10.5194/acp-21-11201-2021>, 2021.
- 980 Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L., and Jayne, J. T.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 780–794, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>, 2011.
- 990 Räisänen, P., Merikanto, J., Makkonen, R., Savolahti, M., Kirkevåg, A., Sand, M., Seland, Ø., and Partanen, A.-I.: Mapping the dependence of black carbon radiative forcing on emission region and season, *Atmospheric Chem. Phys.*, 22, 11579–11602, <https://doi.org/10.5194/acp-22-11579-2022>, 2022.
- Raut, J.-C. and Chazette, P.: Retrieval of aerosol complex refractive index from a synergy between lidar, sunphotometer and in situ measurements during LISAIR experiment, *Atmospheric Chem. Phys.*, 7, 2797–2815, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2797-2007>, 2007.
- 995 Raut, J.-C. and Chazette, P.: Vertical profiles of urban aerosol complex refractive index in the frame of ESQUIF airborne measurements, *Atmospheric Chem. Phys.*, 8, 901–919, <https://doi.org/10.5194/acp-8-901-2008>, 2008.
- Redemann, J., Turco, R. P., Liou, K. N., Russell, P. B., Bergstrom, R. W., Schmid, B., Livingston, J. M., Hobbs, P. V., Hartley, W. S., Ismail, S., Ferrare, R. A., and Browell, E. V.: Retrieving the vertical structure of the effective aerosol complex index of refraction from a combination of aerosol in situ and remote sensing measurements during TARFOX, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 105, 9949–9970, <https://doi.org/10.1029/1999JD901044>, 2000.
- 1000 Runa, F., Islam, Md. S., Jeba, F., and Salam, A.: Light absorption properties of brown carbon from biomass burning emissions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29, 21012–21022, <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17220-z>, 2022.
- Saleh, R., Marks, M., Heo, J., Adams, P. J., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Contribution of brown carbon and lensing to the direct radiative effect of carbonaceous aerosols from biomass and biofuel burning emissions, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 120, 10,285–10,296, <https://doi.org/10.1002/2015JD023697>, 2015.
- 1005 Samset, B. H., Stjern, C. W., Andrews, E., Kahn, R. A., Myhre, G., Schulz, M., and Schuster, G. L.: Aerosol Absorption: Progress Towards Global and Regional Constraints, *Curr. Clim. Change Rep.*, 4, 65–83, <https://doi.org/10.1007/s40641-018-0091-4>, 2018.
- 1010 Sand, M., Samset, B. H., Myhre, G., Glib, J., Bauer, S. E., Bian, H., Chin, M., Checa-Garcia, R., Ginoux, P., Kipling, Z., Kirkevåg, A., Kokkola, H., Le Sager, P., Lund, M. T., Matsui, H., van Noije, T., Olivieri, D. J. L., Remy, S., Schulz, M., Stier, P., Stjern, C. W., Takemura, T., Tsigaridis, K., Tsyro, S. G., and Watson-Parris, D.: Aerosol absorption in global models from AeroCom phase III, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 15929–15947, <https://doi.org/10.5194/acp-21-15929-2021>, 2021.



- Savadkoobi, M., Pandolfi, M., Reche, C., Niemi, J. V., Mooibroek, D., Titos, G., Green, D. C., Tremper, A. H., Hueglin, C., Liakakou, E., Mihalopoulos, N., Stavroulas, I., Artiñano, B., Coz, E., Alados-Arboledas, L., Beddows, D., Riffault, V., De Brito, J. F., Bastian, S., Baudic, A., Colombi, C., Costabile, F., Chazeau, B., Marchand, N., Gómez-Arno, J. L., Estellés, V., Matos, V., van der Gaag, E., Gille, G., Luoma, K., Manninen, H. E., Norman, M., Silvergren, S., Petit, J.-E., Putaud, J.-P., Rattigan, O. V., Timonen, H., Tuch, T., Merkel, M., Weinhold, K., Vratolis, S., Vasilescu, J., Favez, O., Harrison, R. M., Laj, P., Wiedensohler, A., Hopke, P. K., Petäjä, T., Alastuey, A., and Querol, X.: The variability of mass concentrations and source apportionment analysis of equivalent black carbon across urban Europe, *Environ. Int.*, 178, 108081, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108081>, 2023.
- Schutgens, N. A. J.: Site representativity of AERONET and GAW remotely sensed aerosol optical thickness and absorbing aerosol optical thickness observations, *Atmospheric Chem. Phys.*, 20, 7473–7488, <https://doi.org/10.5194/acp-20-7473-2020>, 2020.
- Seinfeld and Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd Edition., Wiley, 1152 pp., 2016.
- Shingler, T., Crosbie, E., Ortega, A., Shiraiwa, M., Zuend, A., Beyersdorf, A., Ziemba, L., Anderson, B., Thornhill, L., Perring, A. E., Schwarz, J. P., Campazano-Jost, P., Day, D. A., Jimenez, J. L., Hair, J. W., Mikoviny, T., Wisthaler, A., and Sorooshian, A.: Airborne characterization of subsaturated aerosol hygroscopicity and dry refractive index from the surface to 6.5 km during the SEAC4RS campaign, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 121, 4188–4210, <https://doi.org/10.1002/2015JD024498>, 2016.
- Shrivastava, M., Andreae, M. O., Artaxo, P., Barbosa, H. M. J., Berg, L. K., Brito, J., Ching, J., Easter, R. C., Fan, J., Fast, J. D., Feng, Z., Fuentes, J. D., Glasius, M., Goldstein, A. H., Alves, E. G., Gomes, H., Gu, D., Guenther, A., Jathar, S. H., Kim, S., Liu, Y., Lou, S., Martin, S. T., McNeill, V. F., Medeiros, A., de Sá, S. S., Shilling, J. E., Springston, S. R., Souza, R. a. F., Thornton, J. A., Isaacman-VanWertz, G., Yee, L. D., Ynoue, R., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A., and Zhao, C.: Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest, *Nat. Commun.*, 10, 1046, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08909-4>, 2019.
- Soulie, A., Granier, C., Darras, S., Zilbermann, N., Doumbia, T., Guevara, M., Jalkanen, J.-P., Keita, S., Lioussé, C., Crippa, M., Guizzardi, D., Hoesly, R., and Smith, S.: Global Anthropogenic Emissions (CAMS-GLOB-ANT) for the Copernicus Atmosphere Monitoring Service Simulations of Air Quality Forecasts and Reanalyses, *Earth Syst. Sci. Data Discuss.*, 1–45, <https://doi.org/10.5194/essd-2023-306>, 2023.
- Sumlin, B. J., Heinson, Y. W., Shetty, N., Pandey, A., Pattison, R. S., Baker, S., Hao, W. M., and Chakrabarty, R. K.: UV–Vis–IR spectral complex refractive indices and optical properties of brown carbon aerosol from biomass burning, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 206, 392–398, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.12.009>, 2018.
- Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Bernsten, T., Collins, W. D., Fuzzi, S., Gallardo, L., Kiendler-Scharr, A., Klimont, Z., Liao, H., Unger, N., and Zanis, P.: Short-Lived Climate Forcers, edited by: Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., and Zhou, B., *Clim. Change 2021 Phys. Sci. Basis Contrib. Work. Group Sixth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Change*, 817–922, <https://doi.org/10.1017/9781009157896.008>, 2021.
- Teri, M., Müller, T., Gasteiger, J., Valentini, S., Horvath, H., Vecchi, R., Bauer, P., Walser, A., and Weinzierl, B.: Impact of particle size, refractive index, and shape on the determination of the particle scattering coefficient – an optical closure study evaluating different nephelometer angular truncation and illumination corrections, *Atmospheric Meas. Tech.*, 15, 3161–3187, <https://doi.org/10.5194/amt-15-3161-2022>, 2022.
- Tozer, B., Sandwell, D. T., Smith, W. H. F., Olson, C., Beale, J. R., and Wessel, P.: Global Bathymetry and Topography at 15 Arc Sec: SRTM15+, *Earth Space Sci.*, 6, 1847–1864, <https://doi.org/10.1029/2019EA000658>, 2019a.
- Tozer, B., Sandwell, D. T., Smith, W. H. F., Olson, C., Beale, J. R., and Wessel, P.: Global bathymetry and topography at 15 arc sec: SRTM15+. Distributed by OpenTopography, , <https://doi.org/10.5069/G92R3PT9>, 2019b.
- Tsyro, S., Mortier, A., Schulz, M., Valdebenito, A., and Benedictow, A.: Wildfires PM episode of 14–23 July 2022, CAMS, 2023.
- Tuccella, P., Curci, G., Pitari, G., Lee, S., and Jo, D. S.: Direct Radiative Effect of Absorbing Aerosols: Sensitivity to Mixing State, Brown Carbon, and Soil Dust Refractive Index and Shape, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 125, e2019JD030967, <https://doi.org/10.1029/2019JD030967>, 2020.
- Tuccella, P., Pitari, G., Colaiuda, V., Raparelli, E., and Curci, G.: Present-day radiative effect from radiation-absorbing aerosols in snow, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 6875–6893, <https://doi.org/10.5194/acp-21-6875-2021>, 2021.



- 1065 Updyke, K. M., Nguyen, T. B., and Nizkorodov, S. A.: Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors, *Atmos. Environ.*, 63, 22–31, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.012>, 2012.
- Valentini, S., Barnaba, F., Bernardoni, V., Calzolari, G., Costabile, F., Di Liberto, L., Forello, A. C., Gobbi, G. P., Gualtieri, M., Lucarelli, F., Nava, S., Petralia, E., Valli, G., Wiedensohler, A., and Vecchi, R.: Classifying aerosol particles through the combination of optical and physical-chemical properties: Results from a wintertime campaign in Rome (Italy), *Atmospheric Res.*, 235, 104799, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104799>, 2020.
- 1070 Velazquez-Garcia, A., de Brito, J. F., Crumeyrolle, S., Chiapello, L., and Riffault, V.: Assessment of light-absorbing carbonaceous aerosol origins and properties at the ATOLL site in northern France, *Aerosol Res.*, 2, 107–122, <https://doi.org/10.5194/ar-2-107-2024>, 2024.
- 1075 Villenave, E., Perraudin, E., and Flaud, P.-M.: ACROSS_EPOC_RambForest_SMPS_L2, <https://doi.org/10.25326/695>, 2023.
- Vratolis, S., Fetfatzis, P., Argyrouli, A., Papayannis, A., Müller, D., Veselovskii, I., Bougiatioti, A., Nenes, A., Remoundaki, E., Diapouli, E., Manousakas, M., Mylonaki, M., and Eleftheriadis, K.: A new method to retrieve the real part of the equivalent refractive index of atmospheric aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 117, 54–62, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.12.013>, 2018.
- 1080 Wang, X., Heald, C. L., Liu, J., Weber, R. J., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J. L., Schwarz, J. P., and Perring, A. E.: Exploring the observational constraints on the simulation of brown carbon, *Atmospheric Chem. Phys.*, 18, 635–653, <https://doi.org/10.5194/acp-18-635-2018>, 2018.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1445–1463, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8), 2003.
- 1085 Willis, P. T. and Tattelman, P.: Drop-Size Distributions Associated with Intense Rainfall, *J. Appl. Meteorol. Climatol.*, 28, 3–15, [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1989\)028<0003:DSDAWI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1989)028<0003:DSDAWI>2.0.CO;2), 1989.
- Xie, C., Xu, W., Wang, J., Liu, D., Ge, X., Zhang, Q., Wang, Q., Du, W., Zhao, J., Zhou, W., Li, J., Fu, P., Wang, Z., Worsnop, D., and Sun, Y.: Light absorption enhancement of black carbon in urban Beijing in summer, *Atmos. Environ.*, 213, 499–504, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.06.041>, 2019.
- 1090 Xiong, R., Li, J., Zhang, Y., Zhang, L., Jiang, K., Zheng, H., Kong, S., Shen, H., Cheng, H., Shen, G., and Tao, S.: Global brown carbon emissions from combustion sources, *Environ. Sci. Ecotechnology*, 12, 100201, <https://doi.org/10.1016/j.ese.2022.100201>, 2022.
- Yamasoe, M. A., Kaufman, Y. J., Dubovik, O., Remer, L. A., Holben, B. N., and Artaxo, P.: Retrieval of the real part of the refractive index of smoke particles from Sun/sky measurements during SCAR-B, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 103, 31893–31902, <https://doi.org/10.1029/98JD01211>, 1998.
- 1095 Yang, Z., Tsona, N. T., George, C., and Du, L.: Nitrogen-Containing Compounds Enhance Light Absorption of Aromatic-Derived Brown Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 56, 4005–4016, <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08794>, 2022.
- Yli-Juuti, T., Mielonen, T., Heikkinen, L., Arola, A., Ehn, M., Isokääntä, S., Keskinen, H.-M., Kulmala, M., Laakso, A., Lipponen, A., Luoma, K., Mikkonen, S., Nieminen, T., Paasonen, P., Petäjä, T., Romakkaniemi, S., Tonttila, J., Kokkola, H., and Virtanen, A.: Significance of the organic aerosol driven climate feedback in the boreal area, *Nat. Commun.*, 12, 5637, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25850-7>, 2021.
- 1100 Yus-Diez, J., Bernardoni, V., Močnik, G., Alastuey, A., Ciniglia, D., Ivančić, M., Querol, X., Perez, N., Reche, C., Rigler, M., Vecchi, R., Valentini, S., and Pandolfi, M.: Determination of the multiple-scattering correction factor and its cross-sensitivity to scattering and wavelength dependence for different AE33 Aethalometer filter tapes: a multi-instrumental approach, *Atmospheric Meas. Tech.*, 14, 6335–6355, <https://doi.org/10.5194/amt-14-6335-2021>, 2021.
- 1105 Zhang, A., Wang, Y., Zhang, Y., Weber, R. J., Song, Y., Ke, Z., and Zou, Y.: Modeling the global radiative effect of brown carbon: a potentially larger heating source in the tropical free troposphere than black carbon, *Atmospheric Chem. Phys.*, 20, 1901–1920, <https://doi.org/10.5194/acp-20-1901-2020>, 2020a.
- 1110 Zhang, G., Bi, X., Qiu, N., Han, B., Lin, Q., Peng, L., Chen, D., Wang, X., Peng, P., Sheng, G., and Zhou, Z.: The real part of the refractive indices and effective densities for chemically segregated ambient aerosols in Guangzhou measured by a single-particle aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Chem. Phys.*, 16, 2631–2640, <https://doi.org/10.5194/acp-16-2631-2016>, 2016.



- Zhang, L., Gong, S., Padro, J., and Barrie, L.: A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module, *Atmos. Environ.*, 35, 549–560, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00326-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00326-5), 2001.
- 1115 Zhang, X., Huang, Y., Rao, R., and Wang, Z.: Retrieval of effective complex refractive index from intensive measurements of characteristics of ambient aerosols in the boundary layer, *Opt. Express*, 21, 17849–17862, <https://doi.org/10.1364/OE.21.017849>, 2013.
- Zhang, Y., Favez, O., Canonaco, F., Liu, D., Močnik, G., Amodeo, T., Sciare, J., Prévôt, A. S. H., Gros, V., and Albinet, A.: Evidence of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement, *Npj Clim. Atmospheric Sci.*, 1, 1–8, <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0056-2>, 2018.
- 1120 Zhang, Y., Favez, O., Petit, J.-E., Canonaco, F., Truong, F., Bonnaire, N., Cremon, V., Amodeo, T., Prévôt, A. S. H., Sciare, J., Gros, V., and Albinet, A.: Six-year source apportionment of submicron organic aerosols from near-continuous highly time-resolved measurements at SIRTa (Paris area, France), *Atmospheric Chem. Phys.*, 19, 14755–14776, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14755-2019>, 2019.
- 1125 Zhang, Y., Albinet, A., Petit, J.-E., Jacob, V., Chevrier, F., Gille, G., Pontet, S., Chrétien, E., Dominik-Ségue, M., Levigoureux, G., Močnik, G., Gros, V., Jaffrezo, J.-L., and Favez, O.: Substantial brown carbon emissions from wintertime residential wood burning over France, *Sci. Total Environ.*, 743, 140752, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140752>, 2020b.
- Zhou, C., Zhang, H., Zhao, S., and Li, J.: On Effective Radiative Forcing of Partial Internally and Externally Mixed Aerosols and Their Effects on Global Climate, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 123, 401–423, <https://doi.org/10.1002/2017JD027603>, 2018.
- 1130

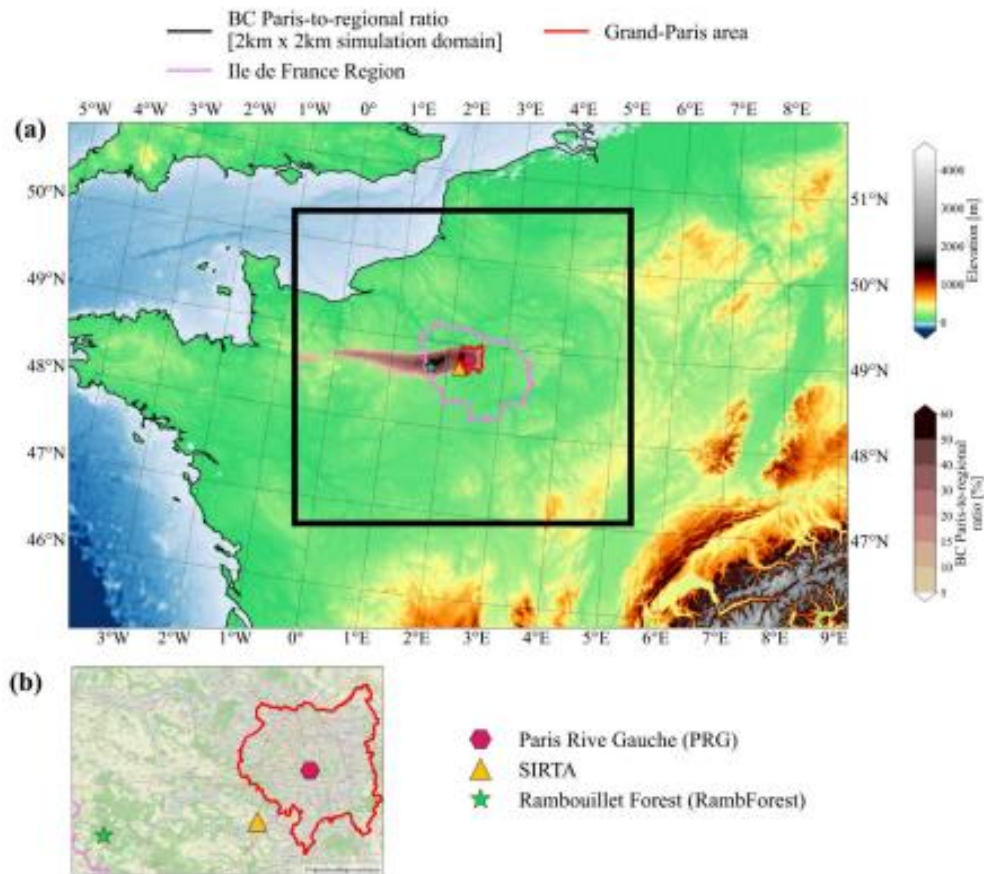
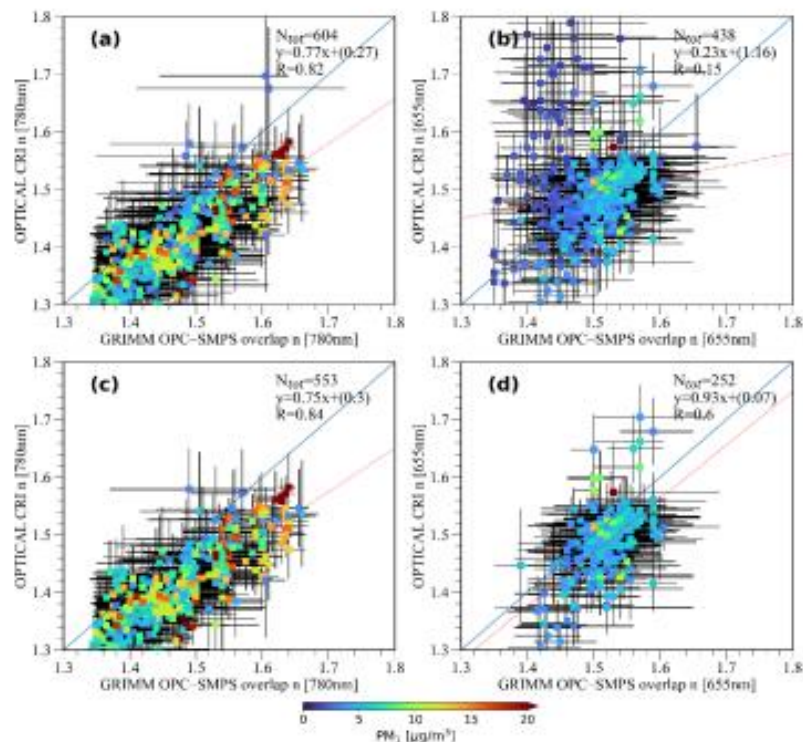


Figure 1: Geographical location of the Paris Rive Gauche (PRG, urban), SIRTa (peri-urban), and Rambouillet (RambForest, forest) ground-based sites deployed during the ACROSS campaign 2022 in the Ile-de-France region. Panel (a) shows in background the terrain elevation and the BC Paris-to regional ratio (BCratio) for the 22 June 2022 at 13 UTC as an example. The violet line delimits the boundaries of the Ile-de-France region, while the red line delimits the boundaries of the Grand Paris domain. Digital elevation model source: SRTM15 (Tozer et al., 2019a, b). Panel (b) shows a zoom (1.6°–2.62°E, 48.60–49.05°N) over the Ile-de-France region to better visualize the ground-based sites locations. Background map source: © OpenStreetMap contributors 2024. Distributed under the Open Data Commons Open Database License (ODbL) v1.0.



1145
1150
Figure 2: Scatter plot of the real part of the complex refractive index (CRI) retrieved by applying the optical-closure method (OPTICAL CRI) versus the one retrieved with the OPC-SMPS overlap method at PRG (780 nm, panels a) and c) and RambForest (655 nm, panels b) and d) sites. Points are coloured by the PM1 mass calculated from the SMPS size distribution data assuming an aerosol particle density of 1.4 g cm⁻³. Panels a) and b) show all data while c) and d) reports data selected using a threshold of PM1>3 µg m⁻³. The red dotted line represents the linear fit (y=ax+b), while the 1:1 line is shown in blue.

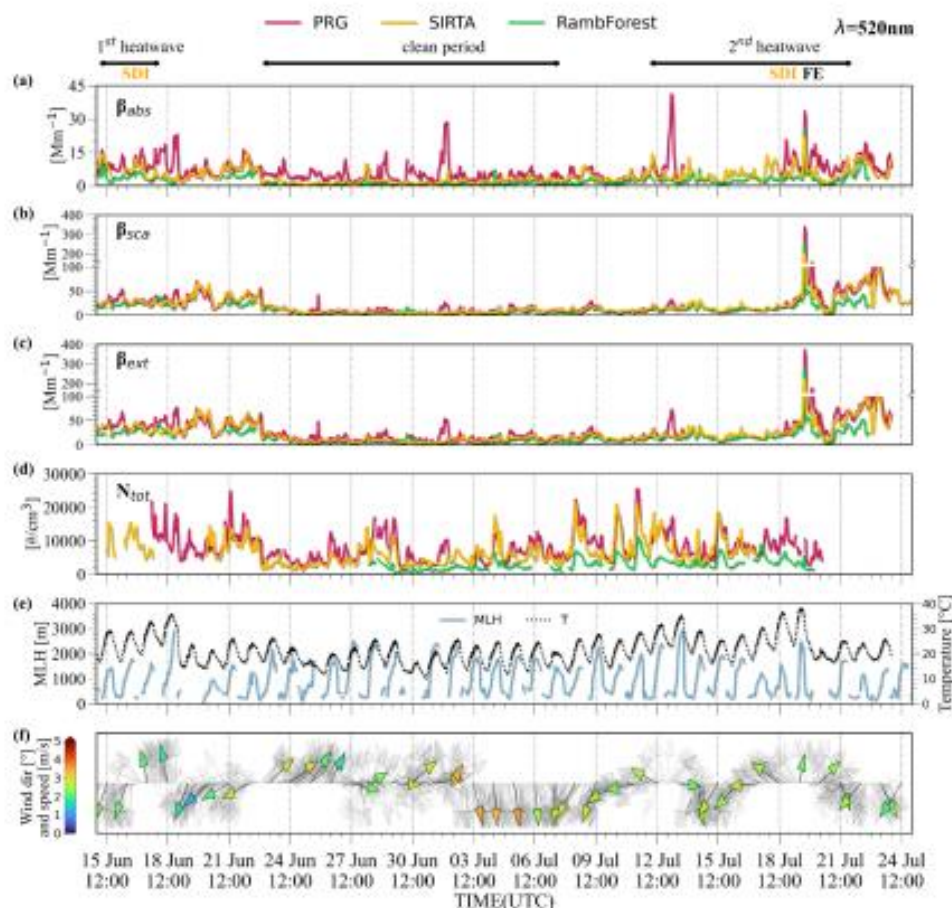


Figure 3: Absorption (β_{abs}), scattering (β_{sca}), and extinction (calculated as $\beta_{\text{abs}} + \beta_{\text{sca}}$) coefficients time series at 520 nm at (a) Paris Rive Gauche (urban site) (b) SIRTa (peri-urban site) (c) Rambouillet (RambForest) (forest site). Panel (d) represents the total number of particles at the three sites; the panel (e) represents the mixing layer height (MLH) and temperature registered at the SIRTa site. Panel (f) shows the daily wind speed and direction at the SIRTa site. Shaded arrows represent the hourly wind direction. Two different heatwaves periods correlated with the high optical signals during June and July 2022 months, interspersed by a low anthropogenic emission period (defined “clean period”) are indicated by arrows at the top of panel a). The labels SDI (coloured in orange) and FE (coloured in black) indicate periods affected by Saharan dust intrusion from the upper levels down to the ground and the long-range transport fire episode which occurred on the 19th of July, respectively. The empty spaces represent periods where measurements were not validated.

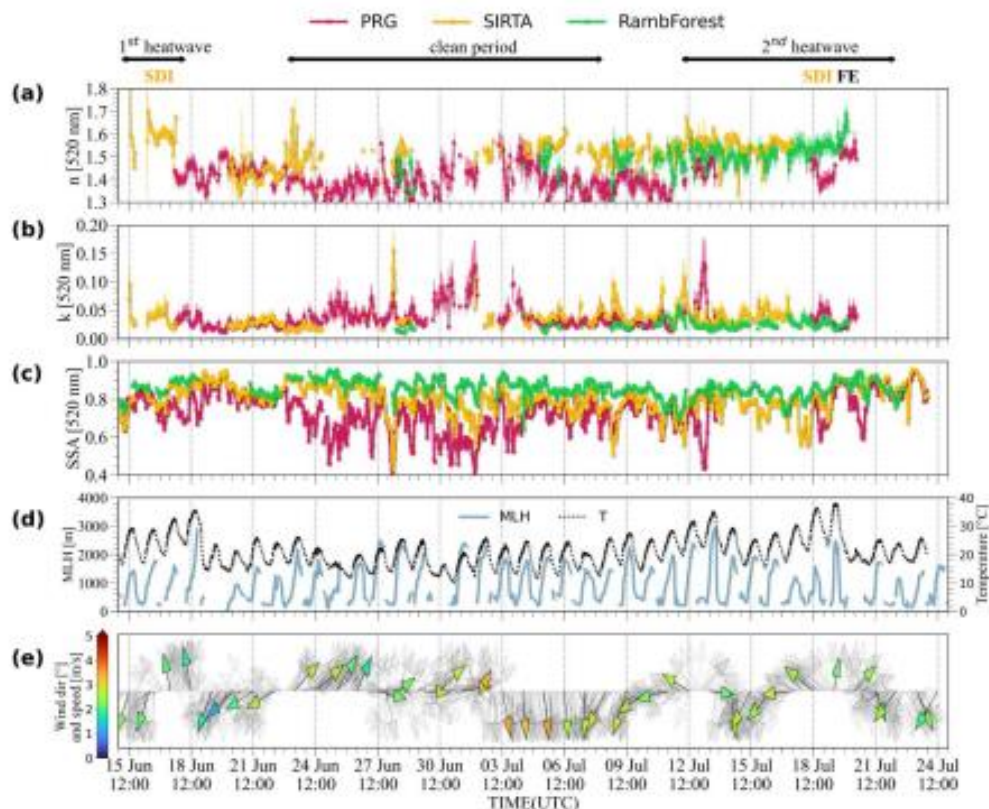
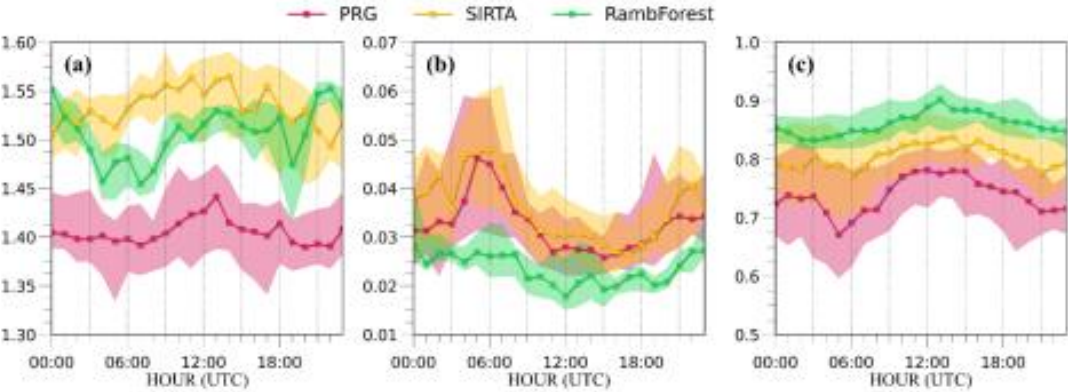


Figure 4: Time series of the a) real and b) imaginary part of the complex refractive index (CRI) and c) single scattering albedo (SSA) at 520 nm retrieved for the ACROSS campaign at the PRG (urban), Sirta (peri-urban) and RambForest (forest) sites. The mean CRI $\pm$ SD is reported. Black arrows at the top of the plots represent the different periods observed during the ACROSS campaign (see main text and 1) first heatwave from 15 June to 18 June 2022; 2) clean period from 23 June to 11 July 2022; 3) the second heatwave from the 12 July to 25 July 2022. The label SDI (coloured in orange) and FE (coloured in black) indicates periods affected by Saharan dust intrusion from the upper levels down to the ground and the long-range transport fire episode occurred on the 19th of July, respectively.



1190 **Figure 5: Diel cycle of hourly values of the (a) real and (b) imaginary part of the complex refractive index (CRI) and (c) single**
1191 **scattering albedo (SSA) at 520 nm retrieved for the full period of the ACROSS campaign at the PRG (urban), SIRTa (peri-urban)**
1192 **and RambForest (forest) sites. The median CRI and SSA are reported. Shaded area represents the 25th and 75th percentiles of the**
1193 **series.**

1195

1200

1205

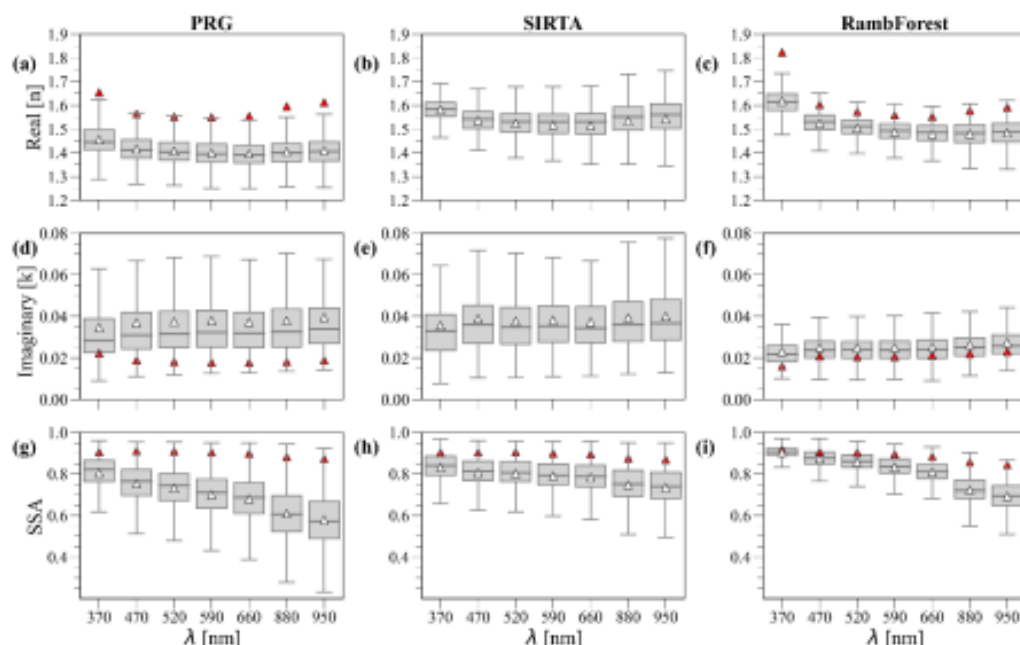


Figure 6. Wavelength dependence of the real and imaginary part of the complex refractive index (CRI) and single scattering albedo (SSA) for the full ACROSS period for the PRG (panels (a), (d), (g)), SARTA (panels (b), (e), (h)) and RambForest (panels (c), (f), (i)) sites. Red triangles show the average values during the fire episode (FE): between 18 UTC and 19 UTC at the urban and peri-urban site, while between 16 UTC and 18 UTC at the forest site. No size distribution data are available for the complex refractive index retrieval at the peri-urban site during the FE. White triangles show the mean value, while black lines represent the medians. Outliers are not shown for the sake of readability.

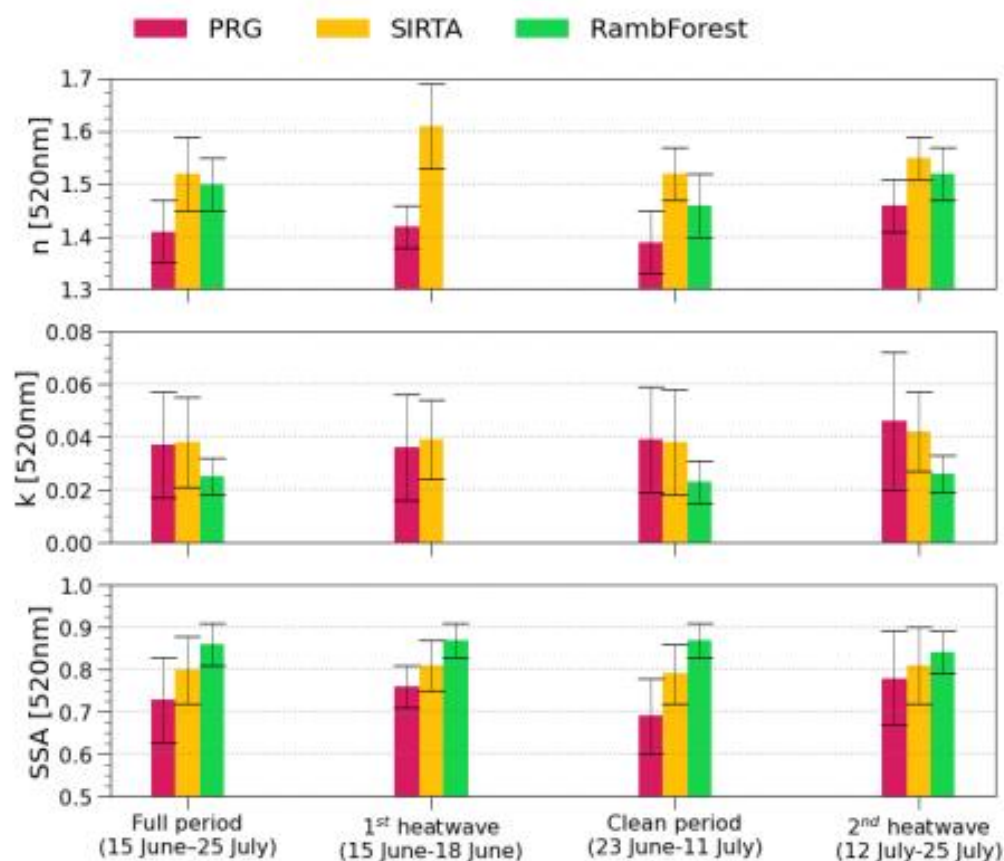


Figure 7: Average real (n) and complex (k) parts of the CRI and single scattering albedo (SSA) at 520 nm for the full period, the two heatwaves and the clean period for the PRG (urban), SIRTa (peri-urban) and RambForest (forest). Black bars correspond to the SD.

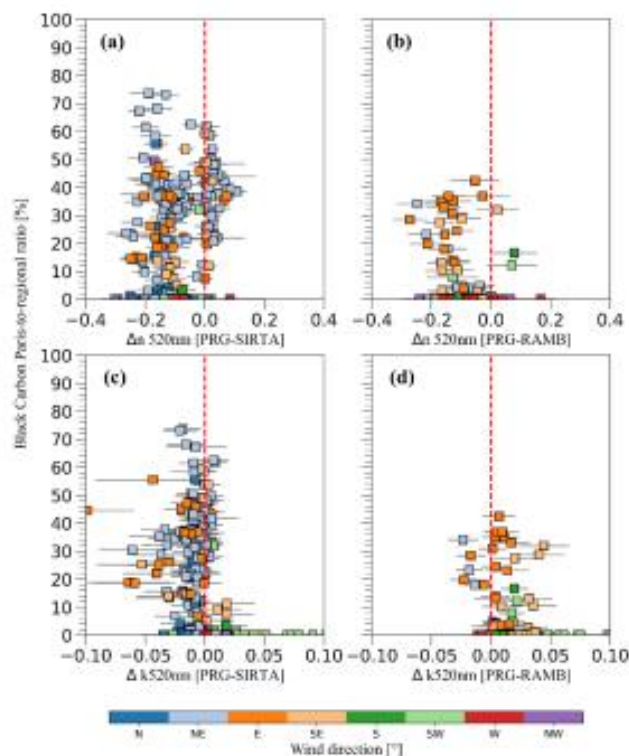


Figure 8: Scatter plot of absolute differences of the real (Δn , a, b) and imaginary (Δk , c, d) part of the complex refractive index at 470 nm vs the BCratio expressed in %, representing the Grand Paris area BC contribution to the total BC concentration extracted from the CHIMERE model simulation at a spatial resolution of 2 km at the SIRTa (peri-urban, panel (a) and (c)) and the RambForest (forest, panel (b) and (d)) sites. Panels (a) and (c) show the Δn and Δk calculated as difference between PRG and SIRTa data, while (b) and (d) show the Δn and Δk for PRG minus RambForest. The vertical dashed line represents the zero difference line.

Horizontal error bars represent $\pm SD$ and have been calculated as $SD = \sqrt{SD_1^2 + SD_2^2}$, where subscripts 1 or 2 stands for the specific site used to perform the difference.

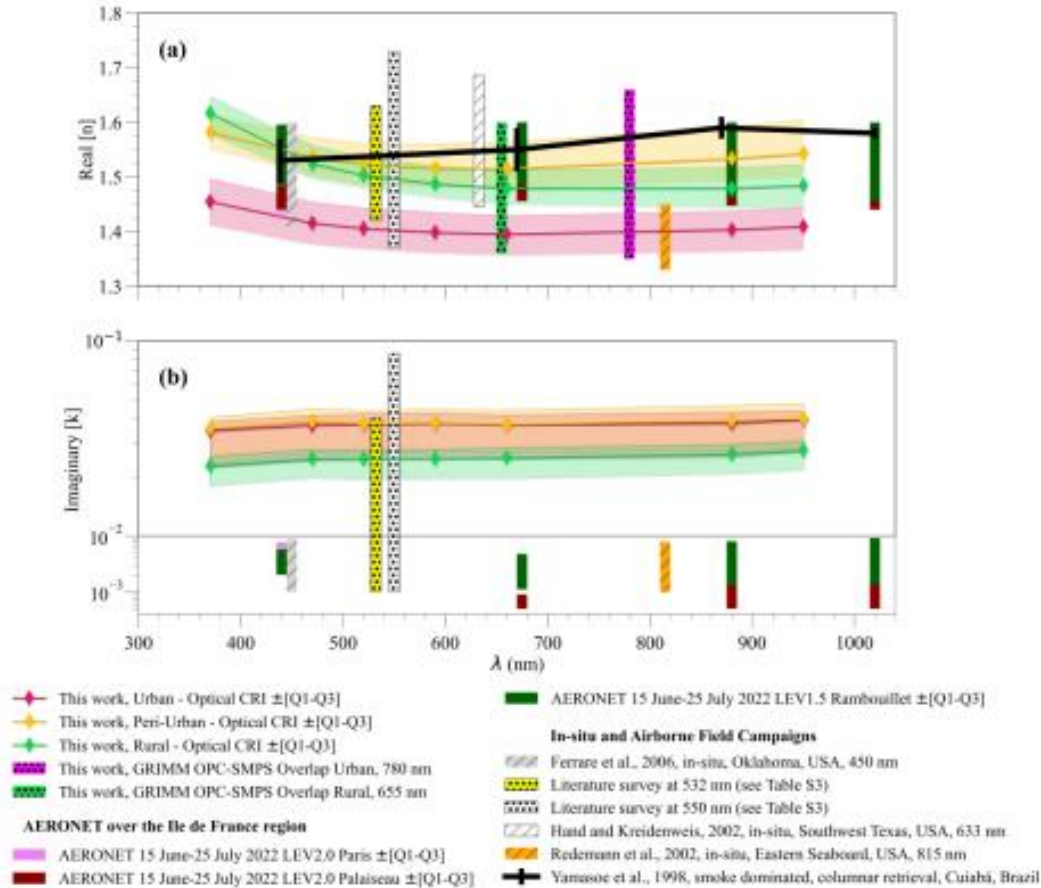


Figure 9: Comparison of the results obtained in this work with literature surveys of the (a) real (n) and (b) imaginary (k) parts of the complex refractive index (CRI). Mean (solid line), shaded area represents the interquartile range of the CRI at Paris Rive Gauche (PRG, urban), SIRTa (peri-urban) and Rambouillet (RambForest, forest) for the entire ACROSS period 2022 are represented. The legend identifies the line styles used for the literature works. Note that for k values the line for PRG is mainly hidden under that of SIRTa. The literature survey at 532 and 550 nm is detailed in Table S3. Note the logarithmic scale for the imaginary part of the refractive index.

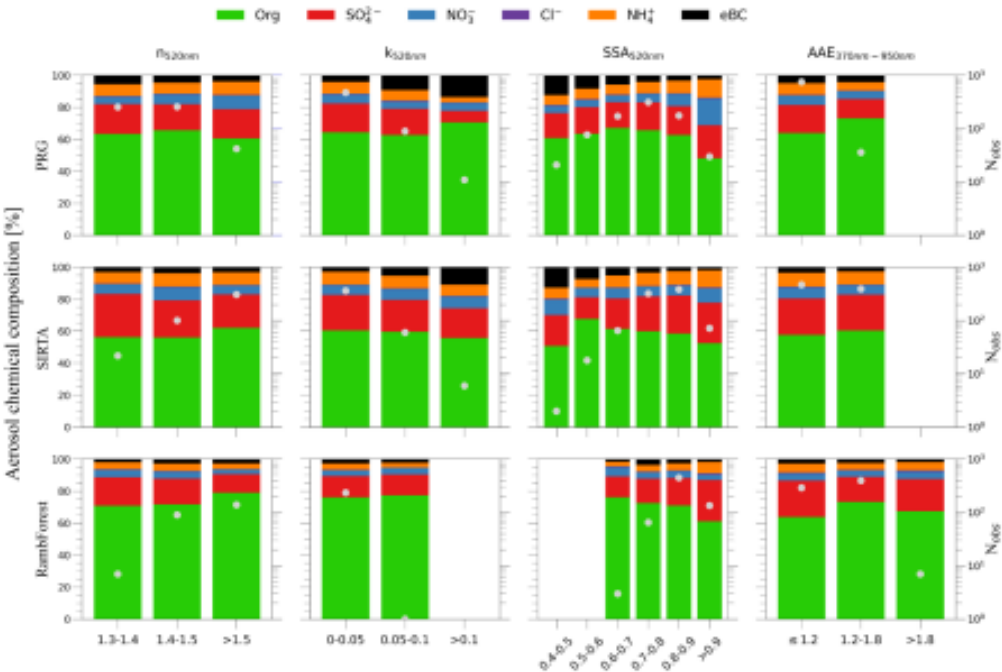


Figure 10: Aerosol chemical composition as a function of the complex refractive index (CRI), single scattering albedo (SSA) and absorption Ångström exponent (AAE) different classes for the PRG, Sirta and RambForest sites. White points represent the number of observations in each section. The green colour indicates the organic fraction, the red colour indicates the sulfate fraction, the blue colour indicates the nitrate fraction, violet colour indicates the chloride fraction, the orange colour indicates the ammonium fraction, while black colour indicates the equivalent black carbon contribution.

	Full period (15 June–25 July)			1st heatwave (15 June–18 June)			Clean period (23 June–11 July)			2nd Heatwave (12 July–25 July)		
	PRG	SIRTA	RambForest	PRG	SIRTA	RambForest	PRG	SIRTA	RambForest	PRG	SIRTA	RambForest
$N_{\text{aer}}/10^3$ [μm^3]	8±4	7±4	3±2	12±4	10±3	–	7±4	6±4	3±2	9±4	8±4	4±1
β_{ext} [Mm ⁻¹]	3.0±2.9	2.4±2.2	1.5±1.4	4.3±1.0	3.2±.7	2.7±.7	1.5±.8	1.1±.5	9±3	5.7±4.5	3.6±2.9	2.2±2.1
β_{scat} [Mm ⁻¹]	2.4±2.6	2.0±2.0	1.3±1.3	3.2±.7	2.6±.5	2.3±.6	1.1±.6	9±4	7±3	4.7±4.2	3.0±2.6	1.8±1.8
β_{abs} [Mm ⁻¹]	7±5	4±3	2±2	10±4	6±3	4±2	5±3	2±1	1±1	1.0±.6	5±3	3±2
$\beta_{\text{abs-BrC}}$ [Mm ⁻¹]	1.2±1.7	1.1±1.1	0.9±1.2	1.9±0.7	1.7±0.9	1.5±0.8	0.7±0.5	0.6±0.4	0.5±0.5	2.0±3.1	1.4±1.5	1.1±1.9
AAE	1.09±0.10	1.20±0.08	1.21±0.22	1.13±0.05	1.19±0.06	1.29±0.12	1.07±0.11	1.22±0.08	1.19±0.27	1.12±0.09	1.18±0.09	1.22±0.15
SAE	2.3±0.3	1.9±0.4	2.7±0.2	2.4±0.1	2.1±0.4	2.7±0.1	2.4±0.2	1.7±0.4	2.8±0.2	2.1±0.3	1.9±0.2	2.7±0.2
n	1.41±0.06	1.52±0.07	1.50±0.05	1.42±0.04	1.61±0.08	–	1.39±0.06	1.52±0.05	1.47±0.06	1.46±0.05	1.55±0.04	1.52±0.05
k	0.037±0.020	0.038±0.017	0.025±0.007	0.036±0.020	0.039±0.015	–	0.039±0.020	0.038±0.020	0.023±0.008	0.046±0.026	0.042±0.015	0.026±0.007
SSA	0.73±0.10	0.80±0.08	0.86±0.05	0.76±0.05	0.81±0.06	0.87±0.04	0.69±0.09	0.79±0.07	0.87±0.04	0.78±0.11	0.81±0.09	0.84±0.05

Table 1: Average values ± standard deviation (SD) of the total number of particles (N_{tot}), extinction (β_{ext}), scattering (β_{scat}), and absorption (β_{abs}) coefficients at 520 nm, absorption coefficient fraction due to Brown Carbon (β_{abs-BrC}) at 370 nm, real (n) and imaginary (k) part of CRI and SSA at 520 nm, and a absorption and scattering angstrom exponents (AAE, SAE) calculated between 370 and 950 nm for the different periods defined during the ACROSS campaign 2022.

1295

Wind direction	SSA ± SD			n ± SD			k ± SD		
	PRG	SIRTA	RambForest	PRG	SIRTA	RambForest	PRG	SIRTA	RambForest
N	0.73±0.08	0.79±0.06	0.86±0.03	1.40±0.07	1.56±0.05	1.48±0.04	0.035±0.011	0.039±0.010	0.021±0.004
NE	0.77±0.08	0.79±0.07	0.84±0.04	1.40±0.05	1.51±0.07	1.49±0.05	0.028±0.011	0.039±0.013	0.026±0.006
E	0.73±0.10	0.73±0.11	0.80±0.05	1.38±0.06	1.50±0.06	1.50±0.05	0.031±0.015	0.051±0.031	0.032±0.008
SE	0.72±0.10	0.77±0.10	0.85±0.05	1.42±0.04	1.53±0.07	1.53±0.04	0.043±0.024	0.053±0.024	0.028±0.007
S	0.70±0.08	0.84±0.05	0.90±0.02	1.42±0.06	1.56±0.04	1.51±0.08	0.043±0.013	0.031±0.014	0.018±0.005
SW	0.67±0.10	0.84±0.05	0.90±0.03	1.39±0.05	1.53±0.06	1.50±0.05	0.048±0.024	0.024±0.009	0.019±0.004
W	0.73±0.12	0.83±0.06	0.87±0.04	1.44±0.06	1.50±0.07	1.54±0.10	0.040±0.024	0.024±0.006	0.021±0.006
NW	0.77±0.11	0.82±0.08	0.87±0.04	1.41±0.07	1.55±0.05	1.49±0.06	0.034±0.016	0.032±0.009	0.021±0.006

Table 2: Single scattering albedo (SSA) and real (n) and imaginary (k) parts of the complex refractive index expressed as averages ± standard deviation (SD) at 520 nm as retrieved for the urban (PRG), peri-urban (SIRTA) and forest (RambForest) sites for the different main wind sectors. A more detailed version is available in the supplementary material (Table S4).



Appendix A: Useful list of abbreviations and symbols

	AAE Absorption Ångström Exponent
	ACROSS Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt
1300	ACTRIS Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure
	ASOA anthropogenic secondary organic aerosol
	AVOC anthropogenic volatile organic compound
	BC Black carbon
	BrC Brown Carbon
1305	$\beta_{\text{abs-BrC}}$ Brown carbon absorption coefficient
	BSOA biogenic secondary organic aerosol
	BVOC biogenic volatile organic compound
	C_{ref} multiple-scattering coefficient
	Cref Multiple scattering coefficient
1310	CRI complex refractive index
	C_{sc} truncation correction coefficient
	D_g geometrical diameter
	D_m mobility diameter
	$dN(D_g)/d\log D_g$ aerosol number size distribution using geometric diameter D_g
1315	$dN(D_m)/d\log D_m$ aerosol number size distribution using mobility diameter D_m
	$dN(D_{\text{opt}})/d\log D_{\text{opt}}$ aerosol number size distribution using optical diameter D_o
	$dN(D_p)/d\log D_p$ aerosol number size distribution
	D_{opt} optical diameter
	D_p particle diameter
1320	eBC Equivalent black carbon
	ERF Effective radiative forcing
	ERFaci Effective radiative forcing due to aerosol–cloud interactions
	ERFari Effective radiative forcing due to aerosol–radiation interactions
	ESQUIF Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile-de-France
1325	$f(x)$ function of x
	FE Fire episode
	FF filter factor
	H^* harmonisation factor
	LISAIR Lidar pour la Surveillance de l'AIR
1330	MAE Mean Absolute Error
	MLH Mixing layer height
	NCEP National Center for Environmental Prediction
	N_{tot} total number of particles
	OC Organic aerosol
1335	PM Particulate Matter
	PRG Paris Rive Gauche
	RambForest Rambouillet Forest



	RMSD Root Mean Square Difference
	RMSE Root Mean Square Error
1340	SAE Scattering Ångström Exponent
	SAE Scattering Ångström exponent
	SSA Single scattering albedo
	VOC Volatile Organic Compound
	β_{abs} aerosol absorption coefficient
1345	β_{att} light attenuation coefficient
	β_{scat} aerosol scattering coefficient
	χ shape factor



Molecular characterization of organic aerosols in urban and forested areas of Paris using high resolution mass spectrometry

Diana L. Pereira¹, Chiara Giorio², Aline Gratien¹, Alexander Zhrebker², Gael Noyalet¹, Servanne Chevaillier³, Stéphanie Alage³, Elie Almarj¹, Antonin Bergé^{1,a}, Thomas Bertin³, Mathieu Cazaunau³, Patrice Coll¹, Ludovico Di Antonio³, Sergio Harb^{3,7}, Johannes Heuser³, Cécile Gaimoz³, Oscar Guillemant^{3,4}, Brigitte Language^{3,b}, Olivier Lauret³, Camilo Macias¹, Franck Maisonneuve³, Bénédicte Picquet-Varrault³, Raquel Torres^{3,c}, Sylvain Triquet¹, Pascal Zapf³, Lelia Hawkins⁵, Drew Pronovost⁵, Sydney Riley⁵, Pierre-Marie Flaud⁶, Emilie Perraudin⁶, Pauline Pouyes⁶, Eric Villenave⁶, Alexandre Albinet⁷, Olivier Favez⁷, Robin Aujay-Plouzeau⁷, Vincent Michoud¹, Christopher Cantrell³, Manuela Cirtog³, Claudia Di Biagio¹, Jean-François Doussin³ and Paola Formenti¹

¹Université Paris Cité and Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, Paris, F-75013, France

²Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge, CB2 1EW, United Kingdom

³Université Paris Est Creteil and Université Paris Cité, CNRS, LISA, Créteil, F-94010, France

⁴Université Paris-Saclay, Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay, 4 avenue des sciences, 91190 Gif-sur-Yvette, France

⁵Department of Chemistry, Harvey Mudd College, 301 Platt Blvd, Claremont, California 91711, United States

⁶Univ. Bordeaux, CNRS, EPOC, EPHE, UMR 5805, F-33600 Pessac, France

⁷INERIS, Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

^anow at Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, IPSL, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^bnow at Unit for Environmental Sciences and Management, North-West University, Potchefstroom, South Africa

^cnow at Center for Research in Sustainable Chemistry-CIQSO, University of Huelva, Campus de El Carmen, E-21071, Huelva, Spain

Correspondence to: diana.pereira@lisa.ipsl.fr, aline.gratien@lisa.ipsl.fr

Abstract. In order to study aerosols in environment influenced by anthropogenic and biogenic emissions to variable extents, PM₁ samples were collected during the summer 2022 in the greater Paris area (ACROSS campaign, Atmospheric Chemistry Of the Suburban Forest, June 14 to July 25) at two locations that represent the urban Paris and the suburban forested area. They were analyzed using high resolution mass spectrometry (HRMS) together with total carbon (TC) by a thermo-optical method. Both sites are compared here to explore differences in aerosol composition from urban and forested environments. The TC analysis shows similar organic carbon (OC) concentrations at both sites ($3.2 \pm 1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ for Paris and $2.9 \pm 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for Rambouillet), and higher elemental carbon (EC) values in the urban area. Both OC and EC concentrations did not show significant variations for daytime and nighttime conditions. This work highlights the influence of anthropogenic inputs into the chemical composition of urban and forested areas, derived into the presence of CHO and CHON compounds but also the detection of two sulfur-containing compounds ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SO}_7$ and $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NSO}_7$), which could be tentatively assigned as organosulfates. A smaller number of aromatic compounds were observed for clean periods, that better represent the local biogenic and anthropogenic contributions in Rambouillet and Paris, respectively.



1 Introduction

Organic aerosols (OA) represent an important fraction of the fine aerosol mass (up to 90%) (Chen et al., 2022; Kanakidou et al., 2005) that can impact the Earth's climate through their interactions with clouds (Andreae and Rosenfeld, 2008; IPCC, 2023; Rosenfeld et al., 2014), solar radiation (Haywood, 2016), and air quality (Chen and Kan, 2008). Despite the importance of these particles, their composition and formation processes are not fully understood and gaps remain in their chemical characterization and description (Akinyoola et al., 2024; Kalberer, 2015). Different environments provide different aerosol sources with varied chemical composition and influence on the atmosphere. Megacities such as Paris, Mexico City, Beijing, and New York are known for their high populations and local anthropogenic emissions that contribute to the atmospheric particulate matter (PM) levels (Karagulian et al., 2015; Cheng et al., 2016), while remote environments such as forested areas and oceans, contribute mostly with biogenic emissions (Shen et al., 2015; Zhu et al., 2016). At their interfaces, urban and remote environments can be affected by mixtures of both biogenic and anthropogenic emissions which influence OA formation and composition (RattanaVaraha et al., 2016; McFiggans et al., 2019; Shrivastava et al., 2019). The enhancement of biogenic aerosol formation under the influence of anthropogenic pollutants has already been reported (Bryant et al., 2023; RattanaVaraha et al., 2016; Shrivastava et al., 2019; Yee et al., 2020); however, the opposite effect for specific mixtures such as isoprene, CO or CH₄ with α -pinene was also observed (McFiggans et al., 2019), highlighting the complexity of OA formation in mixed environments.

Complex and simultaneous physicochemical processes influence aerosol formation and growth (Hallquist et al., 2009) in the atmosphere. Therefore, intensive and long-term field observations using combinations of online and offline techniques have been performed to gain insights into OA chemical composition, source apportionment, properties and possible implications on the atmospheric processes (Molina et al., 2010; Bressi et al., 2013; Zhang et al., 2013; Artaxo et al., 2017; Cantrell and Michoud, 2022). These techniques include online aerosol mass spectrometers (Zhang et al., 2007), total carbon content with semi-continuous carbon analyzers (Karanasiou et al., 2020) or offline thermo-optical techniques (Cao et al., 2005; Ma et al., 2016), and chemical composition of samples collected on filters (Yan et al., 2009; Ding et al., 2012; Michoud et al., 2021) particularly using chromatographic techniques coupled to mass spectrometers (Kourtchev et al., 2013). High resolution mass spectrometers (e.g., Orbitrap) have been shown to provide interesting insights for OA in urban, sub-urban and/or remote areas (Kourtchev et al., 2014; Daellenbach et al., 2019; Giorio et al., 2019; Wang et al., 2022; Amarandei et al., 2023). For example, a strong biogenic influence at a urban background and two remote locations in the Alpine Valleys in Switzerland was observed during summertime (Daellenbach et al., 2019). High contribution of saturated oxidized compounds together with the presence of organosulfates suggested that Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from biogenic VOC precursors plays an important role during the summer even in urban areas (Giorio et al., 2019; Amarandei et al., 2023). The importance of anthropogenic oxidized compounds has also been highlighted, with a strong contribution from traffic emissions in urban areas (Kourtchev et al., 2014; Wang et al., 2022).



The Paris area (comprising Paris city and its suburbs) is a relatively compact urban zone of ca. 40 km by 40 km surrounded by low urbanized areas mostly composed of intensive agriculture fields and forest. In consequence, mixing between anthropogenic and biogenic emissions can occur especially when the plume of Paris travels away from the city at low velocity and altitude which is often the case under anticyclonic conditions (Lagmiri and Dahech, 2023). Previous studies in this area involving offline analysis of the aerosol chemical composition have been focused on total carbon (TC) determination (Favez et al., 2009), combined with ion chromatography analysis (Hodzic et al., 2006; Gros et al., 2007; Sciare et al., 2010; Bressi et al., 2013) and only a few reported analysis at the molecular scale (Lanzafame et al., 2021; Srivastava et al., 2018, 2019). Gros et al. (2007) reported the traffic pollution as an important aerosol source in the Paris urban area as seen from the measurement site located at the Paris City Hall during the spring period. Analyses performed during the summer at the suburban area of Saclay (25 km southwest from Paris) showed the predominance of primary aerosols and highlighted the contribution of both anthropogenic and biogenic sources (Hodzic et al., 2006). Previous measurements in central Paris showed the influence of residential wood burning emissions in the winter (Favez et al., 2009) and highlighted the local contributions for the primary fraction of the aerosol and continental photochemical-aged air masses during the spring (Sciare et al., 2010).

All of these studies were mostly based on a single sampling point, with the exception of Bressi et al., (2013) who compared the chemical composition of a set of samples collected at five sites of the AIRPARIF air quality stations during one-year measurements (September, 2009 to September, 2010). Those sites included one urban location at the Paris center (4th district), one suburban station (10 km northeast from Paris center station), and three rural sites located at 65 km northeast, 50 km northwest and 60 km south from the urban station. Based on ions analysis and TC measurements only, a spatial homogeneity of the aerosol chemical composition was observed during that period for the sites, with higher levels of local anthropogenic contributions as the sites get closer to the Paris center. Those studies provided a base for the typology of aerosol sources with a limited ion spectrum (NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+}) analyzed. This together with similarities between sites observed for long measurement periods and the lack of seasonal tendencies, arises the concern that description of the inorganic aerosol fraction and OC measurements cannot properly capture the full chemical process occurring. Recent studies focus on measurements of the OA at the suburban SIRTa (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique, Haeffelin et al., 2005) site (Lanzafame et al., 2021; Srivastava et al., 2018, 2019), located at the southwest of the Paris center (25 km). Influence of secondary processes in the aerosol composition from the early spring was observed by Srivastava et al. (2018, 2019). The temporal variability of pinene, isoprene, β -caryophyllene, anthropogenic SOA acids and nitroaromatic markers was investigated, showing a seasonal dependence of the processes enlighten by nitroaromatic and isoprene markers (Lanzafame et al., 2021).

The aforementioned studies showed the contribution of different local urban sources mainly associated to traffic emissions, especially during the summer, together with contributions of mid- and long-range transported biogenic and anthropogenic species, from primary or secondary origin. They additionally highlighted the effect of the seasonal variability for different specific species associated with emission factors and seasonal meteorological conditions. The studies performed to understand the atmospheric chemical composition of rural, suburban, and urban areas in Paris provide important information on the major

chemical fractions, carbon content, and some molecular tracers, however information on the OA chemical composition and its temporal and spatial variability is still missing. Building upon the existing knowledge, our work aims at providing new description of the molecular composition and day/night variability of the OA fraction from simultaneous measurements in two urban and forested environments in the Paris region in summer 2022 from measurements performed in the framework of the ACROSS (Atmospheric Chemistry Of the Suburban Forest) intensive campaign.

2 Methods

2.1 Ground level sampling

Atmospheric sampling was performed in summer 2022 (June 14 – July 25) during the ACROSS campaign (Cantrell and Michoud, 2022) at the 7th floor terrace of the Lamarck B building at the Université Paris Cité, located at 20 m above ground level (48.8277 °N and 2.3806 °E, named as Paris herein) and at ground level in the Rambouillet forest (48.6866 °N and 1.7045 °E, named as Rambouillet herein).



Figure 1: Sampling sites in the Paris region for aerosol sampling in the ACROSS campaign during summer 2022. Map in the left shows the spatial disposition between sites (MathWorks Inc, 2022). The urban area sampling site is located at the Université Paris Cité and the forested one is at the Rambouillet forest, displayed on the right side (©Google Earth).

Paris city with a population of ~2 million inhabitants (Bilan démographique, 2024) and about 12 million in whole Paris greater area, is characterized by urban local emissions from traffic and aerosol contributions from mid- and long-range transport (Beekmann et al., 2015; Bressi et al., 2013, 2014). On the contrary as observed in Figure 1, Rambouillet Site is a dense forest area located 43 km from the centre south-west bound of Paris, far from local anthropogenic contributions and susceptible to the influence to urban plumes arrival from the north east. Rambouillet forest is mainly consisting of oaks and pine trees (Office National des Forêts, 2023) and has an extension of 14 000 ha.



2.1.1 Filter sampling

125 Aerosol filter sampling of the PM_{10} fraction was performed during day (6:00 – 22:00, local time) and night (22:00 – 6:00, local time) on 150 mm diameter quartz fiber filters (Pallflex Tissuquartz), using an automatic continuous high-volume aerosol sampler ($30\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$) DHA-80 (DIGITEL Enviro-Sense). Prior sampling, the quartz fiber filters were conditioned at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 8 hours and conserved in pre-baked aluminum foil, sealed in plastic bags. After exposure, samples were conserved in pre-baked and sealed aluminum foils at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, then transported to the laboratory, where they were punched to smaller fractions
 130 ($\varnothing = 30\text{ mm}$ and 46 mm) for chemical analysis. The smaller fractions were also conserved following the same protocol.

2.1.2 Additional data

Meteorological parameters such as relative humidity (RH), temperature, and wind speed and direction for the Rambouillet site were provided by the Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM) through the MeteoFrance mobile facility (Denjean, 2023). Additional data of NO_x , O_3 and SO_2 concentrations for Rambouillet were collected by monitors from the
 135 Portable Gas and Aerosol Sampling UnitS (PEGASUS) mobile facility (Giorio et al., 2022). A NO_x Monitor APNA370 (Horiba) based on O_3 chemiluminescence, an O_3 Monitor APOA370 (Horiba) based on UV absorption and a SO_2 Monitor Horiba APSA370 based on UV fluorescence. At the Paris site, we used a meteorological station Lufft WS600 (Di Antonio et al., 2023), a NO_x monitor AC32M (Environment SA) based on O_3 chemiluminescence, an O_3 monitor 41M (Environment SA) based on UV absorption and a SO_2 Monitor AF22 (Environment SA) based on UV fluorescence.

2.2 Chemical analysis

140 Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were measured using a thermo-optical analyzer (Sunset Laboratory Inc.) on a 1.5 cm^2 filter surface following the EUSAAR2 protocol (Cavalli et al., 2010). The Sunset analyzer was calibrated using a sucrose (purity $> 99.5\%$) solution on a 1.5 cm^2 filter surface at concentrations between $0.42\text{ }\mu\text{gC cm}^{-2}$ and $40\text{ }\mu\text{gC cm}^{-2}$, with a limit of detection of $0.25\text{ }\mu\text{gC cm}^{-2}$ and a limit of quantification of $0.42\text{ }\mu\text{gC cm}^{-2}$. Prior to each analysis, an instrumental
 145 blank and a point at $10\text{ }\mu\text{gC cm}^{-2}$ were measured as a quality control. OC and EC values were automatically calculated with the software OCBC835 (Sunset Laboratory) and the split point was manually verified to ensure proper assignment. Uncertainties on the measurements were obtained by considering the 5% of the carbon concentration plus $0.1\text{ }\mu\text{gC cm}^{-2}$ as minimum instrumental error as suggested by the manufacturer (Sunset Laboratory).

The chemical compositions of OA extracts were studied using high resolution mass spectrometry (HRMS). Filters of 46 mm
 150 diameter were extracted three times by 30 min sonication in slurry ice with 3 mL of methanol (LC-MS grade, Fisher Scientific) in pre-cleaned glass vials. Extracts were combined for each sample and filtered with $0.45\text{ }\mu\text{m}$ and $0.2\text{ }\mu\text{m}$ syringe filters (Iso-Disc™ Filters PTFE, $\varnothing 4\text{ mm}$) consecutively. The solvent was partially evaporated using a gentle stream of nitrogen to $400\text{ }\mu\text{L}$. The final solutions were stored at -18°C prior to analysis. Additional details of the extraction protocol can be found in Kourtchev et al. (2014).



Non-target mass spectrometric analysis was performed using LTQ Orbitrap mass spectrometer (Thermo Scientific) equipped with a chip-based nanoESI source (TriVersa NanoMate, Advion) operating in negative ionization mode. The source parameters were: gas pressure of 0.30 psi, spray voltage -1.4 kV, and an injection volume of 7 μ L. NanoESI source was used to achieve higher ionization efficiency for a variety of analytes (Kourtchev et al., 2014). All spectra were recorded in triplicates with one-minute data acquisition time, with a nominal resolution of 100,000, and in two scan ranges (50-500 m/z and 150-1000 m/z).

2.3 HRMS data processing

HRMS data treatment was conducted following Zielinski et al. (2018). Peaks were extracted and assigned using Xcalibur 2.1 (Thermo Scientific) with a mass tolerance of 4 ppm. Atomic constraints for formulae assignment were: ^{14}N (0-5), ^{16}O (0-50), ^{12}C (1-100), ^1H (1-200), ^{32}S (0-2), ^{34}S (0-1), and ^{13}C (0-1). Formula lists and peak intensities were further processed including internal calibration, noise removal, blank subtraction, and additional atomic constraints: elemental ratios were set as $0.3 \leq \text{H/C} \leq 2.5$, $\text{O/C} \leq 2$, $\text{N/C} \leq 1.3$, $\text{S/C} \leq 0.2$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \leq 0.011$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \leq 0.045$, double bond equivalent (DBE) values, nitrogen rule, and isotopic filtering (Zielinski et al., 2018). Formulae with smallest absolute mass errors were used for multiple assignments after mass shift correction, and only formulae found in all triplicates were considered. Five families of compounds were defined based on their molecular composition: CHO, CHON, CHOS, CHONS, and CHNS. CHN and CHS families were not considered here as they cannot ionize in the negative mode.

After formula assignment, van Krevelen (VK) diagrams (Kim et al., 2003) were used to visualize the differences between the samples from Paris and Rambouillet. Following Kourtchev et al. (2013), three compound domains such as aliphatic, low oxygenated aromatic and more oxidized aerosol were used herein. The aliphatic group was attributed at low O/C ratios (< 0.5) and high H/C (> 1.5), low oxygenated aromatic domain was present at $\text{O/C} < 0.5$ and $\text{H/C} > 0.5$, and more oxidized compounds could be found at higher O/C (> 0.5). More details are presented in the Supplementary material.

The aromaticity equivalent (X_c) of the aerosol samples of Rambouillet and Paris were calculated following Yassine et al. (2014) through Eq. 1:

$$X_c = \frac{3[\text{DBE} - (m\text{O} + n\text{S})] - 2}{\text{DBE} - (m\text{O} + n\text{S})} \quad (1)$$

The constants $m, n = 0.5$ are the fractions of heteroatoms involved in the π -bond structure for oxygen and sulfur, assuming that the signals identified here belong to carboxylic acids (R-COOH), as measurements are performed in the negative ionization mode (Kourtchev et al., 2016). DBE represents the degree of unsaturation of a compound (Wozniak et al., 2008) and it is computed considering the number of C, H, and N atoms as follows:

$$\text{DBE} = 1 + \frac{1}{2}(2\text{C} - \text{H} + \text{N}) \quad (2)$$



185 Yassine et al. (2014) proposed threshold values of X_c , where $X_c \geq 2.5$ account for aromatics and $X_c \geq 2.71$ for condensed aromatics. Following this classification, the X_c are calculated and grouped here as unsaturated ($X_c < 2.5$), aromatic ($2.5 \leq X_c < 2.71$) and condensed aromatic ($X_c \geq 2.71$) compounds.

2.4 Statistical analysis

190 Pearson correlation and pairwise cosine distances were calculated to analyze the existing relationships between chemical composition (OC and EC concentrations, number of formulae), meteorological conditions and anthropogenic contaminants observed during the campaign. Atmospheric conditions used for correlation analysis are reported in Table S1 and they represent average data observed during the sampling period.

3 Results and discussion

3.1 Variability of OC and EC concentrations

195 The OC and EC concentrations observed during the summer 2022 at Paris and Rambouillet are summarized in Figure 2. In Paris, OC concentrations ranging from 0.7 to 10.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ and maximum EC concentrations of 1.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ were observed between June 14 and July 25. A shorter dataset is available for Rambouillet, between June 27 to July 22, with OC concentrations varying between 0.8 and 7.7 $\mu\text{g m}^{-3}$. The OC time series of Paris showed higher concentrations at the beginning of the campaign (June 14 and June 24) and after July 12, while for Rambouillet there was an increasing trend over time which
 200 coincides temporally with the increased OC concentration observed from the end of June to July for Paris. Wind direction showed a north to east (0° to 75°) predominant contribution at the beginning of the period (before June 24) and additional contributions from west (230° to 355°) air masses for Paris. In Rambouillet, a similar behavior was observed at the beginning of July while a transition from north-east to west was observed for the rest of the period. Higher wind speed values were observed over the forest site (up to 7.1 m s^{-2}) than for downtown Paris (up to 4.3 m s^{-2}).

205 The temporal variability of RH, temperature and concentrations of NO_x , O_3 and SO_2 at both sites is also shown in Figure 2. Mean values of RH of 51.7 % (min 16.0 % and max 93.0 %) and temperature of 22.5 $^\circ\text{C}$ (min 13.3 $^\circ\text{C}$ and max 39.5 $^\circ\text{C}$) were observed for the Paris site. In Rambouillet, mean values of 60.6 % (min 14.4 % and max 96.7 %) and 19.8 $^\circ\text{C}$ (min 6.0 $^\circ\text{C}$ and max 38.9 $^\circ\text{C}$) were reported for RH and temperature, respectively. Higher values of NO_x were observed in Paris (mean values of 10.7 ppb and 2.2 ppb with maximum concentrations of 90.9 ppb and 15.2 ppb for Paris and Rambouillet respectively) while
 210 O_3 concentrations followed a similar profile at both sites with higher concentrations in Rambouillet of 6.0 ppb on average. Low SO_2 concentrations were observed for both sites with values being generally below 1ppb but some peaks were also detected with maximum values of 8.5 and 6.5 ppb for Paris and Rambouillet, respectively. Averages over the filter sampling times for the parameters described are presented in Table S1.

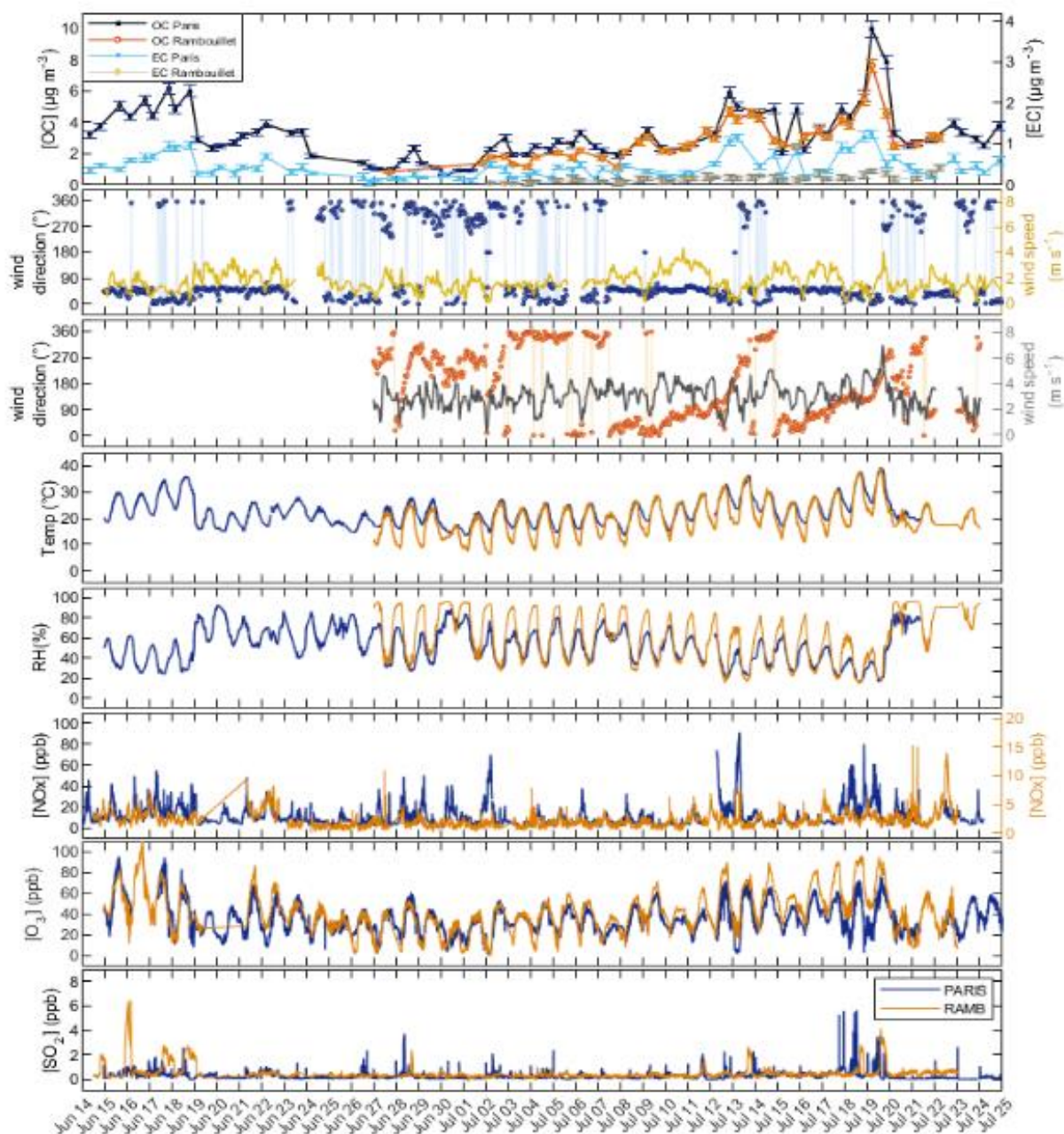


Figure 2: Temporal series of the OC, EC, NO_x, O₃ and SO₂ concentrations and wind conditions observed during the summer 2022 between June 14 and July 25. Data for OC and EC for Paris (blue) and Rambouillet (orange and gray) are reported with their standard deviations represented by the error bars, accounting for sample density variations and instrumental errors. Wind conditions are presented by wind speed (yellow and gray) and wind direction (blue and orange), and reported here for hourly average of daily measurements. Measurements for NO_x, O₃ and SO₂ for Paris (blue) and Rambouillet (orange) were performed at 30 m a.g.l. in Paris and at ground level in Rambouillet.



In this study, mean OC concentrations of $3.2 \pm 1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ and $2.9 \pm 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ were observed for Paris and Rambouillet, respectively. Such values are around the annual local/regional averages previously found in $\text{PM}_{2.5}$ by Bressi et al., (2013), who reported $3.0 \mu\text{g m}^{-3}$ in the urban center of Paris, $3.2 \mu\text{g m}^{-3}$ at a suburban site (10 km from Paris center), and between 2.1 and $2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ in the rural areas at the north and south of Paris, located >50 km from the center. Concentrations in the present analysis, are also in line with the average summertime OC concentration of $2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ at the suburban (southwest of Paris center) SIRTa site reported by Lanzafame et al., (2021).

Mean OC concentrations for Rambouillet observed in this study fall in a similar range than mean values of $3.6 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ reported in the rural area of Hyytiälä (Finland) for the PM_1 fraction (Daellenbach et al., 2019) and $4.2 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ for the $\text{PM}_{2.5}$ in the forest on the Great Hungarian Plain (Hungary) (Ion et al., 2005; Kourtev et al., 2009). Our average OC concentrations in Paris are of the same order of magnitude than those measured in the urban area of Seoul (Korea), where OC and EC concentrations of $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ and $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ for $\text{PM}_{2.5}$ were reported (Yoo et al., 2022). While our mean OC concentration at Paris is of the same magnitude, the EC concentration in Seoul is 4 times higher (Yoo et al., 2022) than the observed in this study ($0.4 \mu\text{g m}^{-3}$).

3.1.1 Diurnal variations of OC and EC concentrations

For the periods of data overlap for the two sampling sites (June 27 to July 22), Figure 2 shows a similar trend for the OC concentrations for most of the days with close mean concentrations values for OC of $3.2 \pm 1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ in Paris and OC of $2.9 \pm 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ in Rambouillet (Table 1) and good OC concentrations correlations between both sites ($r > 0.70$, $p\text{-value} < 0.05$) as shown in Fig. S1.

Table 1. Summary of OC and EC concentrations observed at Paris and Rambouillet during the summer 2022. Maximum, minimum and mean concentrations are reported for the total data collected from June 14 to July 25. Day and night values of the concentrations are reported for the period of data overlap for the two sites (June 27 to July 22). The mean concentrations are reported with their standard deviation along the time series.

	Paris		Rambouillet	
	OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)
All data – mean	3.2 ± 1.8	0.4 ± 0.3	2.9 ± 1.5	0.2 ± 0.1
(min – max)	(0.7 – 10.0)	(0.1 – 1.3)	(0.8 – 7.7)	(0.0 – 0.4)
Daytime – mean	3.1 ± 1.8	0.5 ± 0.3	2.8 ± 1.5	0.2 ± 0.1
(min – max)	(1.0 – 10.0)	(0.1 – 1.3)	(0.8 – 7.7)	(0.1 – 0.4)
Nighttime – mean	3.7 ± 1.7	0.5 ± 0.4	3.1 ± 1.6	0.2 ± 0.1
(min – max)	(0.9 – 7.8)	(0.2 – 1.2)	(1.2 – 5.5)	(0.0 – 0.3)

Measured OC and EC concentrations were compared for both sites in Table 1 for day and night periods. Higher EC concentrations were observed for Paris than for Rambouillet with maximum daytime values of $1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ and night values of $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$. Higher EC concentrations for Paris highlights the urban nature of the site, while EC detection was not expected at Rambouillet, given its forested nature. In Paris, mean OC concentrations of 3.1 and $3.7 \mu\text{g m}^{-3}$ were observed during day and



night, while in Rambouillet mean values of 2.8 and 3.1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Non-significant variability was observed between day and night for OC and EC concentrations. The proximity of the values for day and night concentrations observed at both sites (Table 1) and the similar trends (Figure 2), together with the good correlations observed for OC concentrations (Fig. S1) may suggest common sources and/or air masses affecting the OA composition of both sites.

Temperature variations between day and night periods associated with the solar irradiance together with higher ozone concentrations observed at day for both sites (Fig. 2) highlights the influence of different oxidation processes influencing the OC concentrations during the day. At night, lower temperatures may favor the transition to the particle phase (Cahill et al., 2006; Giorio et al., 2019) and nitrate radical chemistry can affect SOA formation (He et al., 2021), increasing the OC concentrations.

Specific samples were selected to further understand differences in the aerosol chemical composition using the OC concentration and pollutants concentrations as indicators of chemistry. Samples from July 3 and 4 showed OC concentrations below the average (i.e., 3.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ for Paris and 2.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ for Rambouillet), further considered as background, while samples from July 11 to 13 and July 17 to 19 (Figure 2) were representative of polluted conditions as their concentrations were higher than the mean value. Such OC variations were consistent with higher concentrations of O_3 , NO_x and SO_2 for the pollution periods compared to the background one (Fig. 2). The different periods of pollution were also characterized by the contribution of different air masses (Figure 2) arriving from north-west for Paris and varied contributions to Rambouillet. During the second period of pollution (July 17 to 19), higher temperatures, OC concentrations and an atypical event of long-range transport of biomass burning emissions from the south-west of France on July 19 were also reported (Menut et al., 2023), showing that inside the second period, the aerosols may be influence by different chemical processes and sources.

3.2 Molecular composition

HRMS analysis for day and night samples from the urban and forested area of Paris were compared to investigate differences and similarities in the particle chemical composition at both sites. The mass spectra of specific samples representing the background (July 3 and 4) and polluted periods (July 11 to 13 and July 17 to 19) are summarized in Figure 3. Between 1644 and 5133 elemental formulae were identified with molecular weights mostly distributed below 600 m/z . It is important to highlight the lower number of molecular formulae assigned in the background samples of July 3 for Rambouillet site, with 1644 and 2099 formulae for day and night samples (Table S1).

Considering analysis performed on different urban and rural environments, we suggest possible compounds that can be associated to the molecular formulae identified in this study, however they could also be associated to other isomers. A predominant signal observed at 215.023 m/z in all samples for $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SO}_7$ is compatible with an isoprene oxidation product as suggested by Zhrebker et al. (2024). $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NSO}_7$ formula at 294.065 m/z is compatible with an α -pinene oxidation product formed under the presence of NO_x and SO_2 (Surratt et al., 2007, 2008), showing a higher relative intensity during the night period at Paris. This organosulfate has been previously detected in the field (Kourtchev et al., 2014; Kourtchev et al., 2016; Giorio et al., 2019; Wang et al., 2022), and may highlight the influence of anthropogenic pollutants on SOA formation when

mixed with biogenic compounds as it is formed in the presence of the anthropogenic pollutants NO_x and SO_2 . It is important to consider that in Rambouillet, NO_x and SO_2 levels and sulfur compounds affecting this chemistry can be also influenced by microbial activity (Andersen et al., 2024). Although we cannot attribute the molecular formula $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{S}$ at 303.003 m/z , the fact that it appears only Rambouillet samples may suggest a biogenic origin.

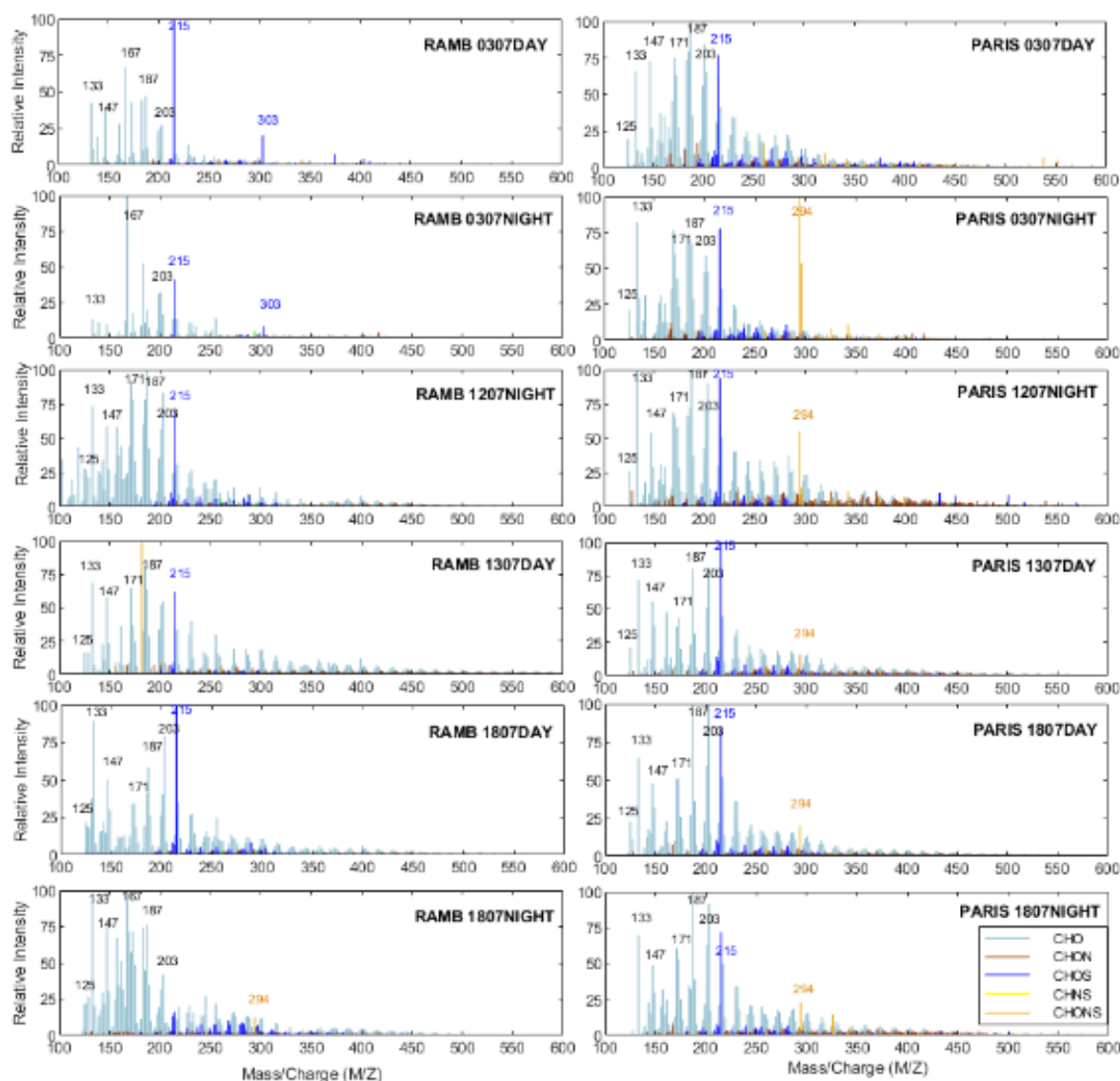


Figure 3: Reconstructed mass spectra for specific consecutive samples of Rambouillet (RAMB) and Paris. Different colors show the compound classes CHO (clear blue), CHON (brown), CHOS (dark blue), CHNS (yellow), CHONS (orange). Samples here represent examples of the background period (July 3) and pollution periods (July 12, 13, and 18) from day and night measurements performed during the summer 2022.



Peaks 133.014 m/z ($C_4H_6O_5$), 147.030 m/z ($C_5H_8O_5$), 167.071 m/z ($C_9H_{12}O_3$), 171.066 m/z ($C_8H_{12}O_4$), 187.061 m/z ($C_8H_{12}O_5$) and 203.057 m/z ($C_8H_{12}O_6$) appeared at high relative intensities in all samples. These CHO compounds may have anthropogenic or biogenic origins (Kourtchev et al., 2014). For example, $C_8H_{12}O_4$ and $C_8H_{12}O_6$ are compatible with terpenylic acid, and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA) as oxidation products of α -pinene ozonolysis (Kristensen et al., 2013, 2014; Yasmeen et al., 2010). Oxidized low-molecular weight compounds such as $C_4H_6O_5$ and $C_5H_8O_5$ may be associated with carboxylic acids such as malic acid and hydroxyglutaric acid (Daellenbach et al., 2019). While malonic acid has been observed in the photo-oxidation scheme of toluene (Sato et al., 2007), hydroxyglutaric acid may be formed from monoterpene oxidation under the presence of NO_x (Claeys et al., 2007; Zhang et al., 2018). The presence of $C_8H_{12}O_5$ was observed by Kourtchev et al. (2016) in the Amazon forest with samples influenced by biogenic emissions and biomass burning. $C_9H_{12}O_3$ it can be related to pinene oxidation product.

Additionally, an increase in the relative intensity of $C_6H_5NO_4$ at 154.015 m/z is observed on July 19 (Fig. S2) in the day-time samples at high relative intensities of 21.8% and 19.2% for Paris and Rambouillet, while its relative intensity is lower than 4% and 1.8%, respectively, in the remaining samples. $C_6H_5NO_4$ has been previously assigned as nitrocathecols (Kourtchev et al., 2016), and attributed to biomass burning (Iinuma et al., 2010). This relative intensity variability between samples together with higher OC and NO_x concentrations for that particular day supports this attribution, and confirm in agreement with Menut et al. (2023) that different chemical processes occurred during this fire event.

In order to provide additional information of the chemical diversity of the aerosol samples, the percentage of formulae number per compound families CHO, CHON, CHOS, CHNS and CHONS are reported in Table 2. The number of formulae associated to each group are detailed in Table S1. Samples under study were characterized by higher number of formulae from CHO and CHON compounds (>26%) and lesser of CHOS and CHONS compounds. CHO and CHON showed percentage of number formulae between 29.5% to 44.4% and 26.3% to 48.2% in Rambouillet, while in Paris varied between 26.8% to 43.6% and 35.8 to 53.0%, respectively. Although molecular classes may show a seasonal variation due to the contribution of different sources (Daellenbach et al., 2019), a high abundance of CHO and, especially, CHON fractions at areas influenced by urban emissions observed here is consistent with some previous studies (Wang et al., 2018; Giorio et al., 2019; Daellenbach et al., 2019) that reported HRMS analysis of samples collected in urban environments.

Samples collected on July 3 and 4 in the forest area presented a higher percentage of number formulae of CHOS compounds (>17%) than those collected in urban Paris (>12%). For those days, Paris samples have CHON presence higher than 40%, which was larger than CHO (<33.3%) while Rambouillet showed an opposite tendency. Besides those samples, CHON assignments either dominate or remain close to CHO assignments, except for July 19. The presence of sulfur containing compounds (CHOS) has shown the role of oxidizing biogenic SOA in different remote areas which can be influenced by anthropogenic emissions such as Manaus in the Amazon forest (Kourtchev et al., 2016) or Hyytiälä in the Boreal forest (Daellenbach et al., 2019).



325

Table 2. Compound classes and aromaticity equivalent X_c -based classes contribution for PM_{10} samples collected during the summer 2022 at Paris and Rambouillet (RAMB) derived by HRMS. The percentage of number of formulas per compound class and per aromaticity equivalent are calculated in function of the total number of formulae. The OC and EC concentrations were obtained by thermal-optical analysis.

sample name	Number of formulas per compound class detected ^a (%)					Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Number of formulas per aromaticity equivalent class ^b (%)		
	CHO	CHON	CHOS	CHNS	CHONS	OC	EC	unsaturated	aromatic	condensed
RAMB0307 DAY	39.5	26.3	23.1	0.3	10.8	1.3	0.0	50.4	34.3	15.4
RAMB0307 NIGHT	35.8	33.6	18.2	1.1	11.2	1.2	0.0	38.4	38.6	23.0
RAMB0407 DAY	38.0	32.9	17.1	0.5	11.6	1.8	0.1	48.1	34.6	17.3
RAMB0407 NIGHT	29.8	33.7	17.8	1.0	17.7	-	-	43.2	38.0	18.7
RAMB1107 NIGHT	34.6	42.5	12.6	1.0	9.3	3.5	0.2	41.5	38.4	20.1
RAMB1207 DAY	29.5	47.2	10.0	2.2	11.2	3.0	0.2	32.8	33.2	34.0
RAMB1207 NIGHT	35.5	40.2	14.0	1.6	8.6	4.7	0.2	31.0	33.5	35.5
RAMB1307 DAY	33.5	48.2	7.3	0.9	10.1	4.2	0.2	33.6	32.2	34.1
RAMB1707 DAY	30.0	45.2	11.5	1.1	12.2	3.1	0.2	37.5	35.6	26.9
RAMB1707 NIGHT	38.1	44.0	9.5	1.3	7.1	4.2	0.2	35.7	35.9	28.4
RAMB1807 DAY	37.3	45.2	9.4	0.5	7.7	3.9	0.2	35.2	34.9	29.8
RAMB1807 NIGHT	44.4	38.3	10.8	0.3	6.2	5.5	0.2	33.2	34.4	32.4
RAMB1907 DAY	43.0	39.5	9.8	0.5	7.2	7.7	0.3	33.7	34.0	32.3
RAMB1907 NIGHT	40.9	46.9	6.7	0.2	5.3	4.6	0.3	33.0	39.8	27.2
PARIS0307 DAY	28.9	41.7	10.9	2.2	16.3	2.0	0.2	41.3	28.9	29.8
PARIS0307 NIGHT	33.3	42.5	11.8	1.4	11.0	2.0	0.2	45.4	21.4	33.3
PARIS0407 DAY	26.8	46.6	9.5	2.2	14.9	2.5	0.3	40.9	30.4	28.8
PARIS0407 NIGHT	30.5	42.7	11.8	2.2	12.9	2.3	0.2	45.2	30.5	24.3
PARIS1107 NIGHT	27.7	48.5	9.5	1.3	13.0	-	-	41.7	33.4	24.9
PARIS1207 DAY	29.8	47.0	10.8	1.6	10.8	3.2	0.5	40.9	34.2	24.9
PARIS1207 NIGHT	31.3	52.8	8.2	0.9	6.8	5.9	1.1	39.8	35.9	24.3
PARIS1307 DAY	31.9	53.0	8.9	0.6	5.5	5.0	1.2	39.8	35.6	24.5
PARIS1707 DAY	31.1	40.2	14.4	1.7	12.7	3.2	0.3	45.1	32.8	22.1
PARIS1707 NIGHT	29.2	45.2	11.1	1.8	12.7	4.9	0.9	38.3	32.0	29.7
PARIS1807 DAY	38.7	46.0	8.8	1.0	5.5	4.3	0.9	40.4	35.5	24.1
PARIS1807 NIGHT	31.2	49.4	8.8	1.4	9.2	5.7	1.2	34.2	32.5	33.4
PARIS1907 DAY	43.6	39.6	11.8	0.3	4.8	10.0	1.2	36.0	34.8	29.3
PARIS1907 NIGHT	33.0	35.8	16.0	1.7	13.6	7.8	0.5	36.7	33.2	30.1

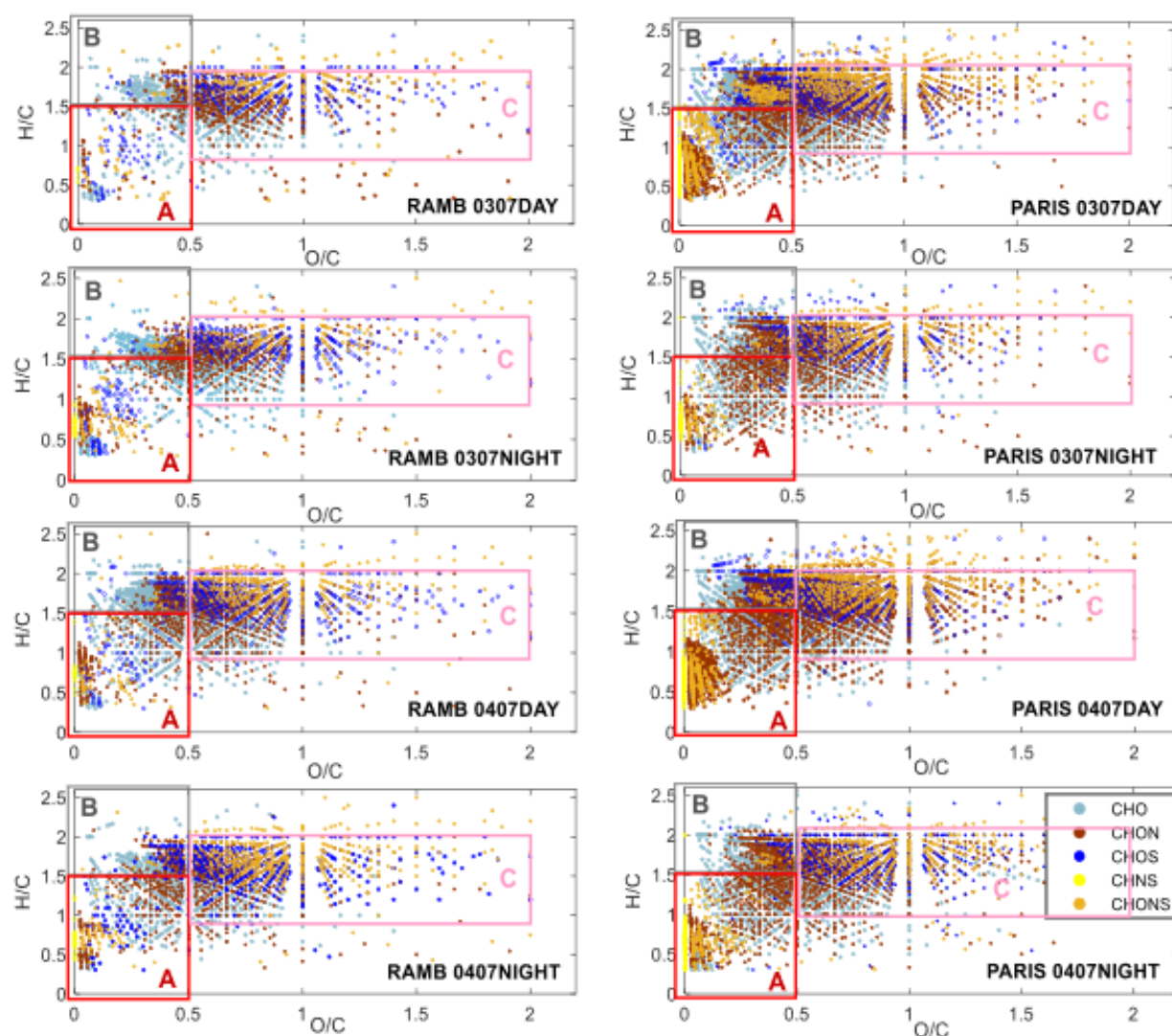
^a Values represent the percentage of different subgroup among the total number of assigned formulas per each sample.
^b Values represent the percentage of different subgroups after classification based on aromaticity equivalent (X_c) following Yassine et al. (2014).

330



335 The fact that similar percentage of molecular classes together with similar OC concentrations are observed in this work shows a similar chemical composition for most of the days for the periods of pollution. This is not observed for the background period in the Rambouillet forest as a lower number of molecular formulae of CHON compounds were observed, as a consequence of the lower influence of anthropogenic emissions.

3.2.1 Elemental ratios



340 **Figure 4: Van Krevelen diagrams for different compound classes of samples collected during day and the night periods on July 3 and 4 in Rambouillet and Paris during the summer 2022. Region A represents the low oxygenated aromatic hydrocarbon domain, region B the aliphatic domain and region C the more oxidized domain.**



Figure S3 shows the visual resemblance of VK diagrams for samples collected for the same days in the urban and the forested areas, with high density of compounds with $O/C < 1$ and $H/C < 2$. Samples from Paris and Rambouillet were influenced by the presence of low oxidation aromatic compounds and higher oxidized molecules. Similarities in the VK for most of the samples and between the sites suggests a general consistency of aerosol sources between different days. Small differences on the density of peaks between samples were observed for July 3 and 4, therefore, their VK diagrams in function of the compound classes are better explored in Figure 4.

Paris samples showed a higher density of low oxygenated aromatic compounds (region A) with main contributions of CHO, CHON and CHONS families, while Rambouillet shows to be less influenced by N containing families in region A during these dates. Similarly, in region C, represented by more oxidized aerosol, the presence of CHONS compounds, especially for day samples, was abundant for the urban area. Besides those samples, both sites showed a similar influence of aromatic compounds, which is better investigated in the following section. Although the complexity of the organic mixtures of samples collected in the field with a wide contribution of different aerosols, some patterns previously observed in the literature may suggest the compatibility of some sources in Figure 4. For example, possible contributions of mono and dicarboxylic acids at the aliphatic domain and soot derived materials or oxidized polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs in the aromatic domain (Wozniak et al., 2008; Lin et al., 2012), the presence of lipids and fatty acids in aliphatic domain and condensed hydrocarbons observed in plants (Giorio et al., 2015), and influence of fresh and oxidized biogenic emissions (monoterpenes, limonene, isoprene, Δ_3 carene) for more oxidized aerosols (Kourttchev et al., 2015).

3.2.2 Aromaticity Analysis

Due to the similar density of signals falling in the region of low oxygenated aromatic compounds showed in the VK diagrams in the forested area of Rambouillet and the urban area of Paris for samples after July 4 (Fig. S3), the aromaticity equivalent (X_c) of the aerosol samples were calculated following Yassine et al. (2014). They were grouped as unsaturated, aromatic, and condensed aromatic compounds and reported in percentages of the total number of formulae as shown in Table 2. Differences in the number contribution of unsaturated, aromatic, and condensed aromatic compounds were observed in samples from July 3 and 4, where the condensed aromatic compounds at Rambouillet contribute from 15.4% to 23.0% while higher contributions were observed in Paris, 24.3% to 33.2%. An opposite trend was observed between July 12 and 13, where condensed aromatics were more concentrated at Rambouillet than Paris, which had slightly higher contributions of unsaturated compounds. Besides the samples of the beginning of July, strong differences in the aromaticity were not observed in terms of X_c .

Aromatic compounds are mostly observed in areas strongly influenced by traffic emissions in the summer (Kourttchev et al., 2014). The lower number of aromatics observed at Rambouillet samples of July 3 and 4 may reflect in a better way the biogenic nature of emissions observed in a forested area under weak urban influence, also demonstrating the background signature of this period. The difference between these samples and the others is also verified by the cosine differences higher than 0.3, observed in Fig. S4, especially for samples collected during nighttime. These observations, together with the similarities on the OC concentrations and the contribution of CHON compounds observed above, may suggest air masses arrival from urban



areas to this forested environment during the sampling period. A confirmation of inputs of air masses with urban/ industrial contributions from Paris, Brussels and the Ruhr region to the forested area of Rambouillet was recently reported during the ACROSS campaign by Andersen et al. (2024).

3.3 Influence of chemical classes and meteorological parameters on OC concentrations

The mean values of meteorological parameters (T and RH), and of anthropogenic pollutants concentrations (O_3 , NO_x , SO_2 and EC) were considered over the sampling period (Table S1) to evaluate their influence on the chemical composition of the OA through correlation analysis. The correlation coefficients (r) observed for Paris and Rambouillet are summarized in Fig. 5. Only statistically significant correlations (i.e. p value < 0.05) with good and moderate linear positive/negative coefficient values are discussed ($-0.40 < r < 0.40$). Figure 5 showed good positive correlations between T and OC concentrations, especially for Rambouillet samples ($r = 0.59$, p-value= 0.03). The temperature may influence OC concentrations, affecting primary and secondary processes such primary OA emissions, precursor emissions (Sheehan and Bowman, 2001), boundary layer height, and circulation patterns (Zhang et al., 2023). These factors may affect daily variations of different compounds and in turn the OC concentration, which is observed here by the different temperature effect on the chemical families.

RH was negatively correlated with NO_x ($r = -0.82$, p-value< 0.001) and EC ($r = -0.75$, p-value= 0.003) in Paris. This was not the case for Rambouillet, where NO_x and EC levels were lower and instead only negative correlations with SO_2 ($r = -0.71$, p-value= 0.006) were observed. In the presence of humidity NO_x and SO_2 gases can transition into acidic species, decreasing their concentration and therefore, being negative correlated with RH. The presence of those anthropogenic pollutants can influence the formation of certain compounds as observed for the percentage number of molecular formulae for CHON, which was positively correlated with NO_x concentrations ($r = 0.55$, p-value= 0.005) in Paris samples. NO_x and SO_2 are involve into the formation of CHOS and CHONS compounds. Although, non-statistically significant correlations were observed for those pollutants and the percentage number of molecular formulae for CHOS and CHONS, their influence have been reported (Surratt et al., 2008) and was observed here through the detection of compounds such as the $C_5H_{12}SO_7$ and $C_{10}H_{17}NSO_7$ (Section 3.2).

It is important to highlight the different role of RH into the chemical families as a negative correlation was observed with the percentage of number formulae for aromatic compounds in Paris ($r = -0.65$, p-value= 0.01), while the opposite was observed in Rambouillet ($r = 0.68$, p-value= 0.01). Differences were also observed for correlations between the percentage number of molecular formulae for different families for each site. For example, CHO were negative correlated with CHONS ($r = -0.71$, p-value= 0.006) and CHON with CHOS ($r = -0.92$, p-value< 0.001) in Rambouillet. In Paris, aromatics were positively correlated with CHON families ($r = 0.64$, p-value= 0.02) and EC concentrations ($r = 0.65$, p-value= 0.02), which was not the case of Rambouillet. The lack of correlation between EC and aromatics for Rambouillet may suggest the depleted of aromatic compounds. These differences between sites are an indicative of the different processes occurring in each environment. Negative correlations between the percentage number of molecular formulae for CHO and CHONS families highlighted further oxidation processes under the presence of anthropogenic oxidants such as SO_2 and NO_x . Negative correlation between the

percentage number of molecular formulae for CHOS and CHON can indicate competitive reactions for the oxidation of different VOC precursors.

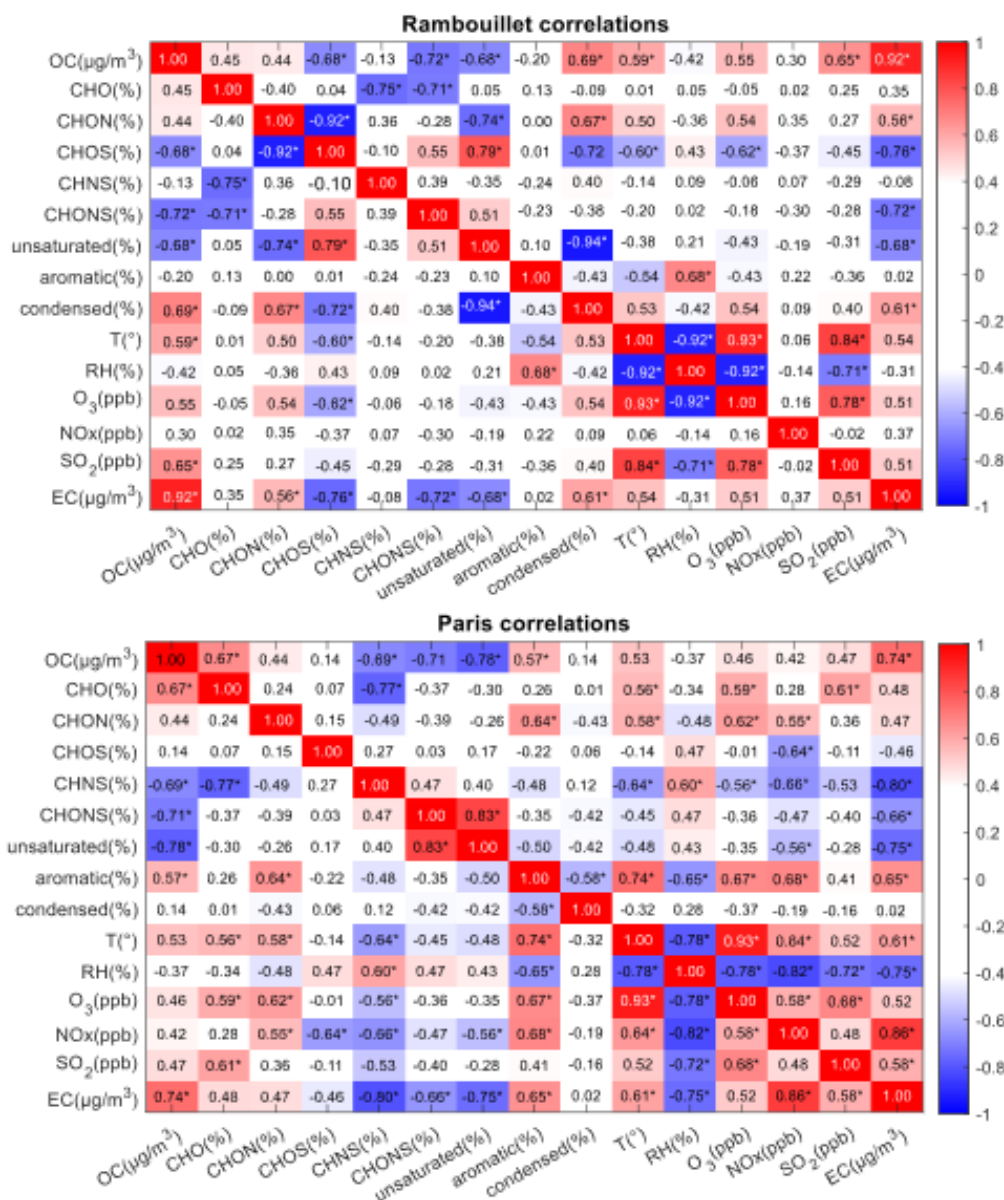


Figure 5: Correlation coefficient matrix for compounds classes (CHO, CHON, CHOS, CHONS and CHONS), meteorological conditions (T and RH), anthropogenic pollutants (O₃, NOx, SO₂ and EC) and OC concentrations observed for Rambouillet (up panel) and Paris (bottom panel). The Pearson correlation coefficients for negative correlation (blue) and positive correlations (red) are presented here. * shows statistically significant (p-value < 0.05) correlation values.



O₃ may play different roles as photochemistry indicator as for example, good negative correlation with the percentage number of molecular formulae for CHOS ($r = -0.62$, $p\text{-value} = 0.03$) was observed for Rambouillet, while positive correlations were observed for the percentage number of molecular formulae for CHO ($r = 0.59$, $p\text{-value} < 0.04$) and CHON ($r = 0.62$, $p\text{-value} < 0.02$) in Paris. O₃ is an important oxidant for biogenic precursors, but it can also correlate to other day and night oxidants such as OH and NO₃, respectively. The influence of NO_x and O₃ to promote the aerosol formation was also observed at the molecular scale in Fig. S5, for common formulae (577) from different families of compounds at both Paris and Rambouillet. In Fig S5., NO_x concentration is positively correlated with percentage of number formulae for compounds in the low-oxygenated aromatic domain, while O₃ influence the more oxidized region, which seems also positively correlated with the OC concentrations, highlighting the importance of the secondary contribution to OA formation.

4 Comparison of the chemical composition

This work aimed to provide the description of chemical composition of the organic fraction of the aerosol to investigate the differences in PM₁ collected in the urban and forested areas of Paris from day and night measurements during the summer 2022. Lower values of OC together with lower NO_x concentrations observed during the background period highlighted an atmosphere less influenced by anthropogenic inputs in the forested area. For the defined polluted periods, similar aerosol chemical compositions were observed for both urban and forested areas with OC concentration values in agreement with previous studies carried out in the Paris region (Bressi et al., 2013; Lanzafame et al., 2021).

The presence of NO_x, CHON and CHONS species, aromatic and condensed aromatic compounds detected in Rambouillet samples together with the air mass back-trajectories previously reported highlight the impact of urban inputs in forested areas. Similarly, it should also be noted the important density of peaks probably associated to biogenic contributions identified in the Paris center samples (e.g., C₈H₁₂O₆, C₈H₁₂O₆, C₁₀H₁₇NSO₇). As wind directions from north-east and west were observed for Paris during the sampling period, the detection of biogenic compounds may be either influenced by biogenic VOC emissions from natural areas close to the sampling site (e.g., Vincennes and Boulogne forests or urban trees) or by direct biogenic aerosol inputs. This observation is consistent with previous studies showing that biogenic compounds can play an important role during the summer in urban areas (Amarandei et al., 2023; Giorio et al., 2019; Maison et al., 2024).

The five molecular classes (CHO, CHON, CHONS, CHOS, and CHNS) identified in this work may originate from both biogenic and anthropogenic sources, influencing both background and the pollution periods. The different compound classes show a predominance of CHO (>26.8%) and CHON (>26.3%) groups, consistent with reported contributions in the literature: 25.2% and 47.7% in Padua (Italy) (Giorio et al., 2019), 45.2% and 20.9% in Iasi (Romania) (Amarandei et al., 2023), 44% and 21% in Beijing (China) (Wang et al., 2018) while 32% and 35% in Mainz (Germany) (Wang et al., 2018). These similarities suggest the ubiquitous contribution of some aerosols component both from anthropogenic and biogenic origin in urban areas. Although no significant difference was observed for OC concentrations between daytime and nighttime, the higher relative intensity of isomeric compounds such as C₁₀H₁₇NSO₇ (more prominent in the Paris area) highlights the different processes and sources and potential variations of species concentrations during the day. The detection of compounds likely associated to



biogenic (e.g. $C_8H_{12}O_4$ and $C_8H_{12}O_6$) (Kristensen et al., 2013, 2014) and anthropogenic (e.g. $C_6H_5NO_4$) (Iinuma et al., 2010) oxidation products highlights the importance of understanding urban and rural chemistries at the molecular level to accurately identify aerosol sources. Additionally, $C_5H_{12}SO_7$, $C_{10}H_{17}NSO_7$ and $C_8H_{12}O_5$ compounds, previously observed in environments influenced by urban emissions (Kourtchev et al., 2014; Kourtchev et al., 2016; Giorio et al., 2019; Wang et al., 2022) demonstrates the impact of mixed anthropogenic-biogenic air masses, which can lead for example to the formation of organosulfur compounds. Given that the interactions between different biogenic and anthropogenic components (Rattanavaraha et al., 2016; McFiggans et al., 2019; Shrivastava et al., 2019) have been shown to influence the OA composition and formation efficiency.

Similarities found in the particle chemical composition on the samples under study derived from HRMS analysis and the temporal series of OC and O_3 concentrations for the pollution periods highlights a homogeneity (source consistency) in the OA composition for both urban and forested areas of Paris when anthropogenic emissions increases, consistently with previous observations of aerosol composition for urban, suburban and rural Parisian areas (Bressi et al., 2013). These observations show that forested areas can be affected by anthropogenic inputs, influencing the atmospheric chemical composition and therefore their impact on the OA budget and related processes.

5 Conclusions

Aerosol filter sampling was performed during the ACROSS intensive campaign at two sites in greater Paris area during the summer 2022 to investigate the chemical composition of the organic fraction of PM_{10} at the molecular scale at two sites representative of urban (Paris) and forested (Rambouillet) environments. The OC concentrations derived in this work were similar for both sampling sites, and in agreement with values previously reported for Paris region, suggesting the influence of the urban inputs in the suburban forested area of Rambouillet. HRMS analysis showed similar patterns of the contributions of anthropogenic and biogenic emissions on both sites for periods of pollution. This was not the case for samples of the background period on July 3 and 4, more representing the local emissions at both sites, i.e. highlighting biogenic contributions at Rambouillet and anthropogenic sources at Paris. This observation was confirmed by statistical analysis, which showed the influence of different process occurring at both sites, together the aromaticity analysis, which shows a higher presence of condensed aromatic compounds in Paris than in Rambouillet with a higher density of peak assignments in the VK diagrams. The high number contribution of CHO and CHON families in both verified the aerosol sources homogeneity for periods of pollution. Additionally, the detection of tracers such as $C_5H_{12}SO_7$ and $C_{10}H_{17}NSO_7$ and $C_6H_5NO_4$ observed at both sites completes this statement, showing the contribution of mixed biogenic emissions and biomass burning sources and highlights the importance of using molecular tracers in the description and quantification of the organic fraction of the aerosol.



Data availability

480 Data presented in this work for the two sampling sites are available at the AERIS (French national center for atmospheric data and services) facility (<https://across.aeris-data.fr/catalogue/>). Data set already available are: OC and EC concentrations for Paris (Pereira et al., 2024a) and Rambouillet (Pereira et al., 2024c), HRMS analysis for Paris (Pereira et al., 2024b) and Rambouillet (Pereira et al., 2024d), meteorological information for Paris (Di Antonio et al., 2023) and Rambouillet (Denjean, 2023).

485 Author contributions

DLP, AG, CG, and PF designed the research. PF, VM, CC, CD, AG, DLP, MC, GN, SC, SA, EA, AB, TB, MC, PC, LDA, SH, JH, CG, OG, BL, OL, CM, FM, BPV, RT, ST, PZ, LW, DP, SR, PMF, EP, PP, EV, AA, OF, RAP, JFD participated in sample collection and/or instruments deployment in the field. DLP, CG, GN, and AZ conducted the filter analysis. DLP, CG, AZ, AG, and PF analyzed the data. DLP drafted the initial manuscript. CG, AZ, AG, PF, PP, EP, JFD and EV reviewed and
490 corrected the manuscript. CG and AZ provided the expertise on the HRMS analysis. CC and VC are the principal investigators of the ACROSS project. All authors made contributions to this work and approved the final version of the manuscript.

Competing interests

C. Cantrell is co-organizer of the special issue “Atmospheric Chemistry of the Suburban Forest – multiplatform observational campaign of the chemistry and physics of mixed urban and biogenic emissions (ACP/AMT inter-journal SI)”. The remaining
495 authors declare no competing interests.

Disclaimer.

Publisher’s note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims made in the text, published maps, institutional affiliations, or any other geographical representation in this paper. While Copernicus Publications makes every effort to include appropriate place names, the final responsibility lies with the authors.

500 Special issue statement.

This article is part of the special issue “Atmospheric Chemistry of the Suburban Forest – multiplatform observational campaign of the chemistry and physics of mixed urban and biogenic emissions”. It is not associated with a conference.



Acknowledgements.

The ACROSS and the PEGASUS databases and their access are maintained by the French national center for atmospheric data and services AERIS as part of the DataTerra French research infrastructure. DHA-80 was provided by INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) with the support of A. Albinet, O. Favez and R. Aujey Plouzeau. The authors acknowledge the help of M. des Forges and M. Cayet. during the filter preparation.

Financial support.

The ACROSS project has received funding from the French National Research Agency (ANR) under the investment program ANR-17-MPGA-0002, and it was supported by the French National program LEFE of CNRS-INSU. This work was additionally supported by the project TRAC-AOS-A within the LEFE-CHAT national program from CNRS-INSU and from ADEME. CNRS-INSU provides support to the PEGASUS platform as a national facility. HRMS analyses were supported by a BP Next Generation fellowship awarded by the Yusuf Hamied Department of Chemistry at the University of Cambridge to CG. The PhD scholarship of DLP is supported by the IDEX program of the Université Paris Cité.

References

- Akinyoola, J. A., Oluleye, A., and Gbode, I. E.: A Review of Atmospheric Aerosol Impacts on Regional Extreme Weather and Climate Events, *Aerosol Sci. Eng.*, 8, 249–274, <https://doi.org/10.1007/s41810-024-00223-x>, 2024.
- Amarandei, C., Olariu, R. I., and Arsene, C.: First insights into the molecular characteristics of atmospheric organic aerosols from Iasi, Romania: Behavior of biogenic versus anthropogenic contributions and potential implications, *Sci. Total Environ.*, 877, 162830, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162830>, 2023.
- Andersen, S. T., McGillen, M. R., Xue, C., Seubert, T., Dewald, P., Türk, G. N. T. E., Schuladen, J., Denjean, C., Etienne, J.-C., Garrouste, O., Jamar, M., Harb, S., Cirtog, M., Michoud, V., Cazaunau, M., Bergé, A., Cantrell, C., Dusanter, S., Picquet-Varraut, B., Kukui, A., Mellouki, A., Carpenter, L. J., Lelieveld, J., and Crowley, J. N.: Measurement report: Sources, sinks and lifetime of NO_x in a sub-urban temperate forest at night, <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-2848>, 24 January 2024.
- Andreae, M. O. and Rosenfeld, D.: Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Sci. Rev.*, 89, 13–41, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>, 2008.
- Artaxo, P., Machado, L., Manzi, A. O., Souza, R. A. F., Schumacher, C., Wang, J., Biscaro, T., Brito, J., Calheiros, A., Jardine, K., Medeiros, A., Portela, B., De Sá, S. S., Adachi, K., Aiken, A. C., Albrecht, R., Alexander, L., Andreae, M. O., Barbosa, H. M. J., Buseck, P., Chand, D., Comstock, J. M., Day, D. A., Dubey, M., Fan, J., Fast, J., Fisch, G., Fortner, E., Giangrande, S., Gilles, M., Goldstein, A. H., Guenther, A., Hubbe, J., Jensen, M., Jimenez, J. L., Keutsch, F. N., Kim, S., Kuang, C., Laskin, A., McKinney, K., Mei, F., Miller, M., Nascimento, R., Pauliquevis, T., Pekour, M., Peres, J., Petäjä, T., Pöhlker, C., Pöschl, U., Rizzo, L., Schmid, B., Shilling, J. E., Dias, M. A. S., Smith, J. N., Tomlinson, J. M., Tóta, J., and Wendisch, M.: The Green Ocean Amazon Experiment (GoAmazon2014/5) Observes Pollution Affecting Gases, Aerosols, Clouds, and Rainfall over the Rain Forest, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 98, 981–997, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-15-00221.1>, 2017.



- 535 Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Gheri, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., and Baltensperger, U.: In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 9577–9591, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9577-2015>, 2015.
- 540 Bilan démographique 2022 de l'Île-de-France : deux naissances pour un décès: [https://www.insee.fr/fr/statistiques/6968304#:~:text=La%20population%20francilienne%20augmente%20uniquement,exc%C3%A9dent%20naturel%20s'amenuise.](https://www.insee.fr/fr/statistiques/6968304#:~:text=La%20population%20francilienne%20augmente%20uniquement,exc%C3%A9dent%20naturel%20s'amenuise.,), last access: 29 January 2024.
- 545 Bressi, M., Sciare, J., Gheri, V., Bonnaire, N., Nicolas, J. B., Petit, J.-E., Moukhtar, S., Rosso, A., Mihalopoulos, N., and Féron, A.: A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM_{2.5}) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France), *Atmospheric Chem. Phys.*, 13, 7825–7844, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7825-2013>, 2013.
- 550 Bressi, M., Sciare, J., Gheri, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J. B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., and Theodosi, C.: Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France), *Atmospheric Chem. Phys.*, 14, 8813–8839, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014>, 2014.
- 555 Bryant, D. J., Nelson, B. S., Swift, S. J., Budisulistiorini, S. H., Drysdale, W. S., Vaughan, A. R., Newland, M. J., Hopkins, J. R., Cash, J. M., Langford, B., Nemitz, E., Acton, W. J. F., Hewitt, C. N., Mandal, T., Gurjar, B. R., Shivani, Gadi, R., Lee, J. D., Rickard, A. R., and Hamilton, J. F.: Biogenic and anthropogenic sources of isoprene and monoterpenes and their secondary organic aerosol in Delhi, India, *Atmospheric Chem. Phys.*, 23, 61–83, <https://doi.org/10.5194/acp-23-61-2023>, 2023.
- Cahill, T. M., Seaman, V. Y., Charles, M. J., Holzinger, R., and Goldstein, A. H.: Secondary organic aerosols formed from oxidation of biogenic volatile organic compounds in the Sierra Nevada Mountains of California, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 111, 2006JD007178, <https://doi.org/10.1029/2006JD007178>, 2006.
- 560 Cantrell, C. and Michoud, V.: An Experiment to Study Atmospheric Oxidation Chemistry and Physics of Mixed Anthropogenic–Biogenic Air Masses in the Greater Paris Area, *Am. Meteorol. Soc.*, 599–603, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-21-0115.1>, 2022.
- Cao, J. J., Wu, F., Chow, J. C., Lee, S. C., Li, Y., Chen, S. W., An, Z. S., Fung, K. K., Watson, J. G., Zhu, C. S., and Liu, S. X.: Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, *Atmospheric Chem. Phys.*, 5, 3127–3137, <https://doi.org/10.5194/acp-5-3127-2005>, 2005.
- 565 Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J. P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmospheric Meas. Tech.*, 3, 79–89, <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>, 2010.
- Chen, B. and Kan, H.: Air pollution and population health: a global challenge, *Environ. Health Prev. Med.*, 13, 94–101, <https://doi.org/10.1007/s12199-007-0018-5>, 2008.
- 570 Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., Atabakhsh, S., Aurela, M., Baltensperger, U., Bougiatioti, A., De Brito, J. F., Ceburnis, D., Chazeau, B., Chebaicheb, H., Daellenbach, K. R., Ehn, M., El Haddad, I., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Font, A., Fossom, K., Freney, E., Gini, M., Green, D. C., Heikkinen, L., Herrmann, H., Kalogridis, A.-C., Keernik, H., Lhotka, R., Lin, C., Lunder, C., Maasikmets, M., Manousakas, M. I., Marchand, N., Marin, C., Marmureanu, L., Mihalopoulos, N., Močnik, G., Nećki, J., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Peter, T., Petit, J.-E., Pikridas, M., Matthew Platt,



- 575 S., Pokorná, P., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Rinaldi, M., Rózański, K., Schwarz, J., Sciare, J., Simon, L., Skiba, A., Slowik, J. G., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Styszko, K., Teinmaa, E., Timonen, H., Tremper, A., Vasilescu, J., Via, M., Vodička, P., Wiedensohler, A., Zografou, O., Cruz Minguillón, M., and Prévôt, A. S. H.: European aerosol phenomenology – 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets, *Environ. Int.*, 166, 107325, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107325>, 2022.
- 580 Cheng, Z., Luo, L., Wang, S., Wang, Y., Sharma, S., Shimadera, H., Wang, X., Bressi, M., De Miranda, R. M., Jiang, J., Zhou, W., Fajardo, O., Yan, N., and Hao, J.: Status and characteristics of ambient PM_{2.5} pollution in global megacities, *Environ. Int.*, 89–90, 212–221, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.003>, 2016.
- 585 Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtev, I., Van Der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., and Edney, E. O.: Hydroxydicarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of α -Pinene, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1628–1634, <https://doi.org/10.1021/es0620181>, 2007.
- Daellenbach, K. R., Kourtev, I., Vogel, A. L., Bruns, E. A., Jiang, J., Petäjä, T., Jaffrezo, J.-L., Aksoyoglu, S., Kalberer, M., Baltensperger, U., El Haddad, I., and Prévôt, A. S. H.: Impact of anthropogenic and biogenic sources on the seasonal variation in the molecular composition of urban organic aerosols: a field and laboratory study using ultra-high-resolution mass spectrometry, *Atmospheric Chem. Phys.*, 19, 5973–5991, <https://doi.org/10.5194/acp-19-5973-2019>, 2019.
- 590 Denjean, C.: ACROSS_CNRM_RambForest_MTO-1MIN_L2, AERIS [dataset], <https://doi.org/10.25326/437>, 2023.
- Di Antonio, L., Di Biagio, C., Gratien, A., Hawkins, L. N., Bergé, A., and Riley, S.: ACROSS_LISA_PRG_METEO_1-Min_L2, AERIS [dataset], <https://doi.org/10.25326/573>, 2023.
- 595 Ding, X., Wang, X., Gao, B., Fu, X., He, Q., Zhao, X., Yu, J., and Zheng, M.: Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 117, 2011JD016596, <https://doi.org/10.1029/2011JD016596>, 2012.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.*, 43, 3640–3644, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.035>, 2009.
- 600 Giorio, C., Moyroud, E., Glover, B. J., Skelton, P. C., and Kalberer, M.: Direct Surface Analysis Coupled to High-Resolution Mass Spectrometry Reveals Heterogeneous Composition of the Cuticle of *Hibiscus trionum* Petals, *Anal. Chem.*, 87, 9900–9907, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02498>, 2015.
- Giorio, C., Bortolini, C., Kourtev, I., Tapparo, A., Bogialli, S., and Kalberer, M.: Direct target and non-target analysis of urban aerosol sample extracts using atmospheric pressure photoionisation high-resolution mass spectrometry, *Chemosphere*, 224, 786–795, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.151>, 2019.
- 605 Giorio, C., Doussin, J., D’Anna, B., Mas, S., Filippi, D., Denjean, C., Mallet, M. D., Bourrianne, T., Burnet, F., Cazaunau, M., Chikwililwa, C., Desboeufs, K., Feron, A., Michoud, V., Namwoonde, A., Andreae, M. O., Piketh, S. J., and Formenti, P.: Butene Emissions From Coastal Ecosystems May Contribute to New Particle Formation, *Geophys. Res. Lett.*, 49, e2022GL098770, <https://doi.org/10.1029/2022GL098770>, 2022.
- 610 Gros, V., Sciare, J., and Yu, T.: Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing, *Comptes Rendus Géoscience*, 339, 764–774, <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.08.007>, 2007.



- Haefelin, M., Barthès, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoë, J., Drobinski, P., Dufresne, J.-L., Flamant, C., Grall, M., Hodzic, A., Hourdin, F., Lapouge, F., Lemaître, Y., Mathieu, A., Morille, Y., Naud, C., Noël, V., O'Hirok, W., Pelon, J., Pietras, C., Protat, A., Romand, B., Scialom, G., and Vautard, R.: SIRTa, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research, *Ann. Geophys.*, 23, 253–275, <https://doi.org/10.5194/angeo-23-253-2005>, 2005.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmospheric Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>, 2009.
- Haywood, J.: Atmospheric Aerosols and Their Role in Climate Change, in: *Climate Change*, Elsevier, 449–463, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63524-2.00027-0>, 2016.
- He, Q., Tomaz, S., Li, C., Zhu, M., Meidan, D., Riva, M., Laskin, A., Brown, S. S., George, C., Wang, X., and Rudich, Y.: Optical Properties of Secondary Organic Aerosol Produced by Nitrate Radical Oxidation of Biogenic Volatile Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 55, 2878–2889, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06838>, 2021.
- Hodzic, A., Vautard, R., Chazette, P., Menut, L., and Bessagnet, B.: Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF project, *Atmospheric Chem. Phys.*, 6, 3257–3280, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3257-2006>, 2006.
- Iinuma, Y., Böge, O., Gräfe, R., and Herrmann, H.: Methyl-Nitrocatechols: Atmospheric Tracer Compounds for Biomass Burning Secondary Organic Aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8453–8459, <https://doi.org/10.1021/es102938a>, 2010.
- Ion, A. C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM_{2.5} aerosols from K-pusztá, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, *Atmospheric Chem. Phys.*, 5, 1805–1814, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1805-2005>, 2005.
- IPCC: Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 1st ed., Cambridge University Press, <https://doi.org/10.1017/9781009157896>, 2023.
- Kalberer, M.: AEROSOLS | Aerosol Physics and Chemistry, in: *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Elsevier, 23–31, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382225-3.00049-9>, 2015.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmospheric Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>, 2005.
- Karagulian, F., Belis, C. A., Dora, C. F. C., Prüss-Ustün, A. M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., and Amann, M.: Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level, *Atmos. Environ.*, 120, 475–483, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.087>, 2015.
- Karanasiou, A., Panteliadis, P., Perez, N., Minguillón, M. C., Pandolfi, M., Titos, G., Viana, M., Moreno, T., Querol, X., and Alastuey, A.: Evaluation of the Semi-Continuous OCEC analyzer performance with the EUSAAR2 protocol, *Sci. Total Environ.*, 747, 141266, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141266>, 2020.



- Kim, S., Kramer, R. W., and Hatcher, P. G.: Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram, *Anal. Chem.*, 75, 5336–5344, <https://doi.org/10.1021/ac034415p>, 2003.
- Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., and Jaoui, M.: Secondary Organic Carbon and Aerosol Yields from the Irradiations of Isoprene and α -Pinene in the Presence of NO_x and SO₂, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3807–3812, <https://doi.org/10.1021/es052446r>, 2006.
- Kourtev, I., Copolovici, L., Claeys, M., and Maenhaut, W.: Characterization of Atmospheric Aerosols at a Forested Site in Central Europe, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4665–4671, <https://doi.org/10.1021/es803055w>, 2009.
- Kourtev, I., Fuller, S., Aalto, J., Ruuskanen, T. M., McLeod, M. W., Maenhaut, W., Jones, R., Kulmala, M., and Kalberer, M.: Molecular Composition of Boreal Forest Aerosol from Hyytiälä, Finland, Using Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 4069–4079, <https://doi.org/10.1021/es3051636>, 2013.
- Kourtev, I., O'Connor, I. P., Giorio, C., Fuller, S. J., Kristensen, K., Maenhaut, W., Wenger, J. C., Sodeau, J. R., Glasius, M., and Kalberer, M.: Effects of anthropogenic emissions on the molecular composition of urban organic aerosols: An ultrahigh resolution mass spectrometry study, *Atmos. Environ.*, 89, 525–532, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.051>, 2014.
- Kourtev, I., Doussin, J.-F., Giorio, C., Mahon, B., Wilson, E. M., Maurin, N., Pangu, E., Venables, D. S., Wenger, J. C., and Kalberer, M.: Molecular composition of fresh and aged secondary organic aerosol from a mixture of biogenic volatile compounds: a high-resolution mass spectrometry study, *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 5683–5695, <https://doi.org/10.5194/acp-15-5683-2015>, 2015.
- Kourtev, I., Godoi, R. H. M., Connors, S., Levine, J. G., Archibald, A. T., Godoi, A. F. L., Paralovo, S. L., Barbosa, C. G. G., Souza, R. A. F., Manzi, A. O., Seco, R., Sjöstedt, S., Park, J.-H., Guenther, A., Kim, S., Smith, J., Martin, S. T., and Kalberer, M.: Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia: an ultra-high-resolution mass spectrometry study, *Atmospheric Chem. Phys.*, 16, 11899–11913, <https://doi.org/10.5194/acp-16-11899-2016>, 2016.
- Kristensen, K., Enggrob, K. L., King, S. M., Worton, D. R., Platt, S. M., Mortensen, R., Rosenoern, T., Surratt, J. D., Bilde, M., Goldstein, A. H., and Glasius, M.: Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols, *Atmospheric Chem. Phys.*, 13, 3763–3776, <https://doi.org/10.5194/acp-13-3763-2013>, 2013.
- Kristensen, K., Cui, T., Zhang, H., Gold, A., Glasius, M., and Surratt, J. D.: Dimers in α -pinene secondary organic aerosol: effect of hydroxyl radical, ozone, relative humidity and aerosol acidity, *Atmospheric Chem. Phys.*, 14, 4201–4218, <https://doi.org/10.5194/acp-14-4201-2014>, 2014.
- Lagmiri, S. and Dahech, S.: Weather Types and Their Influence on PM₁₀ and O₃ Urban Concentrations in the Cergy-Pontoise Conurbation, *J. Appl. Meteorol. Climatol.*, 62, 549–561, <https://doi.org/10.1175/JAMC-D-22-0161.1>, 2023.
- Lanzafame, G. M., Srivastava, D., Favez, O., Bandowe, B. A. M., Shahpoury, P., Lammel, G., Bonnaire, N., Alleman, L. Y., Couvidat, F., Bessagnet, B., and Albinet, A.: One-year measurements of secondary organic aerosol (SOA) markers in the Paris region (France): Concentrations, gas/particle partitioning and SOA source apportionment, *Sci. Total Environ.*, 757, 143921, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143921>, 2021.
- Lin, P., Rincon, A. G., Kalberer, M., and Yu, J. Z.: Elemental Composition of HULIS in the Pearl River Delta Region, China: Results Inferred from Positive and Negative Electrospray High Resolution Mass Spectrometric Data, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 7454–7462, <https://doi.org/10.1021/es300285d>, 2012.



- 685 Ma, J., Li, X., Gu, P., Dallmann, T. R., Presto, A. A., and Donahue, N. M.: Estimating ambient particulate organic carbon concentrations and partitioning using thermal optical measurements and the volatility basis set, *Aerosol Sci. Technol.*, 50, 638–651, <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1158778>, 2016.
- Maison, A., Lugon, L., Park, S.-J., Baudic, A., Cantrell, C., Couvidat, F., D’Anna, B., Di Biagio, C., Gratien, A., Gros, V., Kalalian, C., Kammer, J., Michoud, V., Petit, J.-E., Shahin, M., Simon, L., Valari, M., Vigneron, J., Tuzet, A., and Sartelet, K.: Significant impact of urban tree biogenic emissions on air quality estimated by a bottom-up inventory and chemistry transport modeling, *Atmospheric Chem. Phys.*, 24, 6011–6046, <https://doi.org/10.5194/acp-24-6011-2024>, 2024.
- 690 MathWorks Inc: MATLAB version: 9.13.0 (R2022b), 2022.
- McFiggans, G., Mentel, T. F., Wildt, J., Pullinen, I., Kang, S., Kleist, E., Schmitt, S., Springer, M., Tillmann, R., Wu, C., Zhao, D., Hallquist, M., Faxon, C., Le Breton, M., Hallquist, A. M., Simpson, D., Bergström, R., Jenkin, M. E., Ehn, M., Thornton, J. A., Alfarra, M. R., Bannan, T. J., Percival, C. J., Priestley, M., Topping, D., and Kiendler-Scharr, A.: Secondary organic aerosol reduced by mixture of atmospheric vapours, *Nature*, 565, 587–593, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0871-y>, 2019.
- 695 Menut, L., Cholokian, A., Siour, G., Lapere, R., Pennel, R., Mailler, S., and Bessagnet, B.: Impact of Landes forest fires on air quality in France during the 2022 summer, *Atmospheric Chem. Phys.*, 23, 7281–7296, <https://doi.org/10.5194/acp-23-7281-2023>, 2023.
- 700 Michoud, V., Hallemans, E., Chiappini, L., Leoz-Garziandia, E., Colomb, A., Dusanter, S., Fronval, I., Gheusi, F., Jaffrezo, J.-L., Léonardis, T., Locoge, N., Marchand, N., Sauvage, S., Sciare, J., and Doussin, J.-F.: Molecular characterization of gaseous and particulate oxygenated compounds at a remote site in Cape Corsica in the western Mediterranean Basin, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 8067–8088, <https://doi.org/10.5194/acp-21-8067-2021>, 2021.
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., De Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Zavala, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, *Atmospheric Chem. Phys.*, 10, 8697–8760, <https://doi.org/10.5194/acp-10-8697-2010>, 2010.
- 705 Office National des Forêts: Forêt domaniale de Rambouillet, Vivre For., 2023.
- Pereira, D., Gratien, A., Formenti, P., Giorio, C., Chevaillier, S., and Noyalet, G.: ACROSS_LISA_PRG_OC-EC_L2, AERIS [dataset], <https://doi.org/10.25326/682>, 2024a.
- 710 Pereira, D., Gratien, A., Giorio, C., and Formenti, P.: ACROSS_LISA_PRG_Orbitrap_L2, AERIS [dataset], <https://doi.org/10.25326/683>, 2024b.
- Pereira, D., Gratien, A., Formenti, P., Giorio, C., Chevaillier, S., and Noyalet, G.: ACROSS_LISA_RambForest_OC-EC_L2, AERIS [dataset], <https://doi.org/10.25326/681>, 2024c.
- 715 Pereira, D., Gratien, A., Giorio, C., and Formenti, P.: ACROSS_LISA_RambForest_Orbitrap_L2, AERIS [dataset], <https://doi.org/10.25326/684>, 2024d.
- Rattanavaraha, W., Chu, K., Budisulistiorini, S. H., Riva, M., Lin, Y.-H., Edgerton, E. S., Baumann, K., Shaw, S. L., Guo, H., King, L., Weber, R. J., Neff, M. E., Stone, E. A., Offenberg, J. H., Zhang, Z., Gold, A., and Surratt, J. D.: Assessing the impact of anthropogenic pollution on isoprene-derived secondary organic aerosol formation in PM_{2.5}; collected from the Birmingham, Alabama, ground site during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study, *Atmospheric Chem. Phys.*, 16, 4897–4914, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4897-2016>, 2016.
- 720



- Rosenfeld, D., Sherwood, S., Wood, R., and Donner, L.: Climate Effects of Aerosol-Cloud Interactions, *Science*, 343, 379–380, <https://doi.org/10.1126/science.1247490>, 2014.
- 725 Sato, K., Hatakeyama, S., and Imamura, T.: Secondary Organic Aerosol Formation during the Photooxidation of Toluene: NO_x Dependence of Chemical Composition, *J. Phys. Chem. A*, 111, 9796–9808, <https://doi.org/10.1021/jp071419f>, 2007.
- Sciare, J., d'Argouges, O., Zhang, Q. J., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., Beekmann, M., and Sanchez, O.: Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime: contribution of regional versus continental emissions, *Atmospheric Chem. Phys.*, 10, 11987–12004, <https://doi.org/10.5194/acp-10-11987-2010>, 2010.
- 730 Sheehan, P. E. and Bowman, F. M.: Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2129–2135, <https://doi.org/10.1021/es001547g>, 2001.
- Shen, R.-Q., Ding, X., He, Q.-F., Cong, Z.-Y., Yu, Q.-Q., and Wang, X.-M.: Seasonal variation of secondary organic aerosol tracers in Central Tibetan Plateau, *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 8781–8793, <https://doi.org/10.5194/acp-15-8781-2015>, 2015.
- 735 Shrivastava, M., Andreae, M. O., Artaxo, P., Barbosa, H. M. J., Berg, L. K., Brito, J., Ching, J., Easter, R. C., Fan, J., Fast, J. D., Feng, Z., Fuentes, J. D., Glasius, M., Goldstein, A. H., Alves, E. G., Gomes, H., Gu, D., Guenther, A., Jathar, S. H., Kim, S., Liu, Y., Lou, S., Martin, S. T., McNeill, V. F., Medeiros, A., De Sá, S. S., Shilling, J. E., Springston, S. R., Souza, R. A. F., Thornton, J. A., Isaacman-VanWertz, G., Yee, L. D., Ynoue, R., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A., and Zhao, C.: Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest, *Nat. Commun.*, 10, 1046, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08909-4>, 2019.
- 740 Srivastava, D., Favez, O., Bonnaire, N., Lucarelli, F., Haeffelin, M., Perraudin, E., Gros, V., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of organic fractions does matter for aerosol source apportionment. Part 2: Intensive short-term campaign in the Paris area (France), *Sci. Total Environ.*, 634, 267–278, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.296>, 2018.
- 745 Srivastava, D., Favez, O., Petit, J.-E., Zhang, Y., Sofowote, U. M., Hopke, P. K., Bonnaire, N., Perraudin, E., Gros, V., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of organic fractions does matter for aerosol source apportionment. Part 3: Combining off-line and on-line measurements, *Sci. Total Environ.*, 690, 944–955, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.378>, 2019.
- Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N. L., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 517–527, <https://doi.org/10.1021/es062081q>, 2007.
- 750 Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Chan, A. W. H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol, *J. Phys. Chem. A*, 112, 8345–8378, <https://doi.org/10.1021/jp802310p>, 2008.
- 755 Wang, K., Zhang, Y., Huang, R.-J., Cao, J., and Hoffmann, T.: UHPLC-Orbitrap mass spectrometric characterization of organic aerosol from a central European city (Mainz, Germany) and a Chinese megacity (Beijing), *Atmos. Environ.*, 189, 22–29, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.036>, 2018.
- Wang, Z., Ge, Y., Bi, S., Liang, Y., and Shi, Q.: Molecular characterization of organic aerosol in winter from Beijing using UHPLC-Orbitrap MS, *Sci. Total Environ.*, 812, 151507, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151507>, 2022.



- 760 Wozniak, A. S., Bauer, J. E., Sleighter, R. L., Dickhut, R. M., and Hatcher, P. G.: Technical Note: Molecular characterization of aerosol-derived water soluble organic carbon using ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Atmospheric Chem. Phys.*, 8, 5099–5111, <https://doi.org/10.5194/acp-8-5099-2008>, 2008.
- 765 Yan, B., Zheng, M., Hu, Y., Ding, X., Sullivan, A. P., Weber, R. J., Baek, J., Edgerton, E. S., and Russell, A. G.: Roadside, Urban, and Rural Comparison of Primary and Secondary Organic Molecular Markers in Ambient PM_{2.5}, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4287–4293, <https://doi.org/10.1021/es900316g>, 2009.
- Yasmeen, F., Vermeylen, R., Szmigielski, R., Iinuma, Y., Böge, O., Herrmann, H., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Terpenylic acid and related compounds: precursors for dimers in secondary organic aerosol from the ozonolysis of α - and β -pinene, *Atmospheric Chem. Phys.*, 10, 9383–9392, <https://doi.org/10.5194/acp-10-9383-2010>, 2010.
- 770 Yassine, M. M., Harir, M., Dabek-Zlotorzynska, E., and Schmitt-Kopplin, P.: Structural characterization of organic aerosol using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Aromaticity equivalent approach, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 28, 2445–2454, <https://doi.org/10.1002/rcm.7038>, 2014.
- 775 Yee, L. D., Isaacman-VanWertz, G., Wernis, R. A., Kreisberg, N. M., Glasius, M., Riva, M., Surratt, J. D., De Sá, S. S., Martin, S. T., Alexander, M. L., Palm, Brett. B., Hu, W., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Jimenez, J. L., Liu, Y., Misztal, P. K., Artaxo, P., Viegas, J., Manzi, A., De Souza, R. A. F., Edgerton, E. S., Baumann, K., and Goldstein, A. H.: Natural and Anthropogenically Influenced Isoprene Oxidation in Southeastern United States and Central Amazon, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 5980–5991, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00805>, 2020.
- Yoo, H. Y., Kim, K. A., Kim, Y. P., Jung, C. H., Shin, H. J., Moon, K. J., Park, S. M., and Lee, J. Y.: Validation of SOC Estimation Using OC and EC Concentration in PM_{2.5} Measured at Seoul, *Aerosol Air Qual. Res.*, 22, 210388, <https://doi.org/10.4209/aaqr.210388>, 2022.
- 780 Zhang, H., Yee, L. D., Lee, B. H., Curtis, M. P., Worton, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Kleindienst, T. E., Beaver, M. R., Holder, A. L., Lonneman, W. A., Docherty, K. S., Jaoui, M., Pye, H. O. T., Hu, W., Day, D. A., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J. L., Guo, H., Weber, R. J., De Gouw, J., Koss, A. R., Edgerton, E. S., Brune, W., Mohr, C., Lopez-Hilfiker, F. D., Lutz, A., Kreisberg, N. M., Spielman, S. R., Hering, S. V., Wilson, K. R., Thornton, J. A., and Goldstein, A. H.: Monoterpenes are the largest source of summertime organic aerosol in the southeastern United States, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 115, 2038–2043, <https://doi.org/10.1073/pnas.1717513115>, 2018.
- 785 Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 2007GL029979, <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>, 2007.
- 790 Zhang, Q., Hu, W., Ren, H., Yang, J., Deng, J., Wang, D., Sun, Y., Wang, Z., Kawamura, K., and Fu, P.: Diurnal variations in primary and secondary organic aerosols in an eastern China coastal city: The impact of land-sea breezes, *Environ. Pollut.*, 319, 121016, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121016>, 2023.
- 795 Zhang, Q. J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. A. C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S. N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C., and Perrussel, O.: Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the



- 800 volatility-basis-set approach within the CHIMERE model, *Atmospheric Chem. Phys.*, 13, 5767–5790,
<https://doi.org/10.5194/acp-13-5767-2013>, 2013.
- Zherebker, Z., Babcock, O., Pereira, D., D’Aronco, S., Filippi, D., Solda, L., Michoud, V., Gratien, A., Cirtog, M., Cantrell,
C., Formenti, P., and Giorio, C.: Decreasing the uncertainty in the comparison of molecular fingerprints of organic aerosols
with H/D exchange mass spectrometry, *Rev.*, 2024.
- 805 Zhu, C., Kawamura, K., and Fu, P.: Seasonal variations of biogenic secondary organic aerosol tracers in Cape Hedo, Okinawa,
Atmos. Environ., 130, 113–119, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.069>, 2016.
- Zielinski, A. T., Kourtchev, I., Bortolini, C., Fuller, S., Giorio, C., Popoola, O. A. M., Bogialli, S., Tapparo, A., Jones, R., and
Kalberer, M.: A new processing scheme for ultra-high resolution direct infusion mass spectrometry data, *Atmos. Environ.*,
178, 129–139, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.034>, 2018.

Annexe 5 : Analyse non ciblée de composés suspects.

Une liste non-exhaustive de composés suspects est proposée en **Annexe 1**. Elle a été construite suite à un travail bibliographique basé sur les produits d'oxydation des COVB majoritairement recherchés dans des particules collectées lors de campagnes de mesures intensives dans des écosystèmes variés. La plupart des produits recherchés sont issus de l'oxydation des principaux terpènes présents en forêt des Landes, *i.e.* l' α -pinène, le β -pinène, le Δ^3 -carène, le d-limonène, l' α -phellandrène ou encore le β -caryophyllène. Il s'agit principalement d'acides carboxyliques mono- ou polyfonctionnalisés, mais également d'organosulfates, de nitrooxy organosulfates ou encore de dimères. L'ensemble de ces composés a été recherché dans tous les échantillons par LC/QTOF-MS (via leur analyse en mode « full-SCAN »). En raison de l'absence d'étalons ou de leur indisponibilité commerciale, les composés présentés dans cette partie n'ont pas été quantifiés, et la plupart d'entre eux ne seront donc pas identifiés avec certitude.

Une série de chromatogrammes proposée dans la **Figure A5-1** présente quelques exemples d'ions recherchés et extraits lors de l'analyse d'un échantillon collecté en forêt des Landes et représentatif d'une période de forte oxydation. Ceux-ci ont été sélectionnés sur la base de la liste de composés suspects présentés dans l'**Annexe 1**.

Figure A5-1 : Chromatogrammes extraits des ions moléculaires des composés suspects aux m/z 185, 197, 199, 249, 267, 294, 296, 326, 342 et 357.

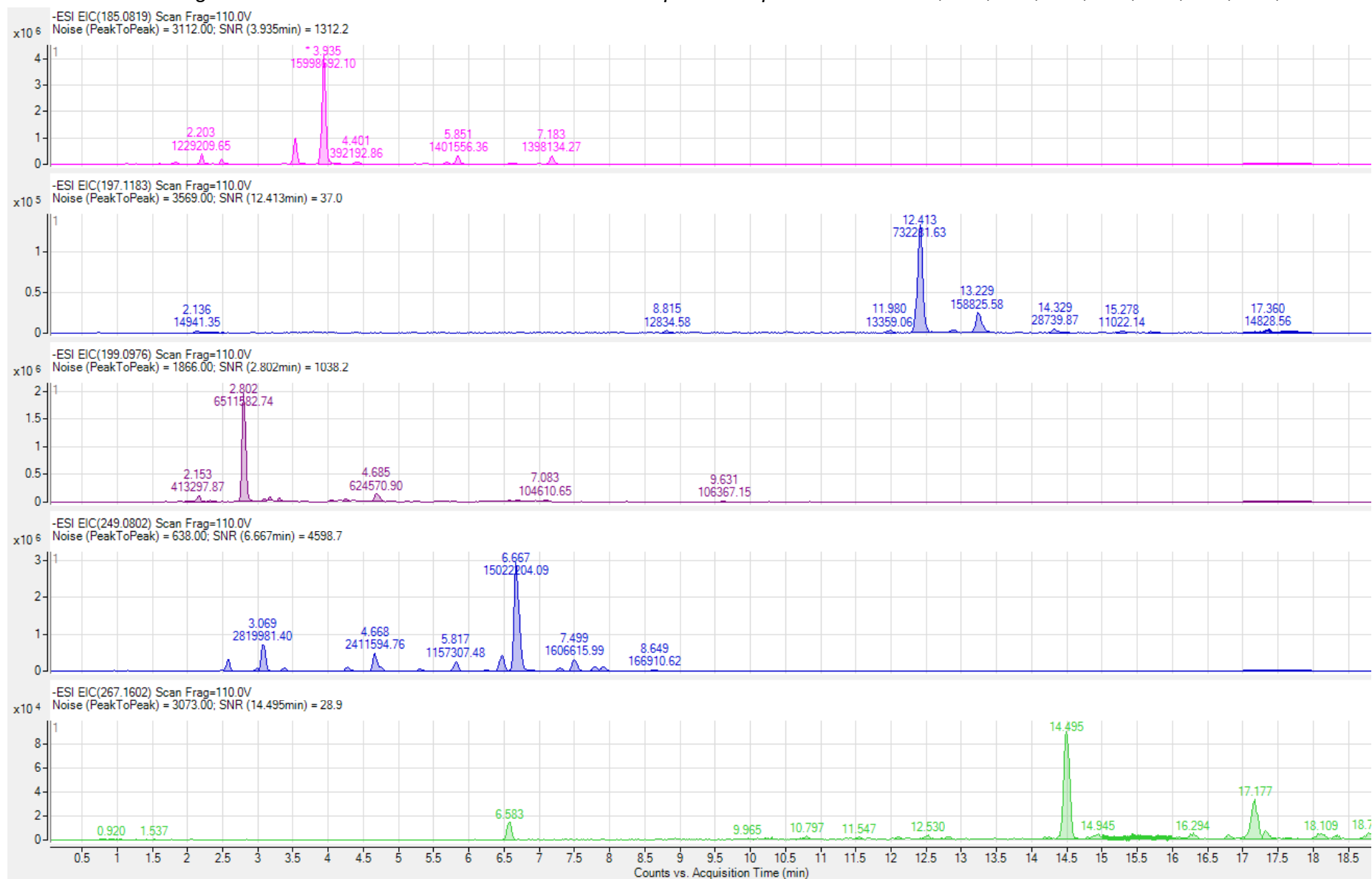


Figure A5-1 : Suite.



La **Figure A5-2** présente plus en détails le chromatogramme extrait de l'ion m/z 185,0819. Ici, 5 pics majoritaires, dont les aires sont supérieures à 1 million (u.a), peuvent être facilement identifiés aux temps de rétention suivants : 2,2 min / 3,5 min / 3,9 min / 5,8 min et 7,2 min. Grâce aux étalons disponibles au laboratoire, nous avons parfaitement pu identifier et quantifier le composé - l'acide pinique - sorti à 3,9 min. Cependant, les autres pics correspondant à des isomères de l'acide pinique n'ont pu être formellement identifiés. Comme indiqué dans la **Figure A5-1**, il pourrait par exemple s'agir des acides *cis*-3-carique, limonique ou cétolimonique, homoterpénylique ou bien encore de produits d'oxydation de l' α -phellandrène. En effet, pour une masse donnée, il est souvent possible de détecter un grand nombre d'isomères dans les échantillons collectés sur le site de Salles-Bilos. Ces résultats illustrent que les techniques de séparation par chromatographie sont indispensables car très complémentaires de la spectrométrie de masse en ligne pour la séparation des isomères, d'autant plus qu'ils peuvent ensuite présenter des réactivités différentes selon leur structure moléculaire, modifiant ainsi les mécanismes chimiques détaillant les étapes de formation et de vieillissement de l'aérosol organique secondaire.

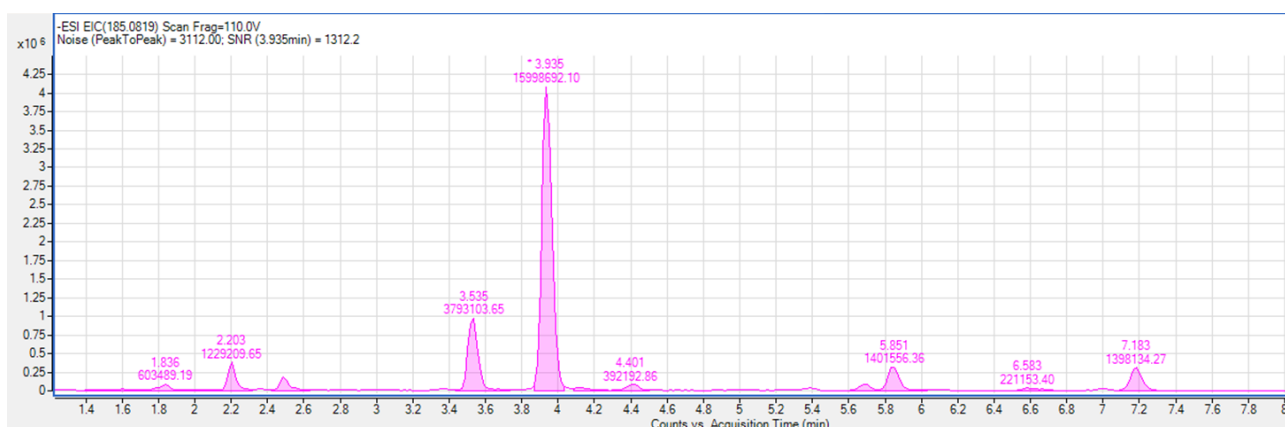


Figure A5-2 : Chromatogramme extrait de l'ion m/z 185,0819, obtenu suite à l'analyse d'un échantillon caractéristique des $PM_{2,5}$ collectées dans la forêt des Landes sur le site de Salles-Bilos.

Ce travail met aussi en lumière la nécessité d'utiliser des composés étalons pour identifier et quantifier les différents composés présents dans les échantillons. Par exemple, une solution étalon d'acide β -nocaryophyllonique (m/z 253, produit d'oxydation du β -caryophyllène) acquise récemment au laboratoire, a permis d'identifier *a posteriori* ce composé dans des échantillons déjà extraits et analysés (**Figure A5-3**). Bien que les conditions analytiques n'aient pas été optimisées pour cette molécule et que le composé

n'ait pas été correctement séparé dans la colonne chromatographique lors de l'analyse de cet échantillon, l'injection de l'étalon en amont a permis d'attribuer ce composé au temps de rétention de 14,3 min. Des analyses supplémentaires seront réalisées afin de pouvoir quantifier l'acide β -nocaryophyllonique dans tous les échantillons.

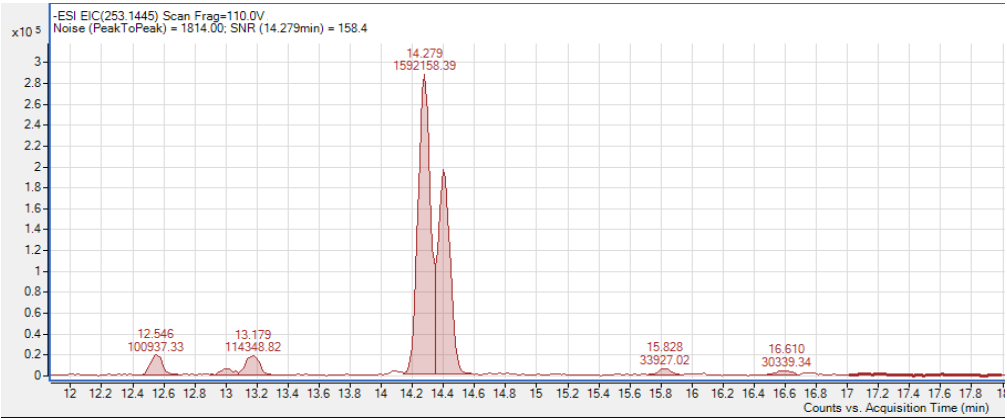
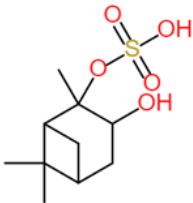
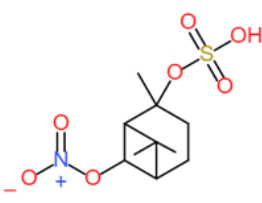
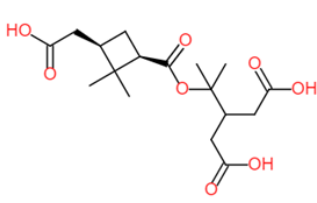


Figure A5-3 : Chromatogramme extrait de l'ion m/z 253,1445, obtenu suite à l'analyse d'un échantillon caractéristique des $PM_{2,5}$ collectées dans la forêt des Landes.

Le **Tableau A5-1** présente les structures de 3 composés dits « suspects », dont les ions moléculaires $[M-H]^-$ formés dans la source ESI en mode négatif sont détectés respectivement à m/z 249, 294 et 357. Ces 3 composés sont respectivement un organosulfate (m/z 249,0802), un nitrooxy organosulfate (m/z 294,0653) et le pinyldiaterpényle ester (m/z 357,1555) qui est un dimère. Pour chacun des 3 chromatogrammes extraits, les pics les plus abondants (lorsqu'ils n'étaient pas uniques) ont été attribués à ces 3 composés. Notons qu'il a été vérifié que l'ion moléculaire était bien l'ion majoritaire de plus haute masse dans le spectre afin d'éviter de travailler sur un fragment.

Tableau A5-1 : Structures chimiques et masses exactes des ions de 3 composés suspects recherchés dans des échantillons caractéristiques, collectés lors de campagnes de mesure intensives en forêt des Landes.

Organosulfate m/z 249,0802	Nitrooxy organosulfate m/z 294,0653	Pinyldiaterpényle ester m/z 357,1555
		

Les deux premiers composés suspects présentés dans la **Figure A5-4** sont issus de l'oxydation de l' α - et du β -pinène. Ils présentent un profil journalier avec des maxima diurnes semblable à celui qui a pu être identifié pour le MBTCA. Contrairement aux 5 traceurs quantifiés, leur abondance est différente de la répartition initiale entre les périodes de faible et forte oxydations. Ceci est particulièrement marqué pour le nitrooxy organosulfate à m/z 294. En effet, sur la fin de la campagne, entre le 15 et le 23 juillet 2018, l'aire du composé était plutôt en accord avec les abondances relevées au cours de la période de forte oxydation. Cette observation témoigne d'un degré d'oxydation et de vieillissement très avancé de ce type de composé lourd et oxygéné, par rapport à des traceurs qui ne comportent que des groupements carboxyles.

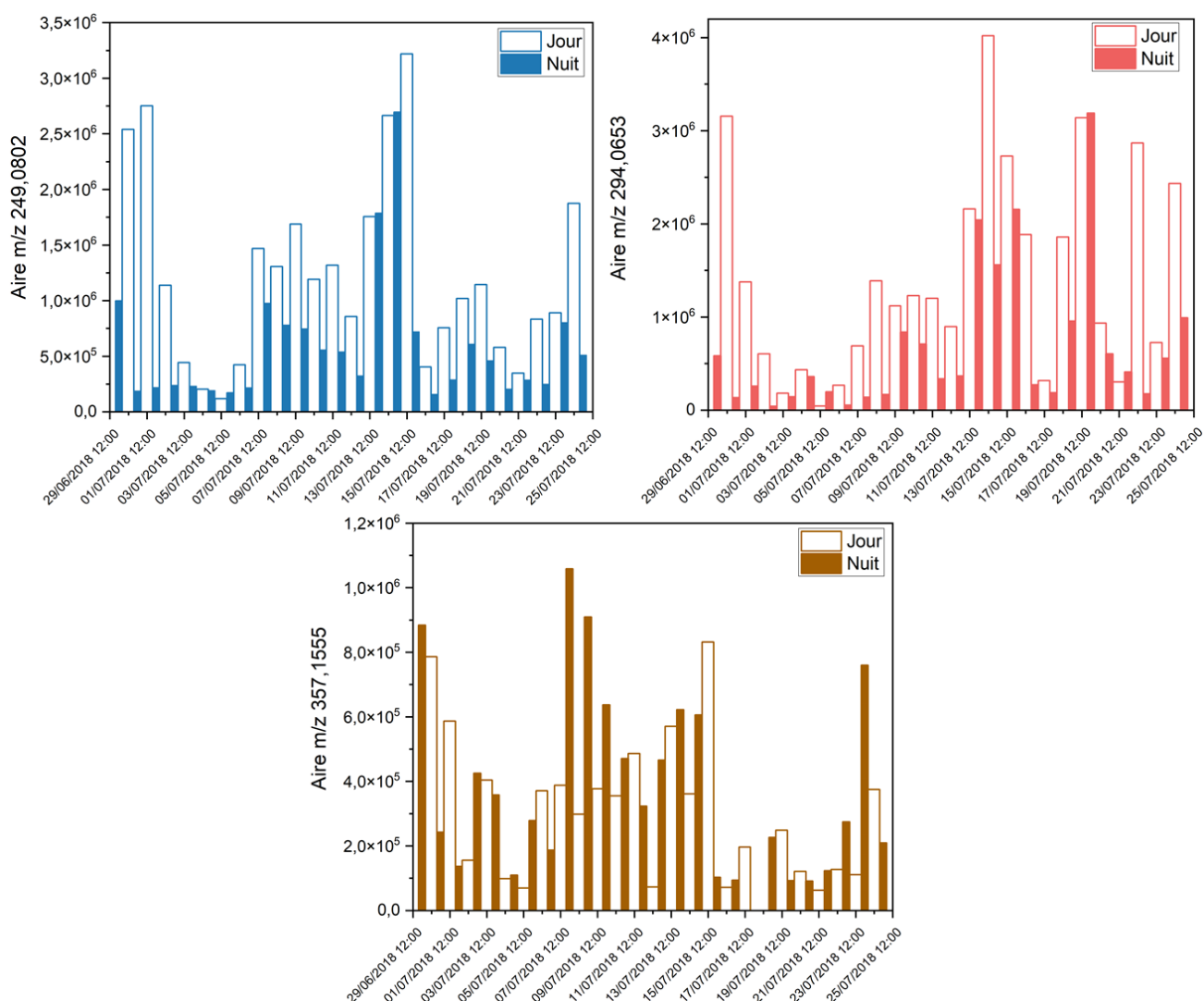


Figure A5-4 : Variations diurnes et nocturnes des aires des ions m/z 249,0802 (en haut à gauche), m/z 294,0653 (en haut à droite) et m/z 357,1555 (en bas) au cours de la campagne CERVOLAND.

Le pinyl-diaterpényle ester est un dimère généré au cours de l'ozonolyse de l' α -pinène (**Kristensen et al., 2013**). Il présente ici un profil journalier avec des maxima nocturnes plutôt similaire aux produits d'oxydation de première génération, comme les acides pinonique et pinique. Ceci pourrait confirmer que sa production est très rapide et quasi simultanée avec ses précurseurs, comme cela a été montré par **Kristensen et al. (2013)**. L'évolution de l'abondance de ce composé est bien corrélée avec celles des traceurs décrits précédemment et qui sont maximales lors des périodes de forte oxydation.

Les résultats présentés dans cette partie démontrent, si c'est encore utile, la nécessité de disposer du plus grand nombre de composés étalons possible afin de pouvoir confirmer la présence de produits d'oxydation de COV d'origine biogénique et idéalement de les quantifier. La complexité de la composition chimique des aérosols rend crucial le besoin de disposer des molécules « pures ». Finalement, le très grand nombre de molécules détectées dans les échantillons, correspondant possiblement à celles de la liste des composés suspects dressée en **Annexe 1** mais aussi potentiellement à d'autres composés d'intérêt, mérite de faire l'objet d'un travail approfondi dans le futur, en vue d'exploiter et d'accéder à une description plus complète de la composition chimique de l'AOS formé dans les écosystèmes forestiers et de son évolution temporelle selon les conditions environnementales.

Annexe 6 : Publications, communications et enseignements.

Publications

- Di Antonio, L., Di Biagio, C., Formenti, P., Gratien, A., Michoud, V., Cantrell, C., Bauville, A., Bergé, A., Cazaunau, M., Chevaillier, S., Cirtog, M., Coll, P., D'Anna, B., de Brito, J. F., De Haan, D. O., Dignum, J. R., Deshmukh, S., Favez, O., Flaud, P.-M., Gaimoz, C., Hawkins, L. N., Kammer, J., Language, B., Maisonneuve, F., Močnik, G., Perraudin, E., Petit, J.-E., Acharja, P., Poulain, L., **Pouyes, P.**, Pronovost, E. D., Riffault, V., Roundtree, K. I., Shahin, M., Siour, G., Villenave, E., Zapf, P., Foret, G., Doussin, J.-F., and Beekmann, M.: Aerosol spectral optical properties in the Paris urban area, and its peri-urban and forested surroundings during summer 2022 from ACROSS surface observations, EGUsphere [preprint], <https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-2299>, 2024.
- Pereira, D. L., Giorio, C., Gratien, A., Zhrebker, A., Noyalet, G., Chevaillier, S., Alage, S., Almarj, E., Bergé, A., Bertin, T., Cazaunau, M., Coll, P., Di Antonio, L., Harb, S., Heuser, J., Gaimoz, C., Guillemant, O., Language, B., Lauret, O., Macias, C., Maisonneuve, F., Picquet-Varrault, B., Torres, R., Triquet, S., Zapf, P., Hawkins, L., Pronovost, D., Riley, S., Flaud, P.-M., Perraudin, E., **Pouyes, P.**, Villenave, E., Albinet, A., Favez, O., Aujay-Plouzeau, R., Michoud, V., Cantrell, C., Cirtog, M., Di Biagio, C., Doussin, J.-F., and Formenti, P.: Molecular characterization of organic aerosols in urban and forested areas of Paris using high resolution mass spectrometry, EGUsphere [preprint], <https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-3015>, 2024.
- **Pouyes, P.**, Lorin, J., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E.: Atmospheric stability of six particulate biogenic secondary organic aerosol markers towards photolysis, hydroxyl radicals and ozone. Soumis à *Environmental Science & Technology*.
- **Pouyes, P.**, Perraudin, E., Flaud, P.-M., Albinet, A., Bergé, A., Besson-Magdelain, P., Bertin, T., Bonnaire, N., Bsaiibes, S., Cirtog, M., Doussin, J.-F., Giorio, C., Gratien, A., V. Gros, Jaffrezo, J.-L., Lanzafame, G., Marchand, N., Michoud, V., Mirande, C., Monod, A., Temime-Roussel, B., Truong, F., Sahi, D., Villenave, E. Secondary organic aerosol (SOA) formation, processes and aging during the Landex Episode 1 field campaign. Part 1: characterization of the fine and ultrafine particle fractions below and above a maritime pine forest canopy. En preparation.
- **Pouyes, P.**, Perraudin, E., Flaud, P.-M., Albinet, A., Bergé, A., Besson-Magdelain, P., Bertin, T., Bonnaire, N., Bsaiibes, S., Cirtog, M., Doussin, J.-F., Giorio, C., Gratien, A., V. Gros, Jaffrezo, J.-L., Lanzafame, G., Marchand, N., Michoud, V., Mirande, C., Monod, A., Temime-Roussel, B., Truong, F., Sahi, D., Villenave, E. Secondary organic aerosol (SOA) formation, processes and aging during the Landex Episode 1 field campaign. Part 2: molecular characterization of biogenic and anthropogenic organic aerosol tracers. En preparation.

Communications orales

- **Pouyes, P.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E. 2024. Limits of the molecular tracer approach in the understanding of SOA formation and fate processes. MUOAA 2024 (Molecular-Level Understanding of Atmospheric Aerosols), Cargèse, France.
- **Pouyes, P.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E. 2023. Field chemical characterization and laboratory heterogeneous reactivity of markers of biogenic secondary organic aerosol formation and fate. Séminaire Thorsten Hoffmann Group – University of Mainz, Mayence, Allemagne.
- **Pouyes, P.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E. 2023. Field chemical characterization and laboratory heterogeneous reactivity of markers of biogenic secondary organic aerosol formation and fate. Goldschmidt Conference 2023, Lyon, France.
- **Pouyes, P.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E. 2023. Limites de l'approche « traceur » face aux processus hétérogènes de l'aérosol atmosphérique. Journées scientifiques d'EPOC, Talence, France.

Communications par affiche

- **Karbach, N.**, **Pouyes, P.**, Perraudin, E., Villenave, E., Vogel, A., Hoffmann, T. 2024. Uventure: Development of a non-targeted LC-UHRMS approach for organic aerosol analysis: first application to urban and biogenically influenced air masses. EGU 2024 (European Geosciences Union), Vienne, Autriche.
- **Pouyes, P.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E. 2023. Field chemical characterization and laboratory heterogeneous reactivity of markers of biogenic secondary organic aerosol (BSOA) formation and fate. ECR 2023 - iCACGP-IGAC (Early Career Scientific), online.
- **Pouyes, P.**, Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E. 2023. Field chemical characterization and laboratory heterogeneous reactivity of markers of biogenic secondary organic aerosol formation and fate. Journée de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Talence, France.

Enseignements et encadrements

- Co-superviseur de stage : Judith Lorin (M2 Ecotoxicologie et Chimie de l'environnement). Etude de la stabilité atmosphérique de marqueurs moléculaires.
- Enseignement en Master 1 : Fondements en chimie pour les biologistes (15h)
- Enseignement en Master 1 : Travaux pratiques en chimie atmosphérique (4h)
- Enseignement en Licence 3 : Chimie environnementale (8h30)
- Enseignement en Licence 3 : Gestion de projet en chimie de l'environnement (4h)
- Enseignement en Licence 3 : Communication scientifique (4h)

Bibliographie des Annexes

- Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., Sidebottom, H., 2012. Studies of the Gas Phase Reactions of Linalool, 6-Methyl-5-hepten-2-ol and 3-Methyl-1-penten-3-ol with O₃ and OH Radicals. *J. Phys. Chem. A* 116, 6113–6126. <https://doi.org/10.1021/jp211355d>
- Breitenlechner, M., Fischer, L., Hainer, M., Heinritzi, M., Curtius, J., Hansel, A., 2017. PTR3: An Instrument for Studying the Lifecycle of Reactive Organic Carbon in the Atmosphere. *Anal. Chem.* 89, 5824–5831. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b05110>
- Cazaunau, M., 2009. Oxydation atmosphérique hétérogène de HAP et de PBDE : cinétique, produits et génotoxicité (Thèse de doctorat). Université Bordeaux 1.
- Claeys, M., Iinuma, Y., Szmigielski, R., Surratt, J.D., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Böge, O., Sierau, B., Gómez-González, Y., Vermeylen, R., Van Der Veken, P., Shahgholi, M., Chan, A.W.H., Herrmann, H., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., 2009. Terpenylic Acid and Related Compounds from the Oxidation of α -Pinene: Implications for New Particle Formation and Growth above Forests. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6976–6982. <https://doi.org/10.1021/es9007596>
- Claflin, M.S., Ziemann, P.J., 2018. Identification and Quantitation of Aerosol Products of the Reaction of β -Pinene with NO₃ Radicals and Implications for Gas- and Particle-Phase Reaction Mechanisms. *J. Phys. Chem. A* 122, 3640–3652. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00692>
- Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Wang, W., Claeys, M., 2005. Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOX/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment* 39, 5281–5289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.031>
- Estève, W., 2002. Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : développements analytique, cinétique et mécanistique (Thèse de doctorat). Université Bordeaux 1.
- Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N.R., Hjorth, J., Kotzias, D., Larsen, B.R., 2000. Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1001–1010. <https://doi.org/10.1021/es990445r>
- Gray Bé, A., Upshur, M.A., Liu, P., Martin, S.T., Geiger, F.M., Thomson, R.J., 2017. Cloud Activation Potentials for Atmospheric α -Pinene and β -Caryophyllene Ozonolysis Products. *ACS Cent. Sci.* 3, 715–725. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00112>
- Ion, A.C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., Claeys, M., 2005. Polar organic compounds in rural PM_{2.5} aerosols from K-pusztá, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1805–1814. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1805-2005>
- Jaoui, M., Leungsakul, S., Kamens, R.M., 2003. Gas and Particle Products Distribution from the Reaction of β -Caryophyllene with Ozone.
- Jaoui, M., Corse, E., Kleindienst, T.E., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Edney, E.O., 2006. Analysis of Secondary Organic Aerosol Compounds from the Photooxidation of d-Limonene in the Presence of NOX and their Detection in Ambient PM_{2.5}. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3819–3828. <https://doi.org/10.1021/es052566z>

- Jaoui, M., Lewandowski, M., Kleindienst, T.E., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007. β -caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for β -caryophyllene secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 34, 2006GL028827. <https://doi.org/10.1029/2006GL028827>
- Kahnt, A., Iinuma, Y., Blockhuys, F., Mutzel, A., Vermeylen, R., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Böge, O., Herrmann, H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2014. 2-Hydroxyterpenylic Acid: An Oxygenated Marker Compound for α -Pinene Secondary Organic Aerosol in Ambient Fine Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4901–4908. <https://doi.org/10.1021/es500377d>
- Kołodziejczyk, A., Pyrcz, P., Pobudkowska, A., Błaziak, K., Szmigielski, R., 2019. Physicochemical Properties of Pinic, Pinonic, Norpinic, and Norpinonic Acids as Relevant α -Pinene Oxidation Products. *J. Phys. Chem. B* 123, 8261–8267. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05211>
- Kristensen, K., Glasius, M., 2011. Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring. *Atmospheric Environment* 45, 4546–4556. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.063>
- Kristensen, K., Enggrob, K.L., King, S.M., Worton, D.R., Platt, S.M., Mortensen, R., Rosenoern, T., Surratt, J.D., Bilde, M., Goldstein, A.H., Glasius, M., 2013. Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 3763–3776. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3763-2013>
- Larsen, B.R., Bella, D.D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N.R., Hjorth, J., 2001. Gas-Phase OH Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products.
- Lewandowski, M., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007. Composition of PM_{2.5} during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina. *Atmospheric Environment* 41, 4073–4083. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.012>
- Mackenzie-Rae, F.A., Wallis, H.J., Rickard, A.R., Pereira, K.L., Saunders, S.M., Wang, X., Hamilton, J.F., 2018. Ozonolysis of α -phellandrene – Part 2: Compositional analysis of secondary organic aerosol highlights the role of stabilised Criegee intermediates. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 4673–4693. <https://doi.org/10.5194/acp-18-4673-2018>
- Mayinger, F., Feldmann, O. (Eds.), 2001. Optical Measurements: Techniques and Applications, Heat and Mass Transfer. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56443-7>
- Müller, L., Reinnig, M.-C., Warnke, J., Hoffmann, T., 2008. Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/ α -pinene ozonolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1423–1433. <https://doi.org/10.5194/acp-8-1423-2008>
- Müller, M., Eichler, P., D'Anna, B., Tan, W., Wisthaler, A., 2017. Direct Sampling and Analysis of Atmospheric Particulate Organic Matter by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 89, 10889–10897. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02582>
- Northcross, A.L., Jang, M., 2007. Heterogeneous SOA yield from ozonolysis of monoterpenes in the presence of inorganic acid. *Atmospheric Environment* 41, 1483–1493. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.009>
- Rio, C., 2009. Etude des mécanismes d'oxydation des composés terpéniques par le radical OH (Thèse de doctorat). Université Bordeaux 1.

- Salvador, C.M., Chou, C.C.-K., Ho, T.-T., Tsai, C.-Y., Tsao, T.-M., Tsai, M.-J., Su, T.-C., 2020. Contribution of Terpenes to Ozone Formation and Secondary Organic Aerosols in a Subtropical Forest Impacted by Urban Pollution. *Atmosphere* 11, 1232. <https://doi.org/10.3390/atmos11111232>
- Salvador, C.M., Ho, T.-T., Chou, C.C.-K., Chen, M.-J., Huang, W.-R., Huang, S.-H., 2016. Characterization of the organic matter in submicron urban aerosols using a Thermo-Desorption Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer (TD-PTR-TOF-MS). *Atmospheric Environment* 140, 565–575. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.029>
- Sidheswaran, M.A., Tavlarides, L.L., 2008. Gas and Particle Phase Chemistry of Linalool Ozone Reactions and Analysis of Resulting Reactive Oxygen Species.
- Stevens, P.S., Mather, J.H., Brune, W.H., 1994. Measurement of tropospheric OH and HO₂ by laser-induced fluorescence at low pressure. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99, 3543–3557. <https://doi.org/10.1029/93JD03342>
- Surratt, J.D., Gómez-González, Y., Chan, A.W.H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2008. Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. *J. Phys. Chem. A* 112, 8345–8378. <https://doi.org/10.1021/jp802310p>
- Van Eijck, A., Opatz, T., Taraborrelli, D., Sander, R., Hoffmann, T., 2013. New tracer compounds for secondary organic aerosol formation from β -caryophyllene oxidation. *Atmospheric Environment* 80, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.060>
- Yasmeen, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Gómez-González, Y., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Seinfeld, J.H., Maenhaut, W., Claeys, M., 2011. Mass spectrometric characterization of isomeric terpenoic acids from the oxidation of α -pinene, β -pinene, d-limonene, and Δ^3 -carene in fine forest aerosol. *Journal of Mass Spectrometry* 46, 425–442. <https://doi.org/10.1002/jms.1911>
- Yasmeen, F., Vermeylen, R., Maurin, N., Perraudin, E., Doussin, J.-F., Claeys, M., 2012. Characterisation of tracers for aging of α -pinene secondary organic aerosol using liquid chromatography/negative ion electrospray ionisation mass spectrometry. *Environ. Chem.* 9, 236. <https://doi.org/10.1071/EN11148>
- Yu, J., Iii, D.R.C., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999. Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products.

Etude de l'aérosol organique secondaire d'origine biogénique : caractérisation de marqueurs moléculaires et étude de leur réactivité hétérogène d'intérêt atmosphérique

Résumé : Parmi les principaux enjeux environnementaux, la problématique des aérosols atmosphériques secondaires, dont on ne peut réguler les émissions, fait l'objet de toutes les attentions depuis plusieurs années de par leurs impacts sur le changement climatique et la qualité de l'air. Ce travail a eu pour objectif d'étudier les principaux traceurs d'aérosols organiques secondaires (AOS) issus de l'oxydation de terpènes émis par la végétation. Deux aspects complémentaires ont été étudiés expérimentalement sur le terrain et en laboratoire. Un premier a consisté en la caractérisation chimique à l'échelle moléculaire de particules collectées au cours de campagnes de mesures intensives coordonnées en forêt des Landes et en forêt de Rambouillet par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol, dans le but de mieux comprendre les interactions biosphère-atmosphère. Le deuxième volet s'est intéressé aux marqueurs atmosphériques en phase particulaire et plus spécifiquement aux limites de leur utilisation comme traceurs de sources et de processus atmosphériques de l'aérosol, en lien avec l'importance des processus (photo-) chimiques hétérogènes, très peu documentés jusqu'ici. Ainsi, la réactivité à l'interface gaz-particule de 6 traceurs (*i.e.* les acides térébique, terpénylique, pinonique, pinique, β -caryophyllinique et le MBTCA) issus de l'oxydation de l' α - et du β -pinène ainsi que du β -caryophyllène, a été investiguée avec les radicaux hydroxyles, l'ozone ou encore par photodégradation, avec l'objectif de déterminer les temps de vie atmosphériques de ces différents composés.

Mots clés : traceurs, réactivité hétérogène, temps de vie, qualité de l'air, aérosols, sources.

Study of biogenic secondary organic aerosols: characterization of molecular markers and their heterogeneous reactivity of atmospheric interest

Abstract: Among the main environmental issues, secondary atmospheric aerosols, whose emissions cannot be regulated, have been the focus of much attention for several years because of their impact on both climate change and air quality. The aim of this work was to study the main tracers of secondary organic aerosols (SOA) produced by the oxidation of terpenes emitted by vegetation. Two complementary aspects were studied experimentally both on the field and in laboratory. The first one focused on the chemical characterisation at the molecular scale of atmospheric particles collected during intensive field campaigns in the Landes and Rambouillet forests, using liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry, to better understand biosphere-atmosphere interactions. The second part dealt with atmospheric markers in the particulate phase, and more specifically with the limitations of their use as tracers of aerosol sources as well as formation and fate processes, related to heterogeneous (photo-)chemical degradation, which has been very poorly documented to date. Thus, the reactivity at the gas-particle interface of 6 tracers (*i.e.* terebic, terpenylic, pinonic, pinic, β -caryophyllinic acids and MBTCA) generated from the oxidation of α - and β -pinene as well as β -caryophyllene, was investigated with hydroxyl radicals, ozone or by photodegradation, to determine their atmospheric lifetimes.

Keywords: tracers, heterogeneous reactivity, lifetime, air quality, aerosols, sources.

Unité de recherche

EPOC, UMR 5805 CNRS, Allée Geoffroy Saint-Hilaire, CS 50023, 33615 Pessac Cedex
366